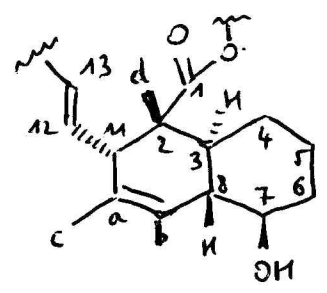
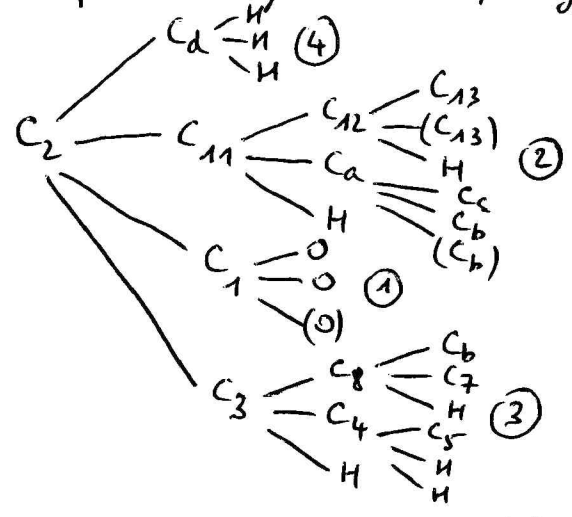


Q1)

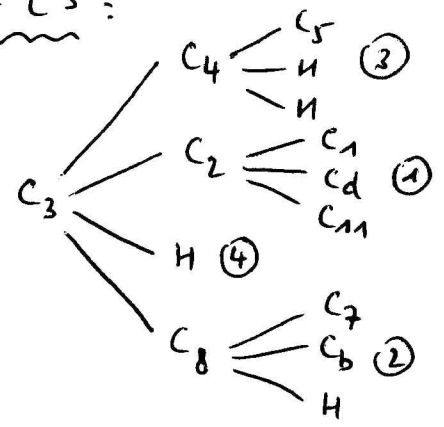


* D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog:



Conclusion : pour C2 : $C_1 > C_{11} > C_3 > C_d \Rightarrow$ **C2 est (R)**
 (avec C_d situé en arrière)

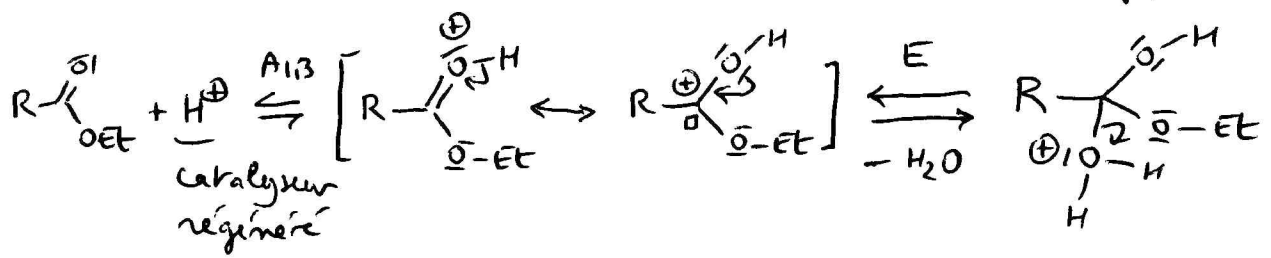
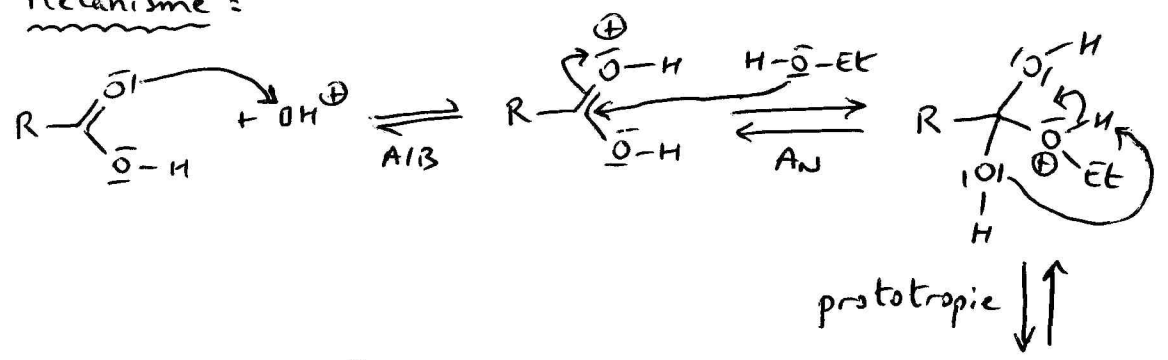
* pour C3 :



$C_2 > C_8 > C_4 > H$
 (avec H situé en arrière)

\Rightarrow **C3 est (S)**

Q2) Mécanisme :



Q3) * Equatim bilan : ⑥ + 2 EtOH ⇌ diester ⑦ + 2 H₂O

* $n_{⑥} = \frac{m_{⑥}}{M_{⑥}} = \frac{6,7}{134} = 0,050 \text{ mol}$

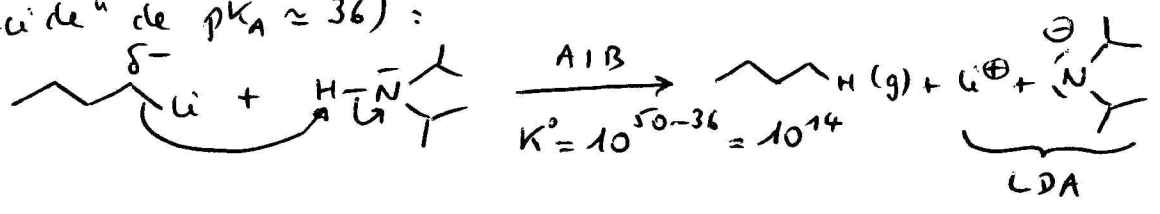
$m_{\text{EtOH}} = \frac{m_{\text{EtOH}}}{M_{\text{EtOH}}} = \frac{\rho_{\text{EtOH}} V_{\text{EtOH}}}{M_{\text{EtOH}}} = \frac{0,8 \times 300}{46} = 5,2 \text{ mol}$

$n_{⑥} < \frac{m_{\text{EtOH}}}{2} \Rightarrow$ ⑥ est réactif limitant

* d'où : $\text{rdt} = \frac{n_{⑦} \text{ obtenu}}{n_{⑦} \text{ théorique}} = \frac{m_{⑦} / M_{⑦}}{n_{⑥} \text{ initial}} = \frac{8,6 / 190}{0,05} = 0,90$
 \Rightarrow rdt = 90%

* bon rendement pour 1 double estérification de Fischer (66% pour une monoestérification si on part de proportions équimolaires) : l'excès d'éthanol a permis de déplacer l'équilibre dans le sens direct pour améliorer le rendement.

