
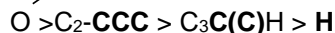
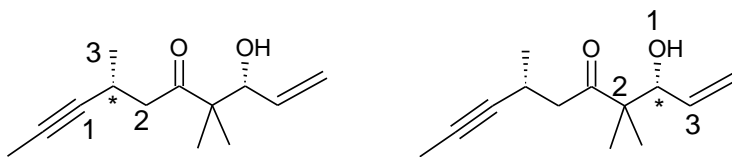


PARTIE I : G2E 2024

1. 1 présente deux carbones asymétriques. Ils sont tous deux **R**. Les ordres de priorité CIP des groupements sont indiqués dans la figure ci-dessous. Rmq :  Le groupe 4 est à l'avant.



2. Une réaction **athermique** est une réaction dont l'enthalpie standard est quasi nulle. (Elle n'est ni exothermique, ni endothermique). L'enthalpie standard de cette réaction d'estérification est de $-6,23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En général, les réactions chimiques ont des enthalpies standard de l'ordre de plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, voire plus de $1000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en valeur absolue. Ainsi, on peut considérer cette réaction comme athermique.

Remarque : ce caractère athermique peut s'expliquer par les énergies de dissociation de liaison. En effet, au cours de cette estérification, on rompt une liaison C-O et une liaison O-H, pour former une liaison C-O et une liaison O-H.

3. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on peut considérer que les valeurs d'enthalpie standard de réaction et d'entropies standard de réaction données à 298 K seront les mêmes à 351,5 K.

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ = -6230 + 351,5 \times 6,95 = -3,79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = \Delta_r G^\circ(T)$$

$$K^\circ = \exp \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} = 3,66$$

4. Tableau d'avancement (en mol)

	RCOOH	+	EtOH	=	RCOOEt	+	H ₂ O
EI	0,060		5,0		0		0
EF	$0,060 - \xi$		$5,0 - \xi$		ξ		ξ
EF	$0,060 - \xi$		5,0		ξ		ξ

$$\text{A l'équilibre : } K^\circ = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{RCOOEt}}}{C_{\text{RCOOH}} C_{\text{EtOH}}} \approx \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{RCOOEt}}}{n_{\text{RCOOH}} n_{\text{EtOH}}}$$

$$3,66 \approx \frac{\xi^2}{(0,06-\xi) \times 5,0} \text{ soit } \xi^2 + 18,3 \xi - 1,098 = 0.$$

On trouve $\xi = 59,8 \text{ mmol}$. (et $\xi < 0$ solution impossible)