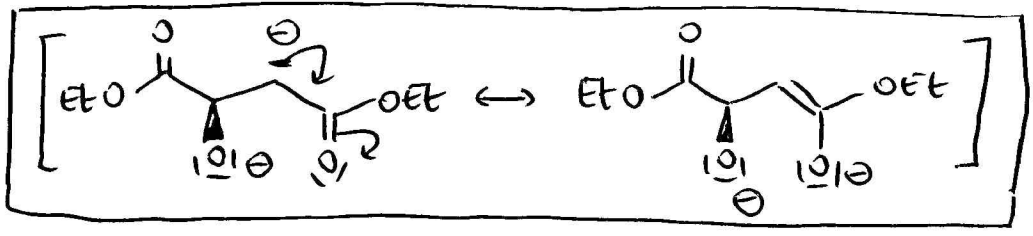
Q4) * On prépare LDA par réaction acido-basique totale entre le butyllithium (base de $pK_A \approx 50$) et la diisopropylamine ("acide" de $pK_A \approx 36$) :



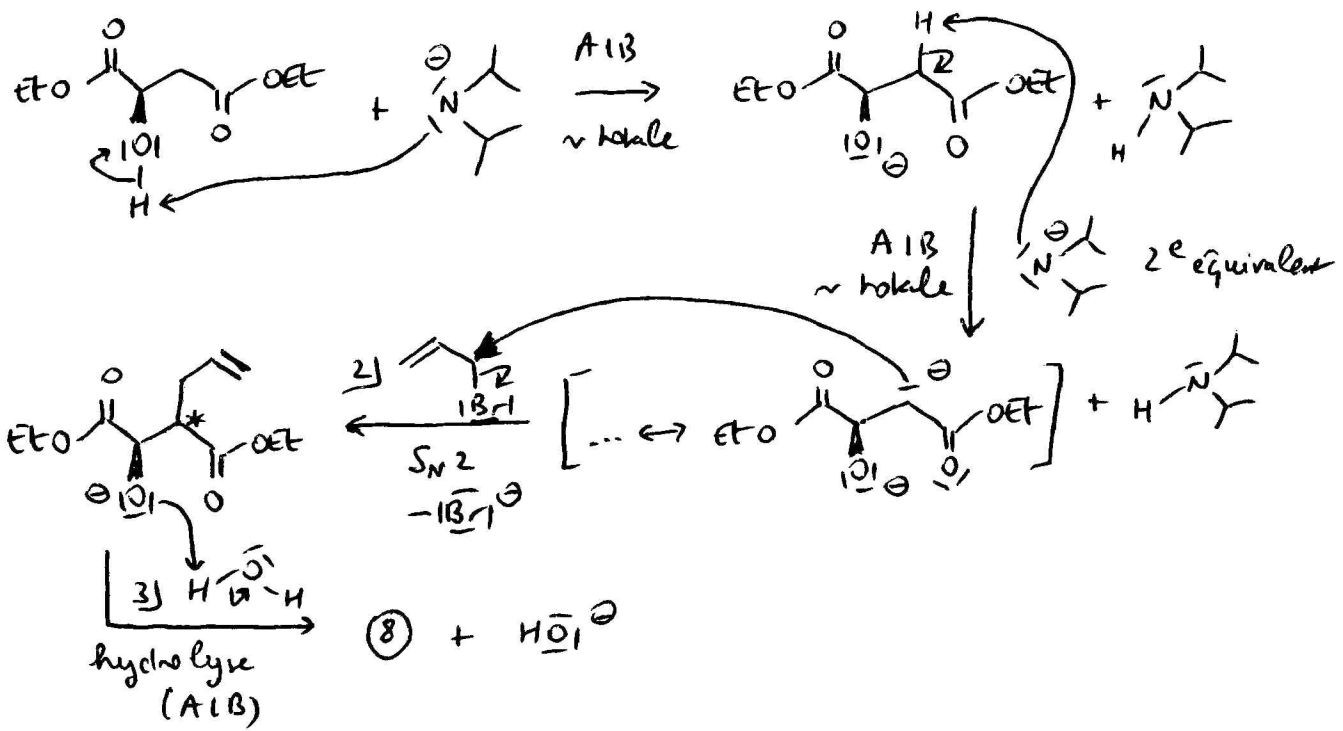
* nButLi est excellent nucléophile également et aurait risque de réaliser une A_N+E sur les fonctions ester, ce que l'on veut éviter.

Q5) * La base forte LDA réagit d'abord avec le H acide de la fonction alcool, puis le 2^e équivalent de LDA réagit avec le H en α de C=O de l'ester (⊖ acide que l'alcool).

* On obtient alors le dianion :



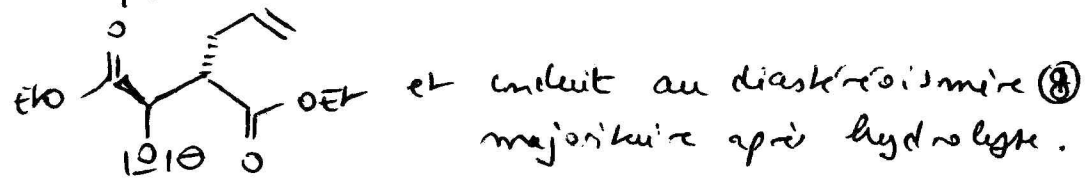
Q6) Mécanisme :



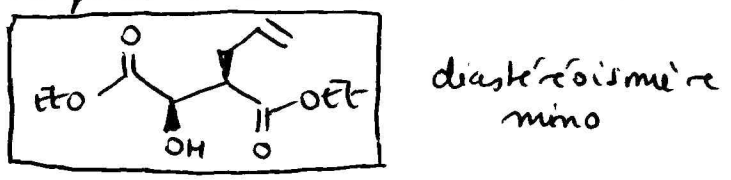
Q7) * L'étape de S_N2 conduit à la formation du 2^e carbone asymétrique de (8) et fait intervenir l'énolate chélaté par Li⁺ :



⇒ la face arrière du plan de l'énolate est moins encombrée ⇒ C=CCBr réagit sur la face arrière, ce qui donne :