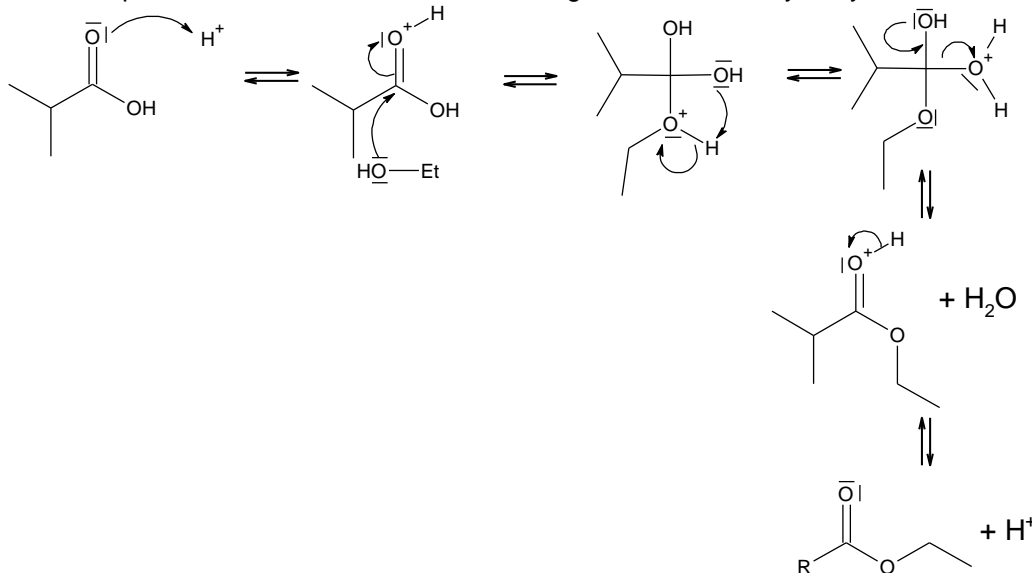
Rmq : le rendement vaut donc **99,7%**

5. **Le grand excès d'éthanol**, peu couteux, permet d'avoir un bon rendement par **déplacement d'équilibre**.

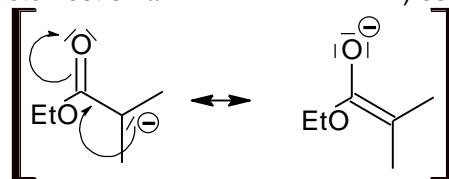
L'excès d'éthanol est facilement **enlevé lors des lavages car miscible** à l'eau : l'ajout d'eau salée suivi d'une séparation après décantation permet de l'éliminer. L'ester lui est hydrophobe et restera seul dans une phase organique.

La réaction étant quasi-athermique une augmentation de **température** n'exercera **pas une grosse influence sur le rendement thermodynamique** (étant légèrement exothermique, le rendement peut diminuer légèrement). Cependant, la réaction est tout de même réalisée à chaud, à reflux dans l'éthanol car **ce chauffage permet d'accélérer la réaction**.

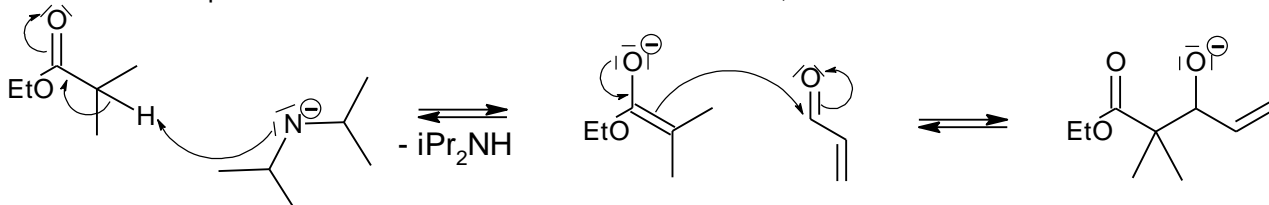
6. H^+ permet d'activer l'acide carboxylique pour le rendre meilleur électrophile, puis lors de la prototropie il permet d'activer le caractère nucléofuge de la fonction hydroxyle :



7. Le proton en α de la C=O est le plus acide, car la base conjuguée issue de son arrachement (appelée pseudo-énolate ici car le proton est en α d'une fonction ester) est stabilisée par effet -M de C=O.



8. Ce n'est pas une réaction de Michael mais une addition 1,2 sur l'acroléine.

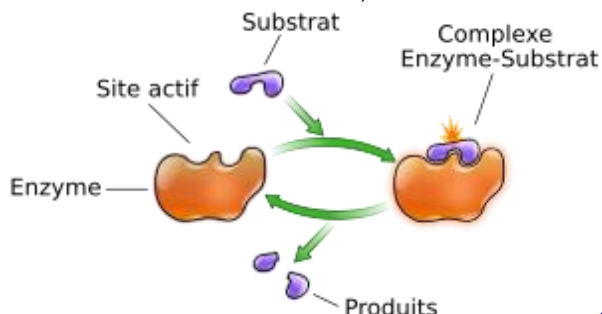


Après hydrolyse acide, on obtient 4.