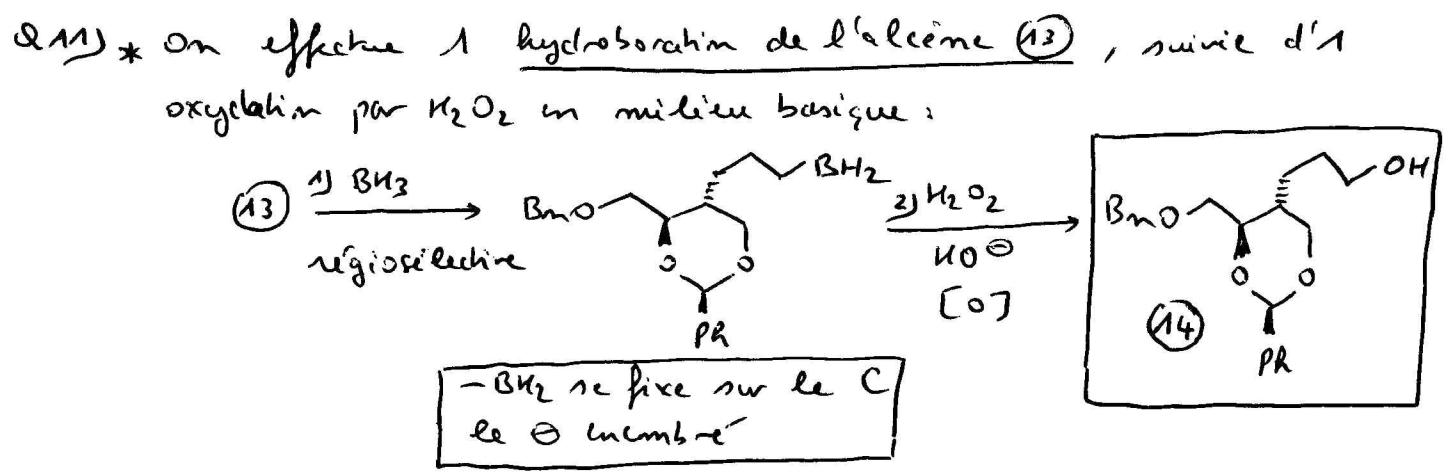
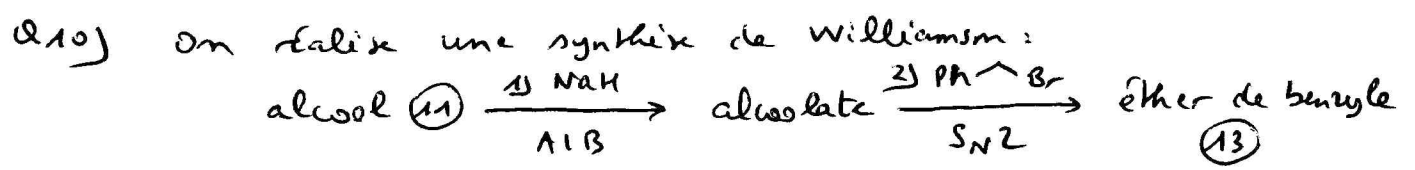
* Le diastéréoisomère minoritaire correspond à la réaction de la face avant de l'énolate :



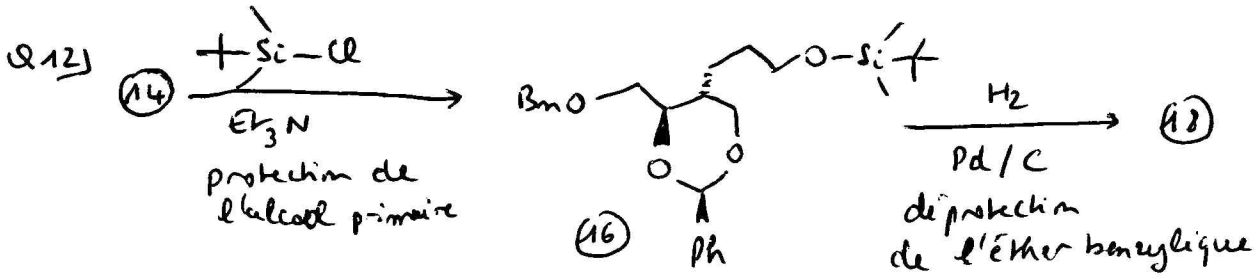
Q8) La réduction des esters en alcool primaire peut être réalisée par LiAlH₄ (réactif (9)) dans Et₂O, suivie d'une hydrolyse.

Q9)

δ (ppm)	attribution + intégration	multipléité + justifications complémentaires
7,15-7,55	5H aromatique (Ph)	manif car H pas équivalents entre eux
5,79	1 H _g (d'alcène)	ddt car couplé en ³ J à 1 H _h (17,1 Hz) à 1 H _{h'} (10,2 Hz) et à 2 H _f (7 Hz)
5,48	1 H _e (de l'alcène)	s car non couplé
5,06	1 H _h (H d'alcène)	d car couplé en ³ J à 1 H _g (17,1 Hz, donc configuration H _g = H _h) rem : couplage avec ³ H _{h'} trop faible ici
5,05	1 H _{h'} (d'alcène)	d, couplé en ³ J à 1 H _g (10,2 Hz, donc configuration H _g = H _{h'})
4,20	1 H _i (de l'alcool)	s car non couplé signal élargi car H engagé dans les liaisons hydrogène
3,70-4,00	2 H _a + 1 H _b + 2 H _d (de type CH ₂ -OR)	manif car superposition de signaux de protons inéquivalents
1,60-2,42	2 H _f + 1 H _c	idem

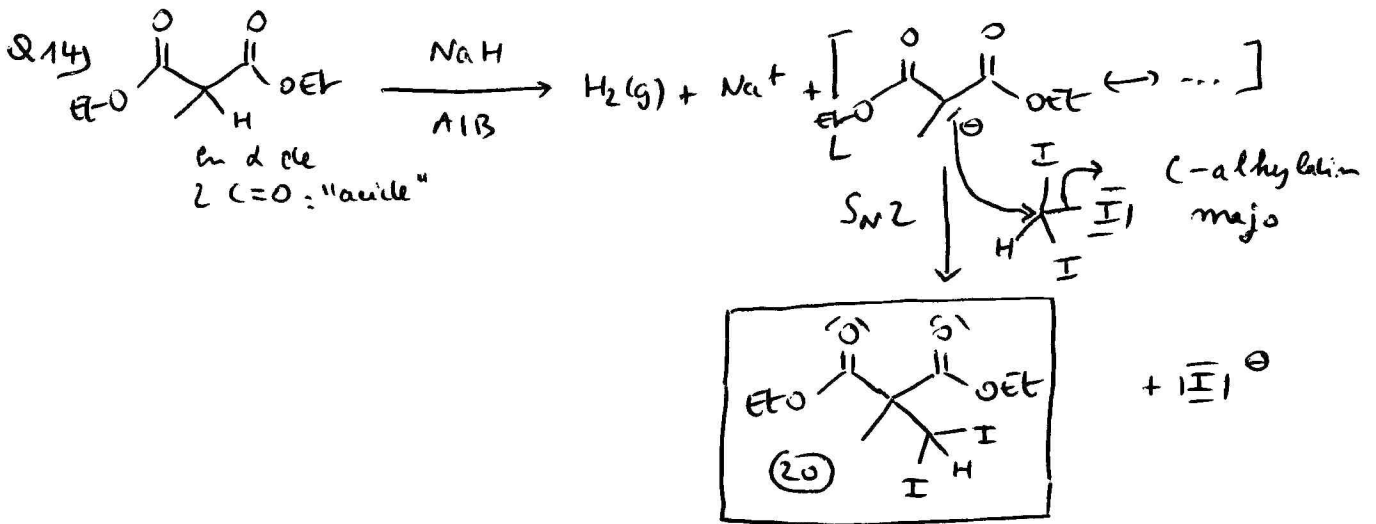


* L'im thiosulfate S₂O₃²⁻ permet de réduire l'éventuel excès de l'oxydant H₂O₂ (peroxyde d'hydrogène).