9. On choisit une base peu nucléophile car si elle l'était, elle pourrait réagir avec les sites électrophiles présents : l'ester ou encore l'aldéhyde de l'acroléine. (Ce serait le cas avec un organomagnésien par exemple !)
10. A température inférieure à 50°C, le taux de conversion pour un temps donné augmente avec la température, donc la cinétique augmente avec la température. C'est le comportement classique d'une réaction chimique dont les actes élémentaires ont des constantes de vitesse k_i qui obéissent à la loi d'Arrhenius : $k_i = A_i \exp \frac{-E_{a_i}}{RT}$. Les constantes de vitesses sont des fonctions croissantes de la température.

A température supérieure à 50°C, le taux de conversion diminue avec la température donc la cinétique est plus lente pour des températures élevées. Ce comportement est probablement dû à une perte d'activité de l'enzyme. En effet, les températures chaudes peuvent provoquer une dénaturation de l'enzyme, c'est-à-dire une perte de son organisation tridimensionnelle, nécessaire à son activité catalytique. Ainsi, la concentration d'enzymes actives diminue avec la température.

On parle de mécanisme Clé/serrure : l'enzyme adopte une conformation précise pour pouvoir réagir spécifiquement avec certaines molécules, dont la stéréochimie est adaptée à celle de l'enzyme.



https://fr.wikipedia.org/wiki/Site_actif

11. $[E]_0 = [E] + [EG]$

12. L'AEQS peut être appliquée aux intermédiaires réactionnels très réactifs qui ne s'accumulent pas, c'est-à-dire formés difficilement et consommés rapidement.

13. $\frac{d[EG]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$ d'où $k_1[G][E] = (k_{-1} + k_2)[EG]$

D'après la question 11, on a $k_1[G]([E]_0 - [EG]) = (k_{-1} + k_2)[EG]$.

D'où $[EG](k_{-1} + k_2 + k_1[G]) = k_1[G][E]_0$

Or $v = \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[EG]$.

D'où $v = \frac{k_2 k_1 [G] [E]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1 [G]} = \frac{k_2 [G] [E]_0}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [G]}$.

En particulier, à l'instant initial : $v_0 = \frac{k_2 [E]_0 [G]_0}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [G]_0}$

On identifie donc $v_{max} = k_2 [E]_0$ et $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$.

14. $v_0 \xrightarrow{[G]_0 \rightarrow +\infty} v_{max}$. v_{max} est la vitesse maximale que l'obtient pour des grandes concentrations en substrat, c'est la vitesse que l'on a lorsque l'enzyme est saturée.

Si $[G]_0 = K_M$, alors $v_0 = \frac{v_{max}}{2}$; K_M est une constante homogène à une concentration. C'est la concentration en substrat pour laquelle la vitesse est égale à la moitié de v_{max} .

$$15. \frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_{max}[G]_0} + \frac{1}{v_{max}}$$

	$\frac{1}{v_{max}}$ (L.mmol ⁻¹ .min)	v_{max} (mmol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	$\frac{K_M}{v_{max}}$ (min)	K_M (mmol.L ⁻¹)
Enantiomère R	0.164	6.10	28.83	175
Enantiomère S	0.342	3.08	57.636	178

16. En partant d'un mélange racémique, la concentration en (R) et en (S) est la même, et les K_M sont **pratiquement les mêmes**, donc il faut la même concentration en substrat pour atteindre la vitesse de $v_{max,i}/2$. Mais l'estérification de l'énantiomère (R) est **deux fois plus rapide** que l'estérification de l'énantiomère (S). On formera donc deux fois plus d'ester issu de l'acide (R).