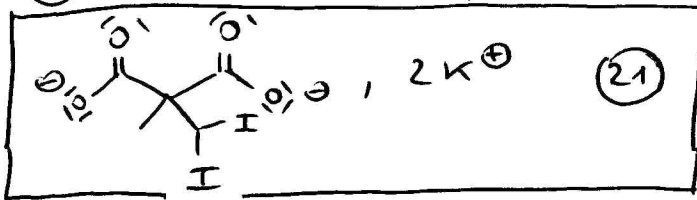


donc : réactif (15) = + Si-Cl et réactif (17) = H_2

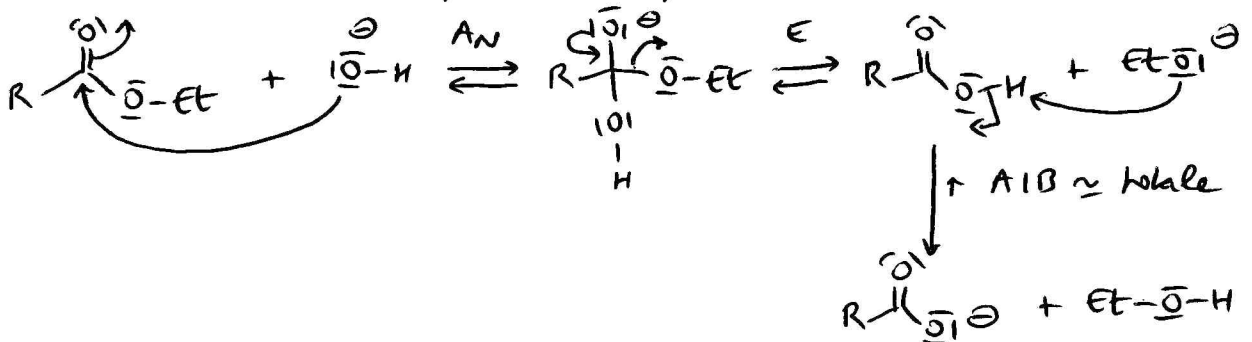
Q13) alcool primaire (18) \rightarrow aldéhyde (4) est une oxydation douce (réalisable avec CrO_3 dans la pyridine à 0°C).

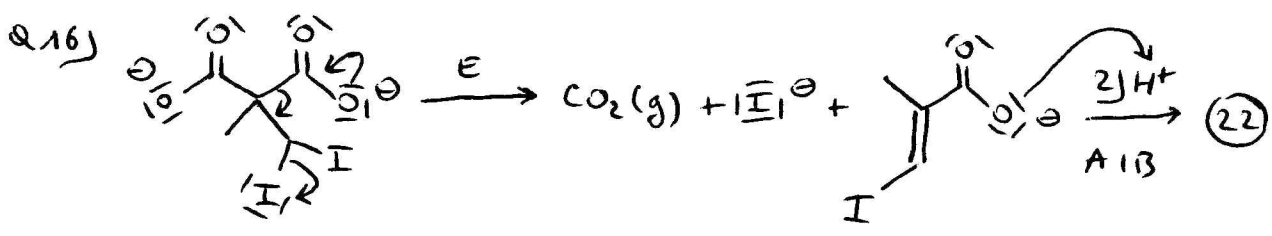


Q15) * On réalise la double saponification des fonctions ester de (20) ($\text{KOH} / \text{EtOH} / \Delta$), pour obtenir les carboxylates :



* Mécanisme (valable pour les 2 fonctions ester) :





Q17) * étape A : **addition oxydante** - Le métal Pd passe du degré d'oxydation 0 (ligand L neutre) au degré d'oxydation II \Rightarrow **variation $\Delta n.o = +II$**

* étape B : **substitution de ligand** et **$\Delta n.o = 0$** (+II \rightarrow +II).

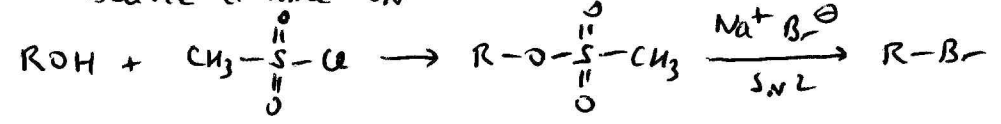
* étape D : **élimination réductrice** - Le métal Pd passe du degré d'oxydation +II à 0 \Rightarrow **$\Delta n.o = -II$**

Q18) 2 conditions à choisir parmi plusieurs possibilités dont :

* condition 1 : HBr (S_N2)

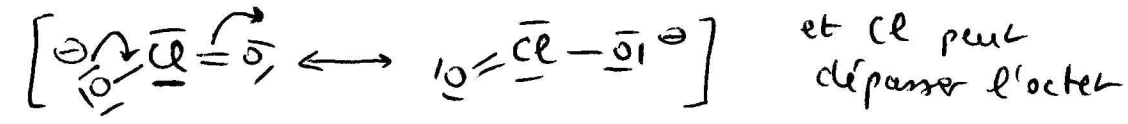
* condition 2 : PBr₃

* condition 3 : activation électrophile de l'alcool avec TsCl ou MsCl suivie d'une S_N2 avec Br⁻



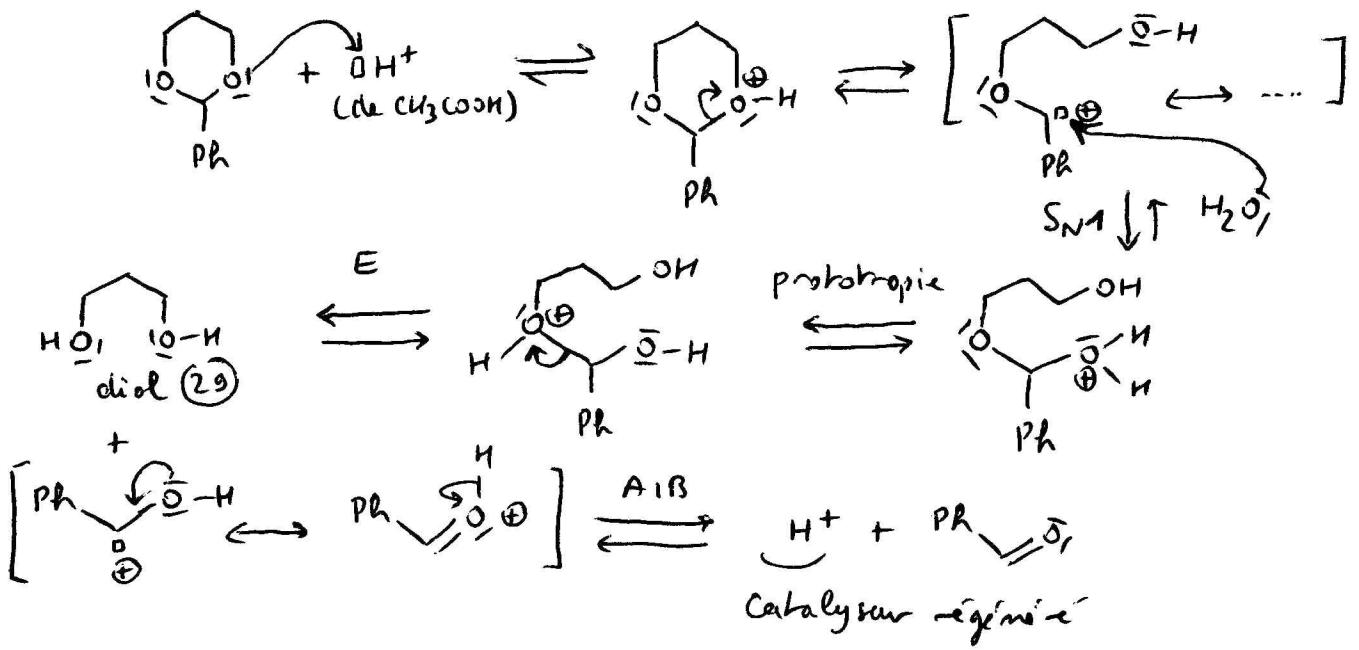
* HBr risque aussi de réagir par A_E avec l'alcène de (24) \Rightarrow on préférera utiliser PBr₃ ou la combinaison MsCl/NaBr.

Q19) ClO₂⁻ possède 7 + 2x6 + 1 = 20 e⁻ de valence \Rightarrow 10 doublets

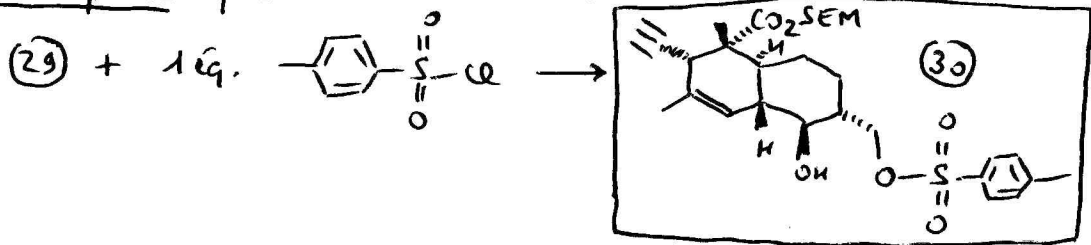


Q20) On utilise 1 mélange miscible tBuOH/H₂O pour pouvoir solubiliser à la fois les molécules organiques neutres (27 et 2-méthylbut-2-ène), grâce à tBuOH, et les ions (Na⁺, ClO₂⁻, etc...) grâce à l'eau.

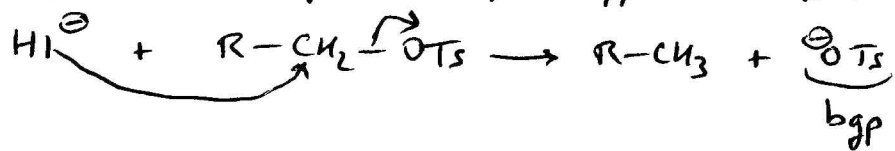
Q21) Mécanisme d'hydrolyse acide de l'acétal cyclique :



Q22) L'alcool primaire de (29) est \ominus encombré, donc meilleur nucléophile que l'alcool secondaire :



Q23) * NaBH_4 apporte des ions hydrures H^- nucléophiles, qui permettent de réaliser une $\text{S}_{\text{N}}2$ sur (30). En effet, NaBH_4 est un bon nucléophile et $\text{R-CH}_2\text{-OTs}$ est primaire, donc $\text{S}_{\text{N}}2$ favorisée par rapport à $\text{S}_{\text{N}}1$:



* NaH est un hydruure pas nucléophile (uniquement basique) car H^- de NaH est \ominus gros, donc \ominus polarisable, que BH_4^-
 $\Rightarrow \text{NaH}$ n'aurait donc pas été utilisable ici.

Q24)

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z_{\text{Si}} M_{\text{Si}} + Z_{\text{O}} M_{\text{O}}}{N_{\text{A}} \cdot (a \cdot b \cdot c)}$$

A.N. :

$$\rho = \frac{96 \times 28 + 192 \cdot 16}{6 \cdot 10^{23} \cdot (2000 \cdot 10^{-10} \times 2000 \cdot 10^{-10} \times 1300 \cdot 10^{-10})}$$

$$= \frac{16 \times 28 + 32 \times 16}{10 \times 2 \times 2 \times 13} = \frac{16 \times (28 + 32)}{4 \times 130} = \frac{4 \times 60}{130} = \frac{24}{13}$$

$$\Rightarrow \rho \approx 1,85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Q25) On sait que V_p correspond à 45% du volume de la zéolithe (pour 1 g de zéolithe)

$$\Rightarrow V_p = 0,45 \times \frac{V_{\text{zéolithe}}}{m_{\text{zéolithe}}} = \frac{0,45}{\rho} = 0,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

Q26) $d_{\text{H}_2\text{O}} = 2 d_{\text{HO}}$ si H_2O est considérée linéaire

où $d_{\text{HO}} = r_{\text{covalent O}} + r_{\text{covalent H}} = 97 \text{ pm}$

$$\Rightarrow d_{\text{H}_2\text{O}} \approx 194 \text{ pm}$$

Q27) $d_{\text{EtOH}} = 470 \text{ pm}$. On souhaite pouvoir faire diffuser la molécule d'eau (plus petite) à travers la membrane sans que l'éthanol puisse le faire. Le diamètre d des pores doit être plus grand que celui de H_2O , mais plus petit que celui de EtOH :