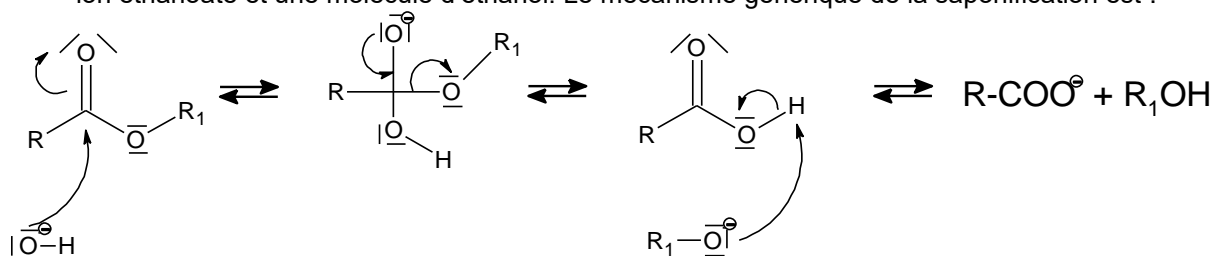
Cependant, il ne semble pas cohérent que l'ester issu de (S) ne soit même pas observé (introduction de la partie 3).

Peut-être faudrait-il confronter les deux cinétiques enzymatiques dans un même modèle, ce qui permettrait peut-être d'expliquer que l'enzyme soit saturée par l'acide (R) est rendue indisponible pour la transformation de (S).

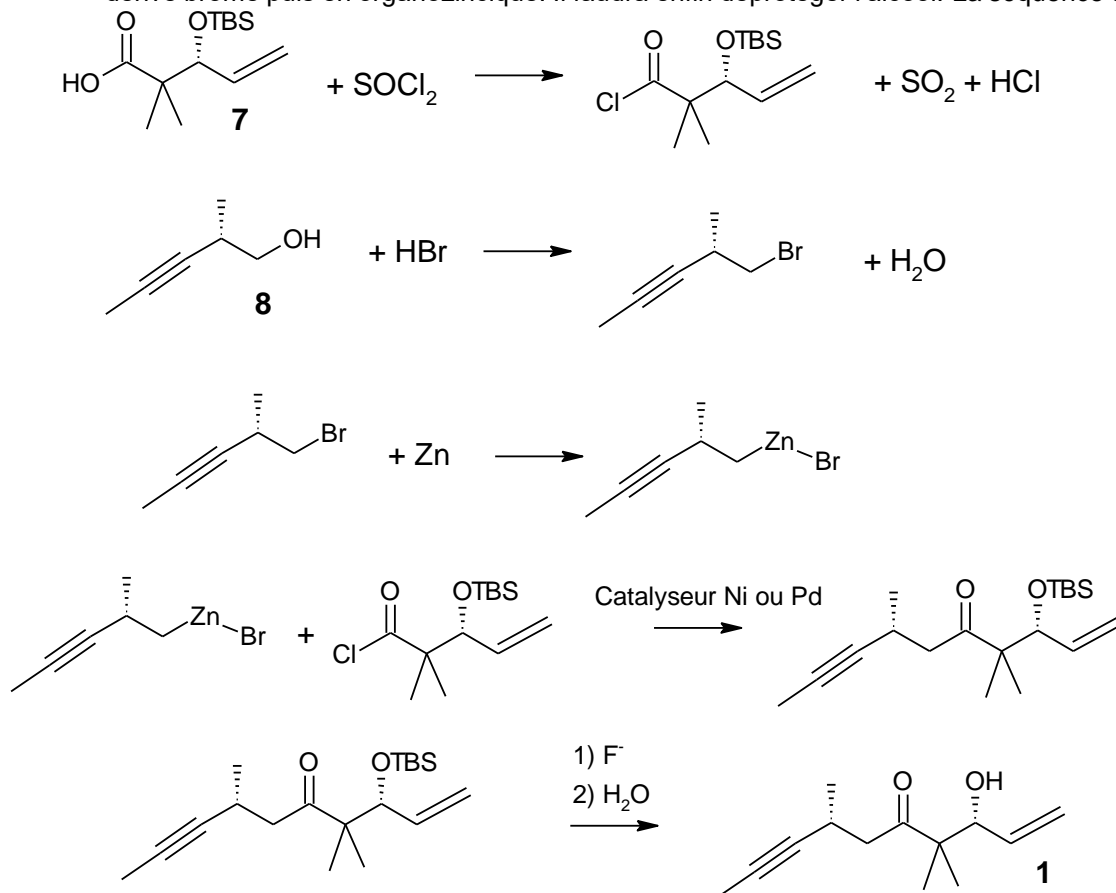
17. La saponification peut être réalisée par hydrolyse basique : chauffage en présence d'un excès d'eau avec de la soude NaOH ou de la potasse KOH, puis passage en milieu acide pour régénérer l'AC.