$$194 \text{ pm} < d < 470 \text{ pm}$$

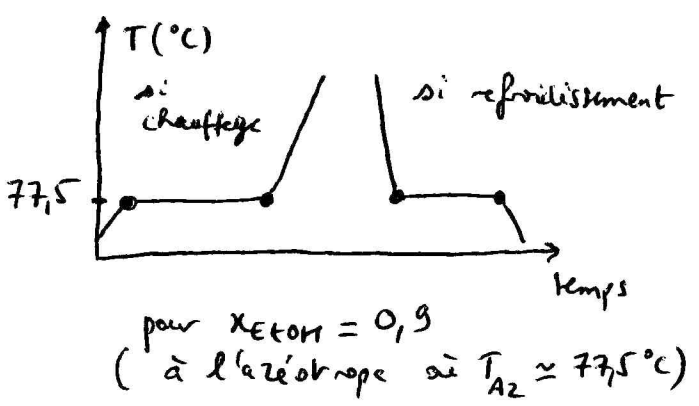
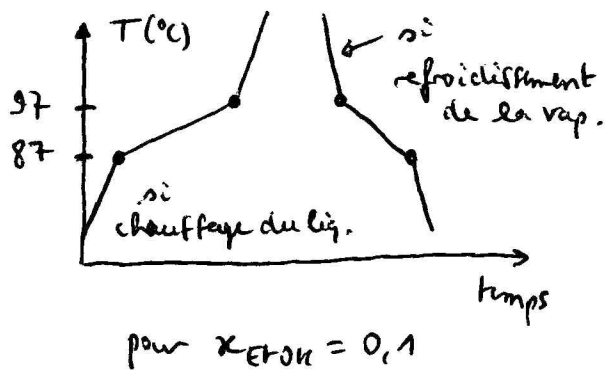
\Rightarrow seule la zéolithe chabazite convient (380 pm)

Q28) * Courbe 1 = courbe de rosée
 Courbe 2 = courbe d'ébullition

domaines	nbre de phases	nature + composition
A	1	vapeur : $H_2O + EtOH$
B et D	2	vapeur : $H_2O + EtOH$ liquide : $H_2O + EtOH$
C	1	liquide : $H_2O + EtOH$

* le binaire eau-EtOH présente un point azeotrope, extremum commun aux courbes d'ébullition et de rosée. Un mélange de cette composition bout à $T = cte$ et $x_{EtOH} = cte$ (si P fixé). Comme le liquide est homogène (1 seule phase liquide), il s'agit d'un homoazeotrope

Q29)



$$Q30) \quad w_{EtOH} = \frac{m_{EtOH}}{m_{EtOH} + m_{H_2O}} = \frac{m_{EtOH} M_{EtOH}}{m_{EtOH} M_{EtOH} + m_{H_2O} M_{H_2O}}$$

or $m_{EtOH} = x_{EtOH} m_{tot}$ et $m_{H_2O} = x_{H_2O} m_{tot} = (1 - x_{EtOH}) m_{tot}$

et en simplifiant par m_{tot} , il vient :

$$w_{EtOH} = \frac{x_{EtOH} M_{EtOH}}{x_{EtOH} M_{EtOH} + (1 - x_{EtOH}) M_{H_2O}}$$

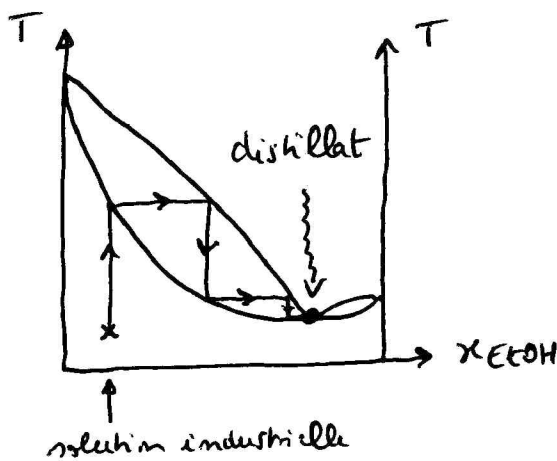
Q31) Au minimum des courbes (point azeotrope), $x_{EtOH} \approx 0,90$

$$\Rightarrow w_{EtOH} = \frac{0,90 \times 46}{0,90 \times 46 + 0,10 \times 18} = \frac{1}{1 + \frac{0,10 \times 18}{0,90 \times 46}} = \frac{1}{1 + \frac{2}{46}}$$

$$\Rightarrow w_{\text{ETOH}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{23}} \approx \frac{1}{1 + \frac{1}{25}} \text{ ou } \frac{1}{1 + \frac{1}{20}}$$

$$\text{dmc } w_{\text{ETOH}} \approx \frac{1}{1,04} \approx 0,96 \text{ ou } w_{\text{ETOH}} \approx \frac{1}{1,05} \approx 0,95$$

Q32) Le distillat correspond au point bas du fuséau (cf. instruction graphique), donc à l'azéotrope \Rightarrow on récupère donc de l'éthanol à 95% dans le distillat.

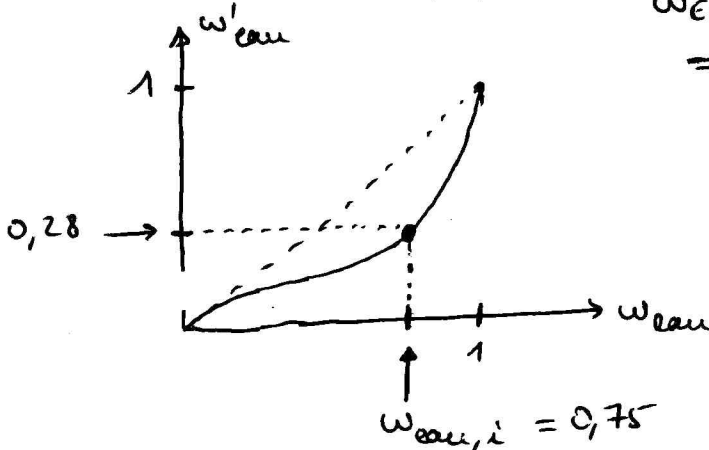


pour la solution industrielle
 $w_{\text{ETOH}} \in [0,10; 0,25]$
 donc $x_{\text{ETOH}} < x_{\text{AZ}} = 0,90$
 (x_{ETOH} de valeur "assez proche" de w_{ETOH})

Q33) En sortie du dispositif de distillation simple, on a $w'_{\text{eau}} = w_{\text{eau}}^v$ (vapeur en sortie) à la température d'ébullition. Et en entrée du dispositif (liquide à la même $T_{\text{éb}}$), on a $w_{\text{eau}} = w_{\text{eau}}^l$.

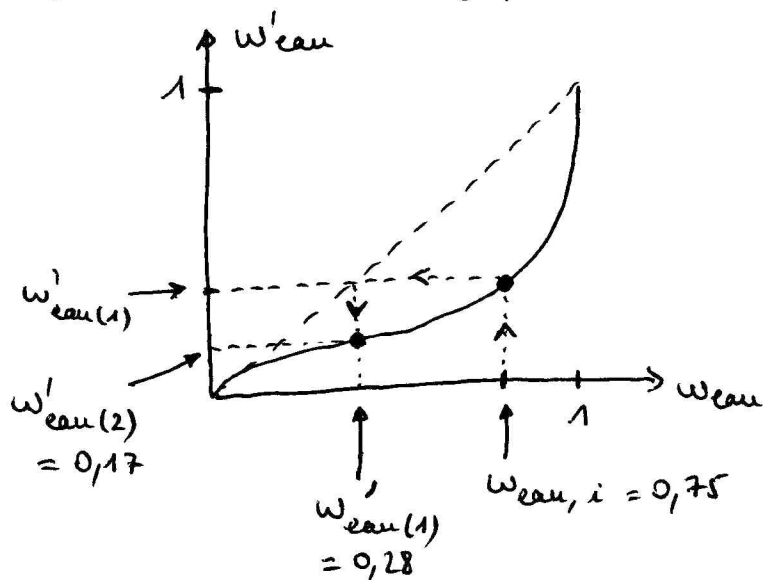
Donc la courbe ELV correspond à $w_{\text{eau}}^v = f(w_{\text{eau}}^l)$ du diagramme liquide-vapeur, soit en l'exprimant en fonction de w_{ETOH} : $w_{\text{eau}}^v = 1 - w_{\text{ETOH}}^v = 1 - f_2(1 - w_{\text{eau}}^l)$

Q34) Par construction graphique utilisant la figure 3 (courbe ELV) : $w_{\text{ETOH},i} = 0,25 \Rightarrow w_{\text{eau},i} = 0,75 \Rightarrow$ la 1^{ère} vapeur contient



$$w'_{\text{ETOH}}(1) = 1 - w'_{\text{eau}}(1) = 1 - 0,28 = 0,72$$

Q35) Par construction graphique:



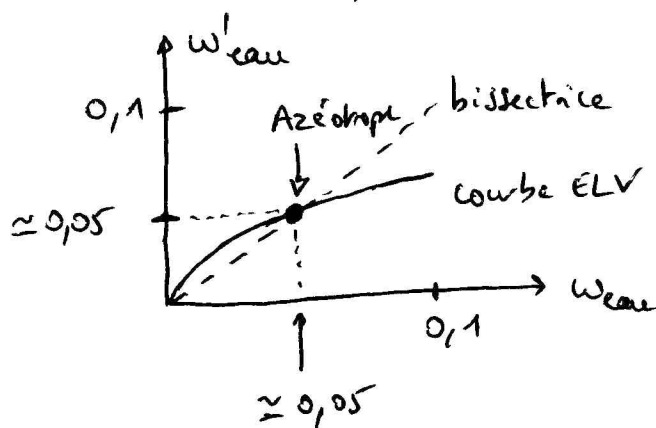
donc $w'_{\text{eau}(2)} = 0,17$

$$\Rightarrow w'_{\text{EtOH}(2)} = 0,83$$

Q36) Pour l'azéotrope (extremum commun aux courbes d'ébullition et de rosée): $w_{\text{EtOH}}^v = w_{\text{EtOH}}^l$

$$\Rightarrow w_{\text{eau}}^v = w_{\text{eau}}^l \Rightarrow w_{\text{eau}}^v = w_{\text{eau}}^l \text{ sur courbe ELV}$$

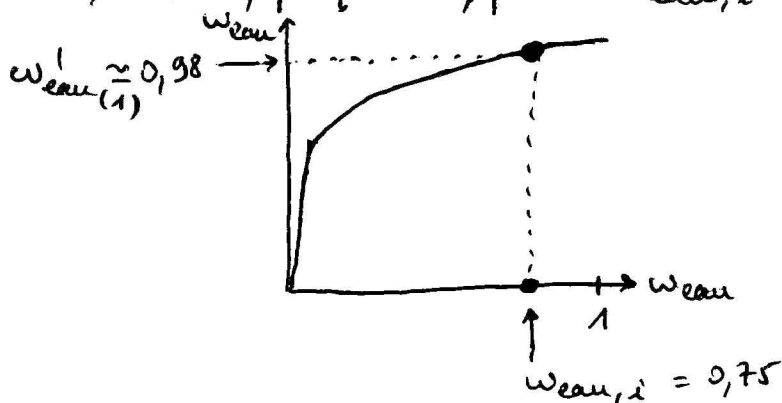
\Rightarrow on trouve $w_{\text{eau},Az}$ à l'intersection avec la courbe bissectrice des axes $w_{\text{eau}}^v = f(w_{\text{eau}}^l) = w_{\text{eau}}^l$! Ici, en zoomant pour $w_{\text{eau}} < 0,10$, on devrait avoir:



$$\Rightarrow w_{\text{eau},Az} \approx 0,05$$

$$\Rightarrow w_{\text{EtOH},Az} = 0,95$$

Q37) * Graphiquement, pour $w_{\text{eau},i} = 1 - w_{\text{EtOH},i} = 0,75$



$$\Rightarrow w'_{\text{eau}(1)} = 0,98$$

$$\Rightarrow w'_{\text{EtOH}(1)} = 0,02$$

la pervaporation permet d'éliminer 49 fois plus d'eau que d'éthanol.

* pour le reste, on ne peut pas conclure car la figure 3 ne donne pas la composition de la solution résiduelle (rétentat) ou alors il faudrait connaître la proportion de pervaporat par rapport à la solution initiale (donnée non disponible)
 \Rightarrow tout commentaire cohérent devrait être accepté !!

Q38) * Bilan massique pour le système ouvert en régime permanent:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = 0 = \underbrace{\left(\frac{dm}{dt}\right)_E}_{>0} + \underbrace{\left(\frac{dm}{dt}\right)_S}_{<0} = D_{m,i} - (D_{m,rét} + D_{m,per})$$

$$\Rightarrow \boxed{D_{m,i} = D_{m,rét} + D_{m,per}} \quad (1)$$

* Bilan massique en H_2O pour le système ouvert :

$$\begin{aligned} \left(\frac{dm_{H_2O}}{dt}\right) = 0 &= \underbrace{\left(\frac{dm_{H_2O}}{dt}\right)_E}_{>0} + \underbrace{\left(\frac{dm_{H_2O}}{dt}\right)_{réaction}}_{=0 \text{ (pas de réaction)}} + \underbrace{\left(\frac{dm_{H_2O}}{dt}\right)_S}_{<0} \\ &= w_{eau,i} D_{m,i} + 0 - (w_{eau,rét} D_{m,rét} + w_{eau,per} D_{m,per}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{D_{m,i} w_{eau,i} = w_{eau,rét} D_{m,rét} + w_{eau,per} D_{m,per}}$$

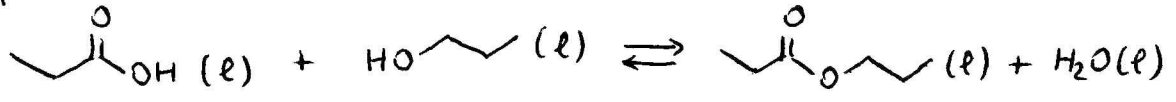
* conclusion : résolution du système (1) et (2) de 2 équations à 2 inconnues $D_{m,i}$ et $D_{m,per}$:

$$\Rightarrow D_{m,per} = \frac{(w_{eau,i} - w_{eau,rét}) D_{m,rét}}{w_{eau,per} - w_{eau,i}} = \frac{0,747}{0,23} \times 2,5$$

$$\begin{aligned} \text{A.N. : } & D_{m,per} = 8,1 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ & D_{m,i} = D_{m,per} + D_{m,rét} = 10,6 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \end{aligned}$$

Q39) le rétentat contient $w_{eau,rét} = 0,3\%$ donc 99,7% d'éthanol \Rightarrow la pervaporation permet d'obtenir de l'éthanol absolu commercialisable.