Rmq : on privilégie la saponification réaction totale à l'hydrolyse acide réaction équilibrée.

18. Les deux fonctions esters sont saponifiées. Ainsi, on libère de la partie principale de la molécule **5** un ion éthanoate et une molécule d'éthanol. Le mécanisme générique de la saponification est :



19. Un couplage de Negishi va être réalisé : il faut transformer **7** en chlorure d'acyle, et transformer **8** en dérivé bromé puis en organozincique. Il faudra enfin déprotéger l'alcool. La séquence est la suivante :



20. L'attribution est la suivante : attention l'énoncé donne un couplage 2J entre 2 H porté par un C d'alcène

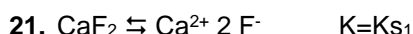
Voisin et multiplicité théorique	Signal	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Couplage
$1H^E + 1H^G (J=11-18\text{Hz}) + 1H^H (J=6-14\text{Hz})$ ddd	I	5,68	1H	Multiplet	${}^3J = 17\text{ Hz}$ ${}^3J = 10\text{ Hz}$ ${}^3J = 6,3\text{ Hz}$
$1H^H (J<3\text{Hz}) + 1H^I (J=11-18\text{Hz})$ dd	G	5,13	1H	Multiplet	${}^3J = 17\text{ Hz}$ ${}^2J = 1,8\text{ Hz}$
$1H^G (J<3\text{Hz}) + 1H^I (J=6-14\text{Hz})$ dd	H	5,00	1H	Multiplet	${}^3J = 10\text{ Hz}$ ${}^2J = 1,8\text{ Hz}$
$1H^I$ d	E	4,09	1H	Doublet	${}^3J = 6,3\text{ Hz}$
$3H^C + 2H^D$ Qt ou tq ou sextuplet	B	3,20	1H	Multiplet	Non renseigné
$1H^B$ d	D	2,47	2H	Doublet	Non renseigné
0 S large car protique	F	1,99	1H	Singulet large	/
0	A	1,52	3H	Doublet	Non renseigné
$1H^B$ d	C	1,12	3H	Doublet	Non renseigné
0 s	J	0,90	6H	Singulet	/

Justifications : la colonne Voisins et multiplicité couplée à celle d'intégration permet d'identifier chaque H.
Rmq :

- Les trois protons à plus de 5 ppm sont les 3 protons éthyléniques. Afin de les identifier, il faut étudier leurs couplages : on observe un couplage 2J entre les signaux à 5.00 ppm et 5.13 ppm. Ils correspondent donc au protons H et G (et ce couplage 2J est le couplage entre ces deux protons).

- Pour distinguer G et H, on utilise les différences de couplages entre les protons *cis* (du même côté de la double liaison C=C) et *trans* (opposés). Le proton signant à 5,13 ppm est en *trans* par rapport à I (couplage à 17 Hz). Il s'agit donc du proton G. Le proton signant à 5,00 ppm est en *cis* par rapport à I (couplage à 10 Hz). Il s'agit donc du proton H.

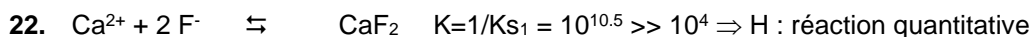
PARTIE II : AGRO-VETO



EI	Ex	0	0
EF	Ex	s	2s

Alors $K_{s1} = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{s1}}{4}} = 1.99 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

Rmq : n'ayant aucune information sur le $\text{p}K_a(\text{HF}/\text{F}^-)$ on ne tient pas compte des propriétés A/B de F^- .