Q40) Equilibrium-bilan:



Q41) * $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -\Delta_f H_{\text{acide propanoïque}}^\circ - \Delta_f H_{\text{propanol}}^\circ + \Delta_f H_{\text{ester}}^\circ + \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ$

A.N : $\Delta_r H^\circ = 280 + 430 - 480 - 290 \approx 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

* $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ = -S_{m,\text{acide propanoïque}}^\circ - S_{m,\text{alcoo}}^\circ + S_{m,\text{ester}}^\circ + S_{m,\text{H}_2\text{O}}^\circ$
 $= -160 - 160 + 260 + 70 = 10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

* $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 0 \cdot 10^3 - 298 \times 10 = -2980 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Rightarrow K^\circ = \exp \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} = \exp \left(\frac{+2980}{8 \times 298} \right) = e^{10/8} \approx 4$

Q42) * Si on considère le milieu réactionnel comme un liquide idéal, alors $a_i = x_i$

$\Rightarrow Q_r = \frac{x_{\text{ester}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{acide}} x_{\text{alcoo}}} = \frac{n_{\text{ester}} n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{acide}} n_{\text{alcoo}}}$

* Or l'élimination de l'eau fait diminuer $n_{\text{H}_2\text{O}}$, donc Q_r diminue aussi.

\Rightarrow Si on part d'une situation d'équilibre chimique $K^\circ(T) = Q_{r,\text{initial}}$ et que l'on élimine H_2O , alors $Q_r < Q_{r,\text{initial}} = K^\circ(T)$ ($\hat{=} T = \text{cte}$)

* D'où : $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} < 0$

or d'après le critère d'évolution naturelle $\Delta_r G d\xi \leq 0$ (car $\Delta_r G d\xi = -T dS_c$) $\Rightarrow d\xi \geq 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens direct, ce qui favorise bien l'ester.

$$\begin{aligned} Q43) \quad v &= \frac{d[\text{ester}]}{dt} = v_1 - v_{-1} \\ &= k_1 [\text{cat}]^m [\text{RCOOH}] [\text{alcool}] - k_{-1} [\text{cat}]^m [\text{H}_2\text{O}] [\text{ester}] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow v = (k_1 [\text{RCOOH}] [\text{alcool}] - k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] [\text{ester}]) [\text{cat}]^m$$

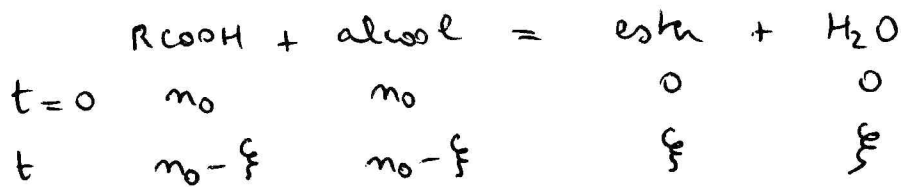
Q44) la figure 5 montre que $v = \alpha [\text{cat}] \Rightarrow$ ordre $n=1$

Q45) loi d'Arrhenius : $k_1 = A \exp \frac{-E_a}{RT}$

$$\Rightarrow \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT} = 10 - \frac{5700}{T}$$

$$\Rightarrow E_a = 5700 \times R = 45600 \text{ J. mol}^{-1}$$

Q46) * Tableau d'avancement, sachant que les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques :



* or le taux de conversion X de RCOOH s'exprime :

$$X = \frac{n_{\text{RCOOH qui a réagi}}}{n_{\text{RCOOH initial}}} = \frac{\xi}{n_0} \Rightarrow \xi = X n_0$$

* conclusion : $v = \frac{d n_{\text{ester}} / V}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(X n_0)}{dt} = \frac{n_0}{V} \frac{dX}{dt}$

$$\Rightarrow \frac{dX}{dt} = \frac{V}{n_0} \cdot v$$

et d'après Q43) :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V}{n_0} \times \left[k_1 \frac{n_0^2 (1-X)^2}{V^2} - k_{-1} \frac{n_0^2 X^2}{V^2} \right] \cdot [\text{cat}]^1$$

$$\Rightarrow \frac{dX}{dt} = \left(k_1 \frac{n_0}{V} (1-X)^2 - k_{-1} \frac{n_0}{V} X^2 \right) [\text{cat}]$$

(QFD)

Q47) * Durant la durée dt : $d m_{\text{eau, formée}} = d m_{\text{eau, rét}} + d m_{\text{eau, per}}$

$$\Rightarrow \frac{d m_{\text{eau, formée}}}{dt} = \frac{d m_{\text{eau, rét}}}{dt} + \phi = \frac{d m_{\text{eau, rét}}}{dt} + a \cdot m_{\text{eau, rét}}$$

* Comme $m_{\text{eau, formée}} = \xi = X n_0$ et $m_{\text{eau, rét}} = Y n_0$,
on en déduit que :

$$n_0 \frac{dX}{dt} = n_0 \frac{dY}{dt} + a Y n_0 \Rightarrow \boxed{\frac{dY}{dt} = \frac{dX}{dt} - a Y}$$

Q48) * Dans les premiers instants : l'esterification est prépondérante (pour $t < 3h$) car Y augmente, donc la réaction d'esterification crée davantage d'eau (que la pervaporation ne peut pas éliminer)

* fin de la courbe : la pervaporation est prépondérante car Y diminue, donc il y a davantage d'eau éliminée par pervaporation que d'eau continuant d'être formée par esterification.

Q49) * Pour une durée de réaction de 30 h, on a $X = 0,85$

$$\Rightarrow \boxed{r_{dt} = \frac{m_{\text{ester obtenu}}}{m_{\text{ester théorique}}} = \frac{X n_0}{n_0} = X = 85\%}$$

* conclusion : $K^0 = 4 \Rightarrow$ avec des réactifs en proportions stoechiométriques, on attend un rendement de 66%
 \Rightarrow la pervaporation a permis de déplacer l'équilibre (en éliminant l'eau) dans le sens direct, donc le rendement est meilleur.