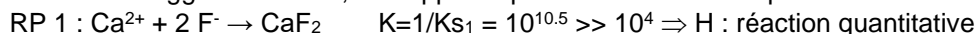
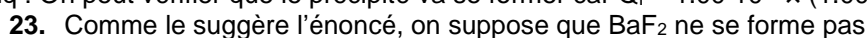


EI	C_0	$10C_0$	0
EF	$C_0 - \xi$	$10C_0 - 2C_0$	Ex
EF _H	ε	$8C_0$	Ex

Déterminons ε : $\frac{1}{\varepsilon \times (8C_0)^2} = \frac{1}{K_{s1}} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} = \varepsilon = \frac{K_{s1}}{(8C_0)^2} = 4.94 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \ll C_0$, donc H vérifiée

Et $[\text{F}^-]_{\text{eq}} = 8.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

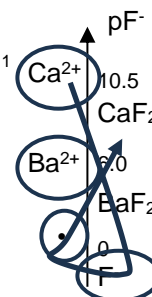
Rmq : On peut vérifier que le précipité va se former car $Q_l = 1.00 \cdot 10^{-2} \times (1.00 \cdot 10^{-1})^2 = 1.00 \cdot 10^{-4} > K_{s1}$



EI	C_0'	C_0'	0
EF	$C_0'/2$	ε'	Ex

Déterminons ε' : $\frac{1}{\varepsilon'^2 \times C_0'/2} = \frac{1}{K_{s1}} \Rightarrow [\text{F}^-]_{\text{eq1}} = \varepsilon' = \sqrt{\frac{2 \times K_{s1}}{C_0'}} = 2.51 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \ll C_0'/2$, donc H vérifiée

Et $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq1}} = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



DM6 correction

Vérifions qu'ensuite BaF₂ ne se forme pas $Q_2 = [Ba^{2+}]_{eq1}[F^-]_{eq1}^2 = 0.100 \times (2.51 \cdot 10^{-5})^2 = 6.32 \cdot 10^{-11} \Rightarrow Q_2 < K_{s2}$
Donc BaF₂ ne se forme pas !

PARTIE 3 : ENSTIM



$K_{s1}^0 = [Ag^+]_{eq}[Cl^-]_{eq} = 10^{-10}$

• Calcul du quotient de réaction Q_{r1} :

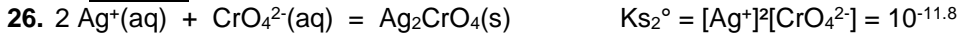
$Q_{r1} = [Ag^+]_{ini}[Cl^-]_{ini} = \frac{0,05C_2 \times \frac{C_1 V_1}{V_1+0,05}}{(C^0)^2} \approx \frac{0,05C_2 \times C_1}{V_1 \cdot (C^0)^2}$

AN : $Q_{r1} = 4 \times 10^{-7} > K_{s1}^0$, il y a précipitation dès la première goutte ajoutée.

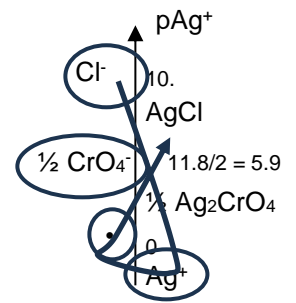
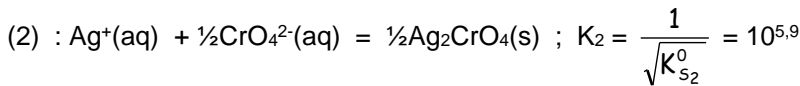
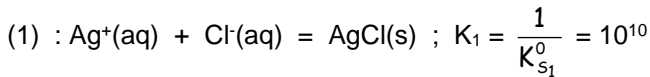
25. A l'équivalence, $n(Ag^+)_{versé\ burette} = n(Cl^-)_{bêcher}$

$\Rightarrow C_2 V_{2e} = C_1 V_1 \Rightarrow V_{2e} = \frac{C_1 V_1}{C_2}$

AN : $V_{2e} = 12,5\text{ mL}$



▪ Ecrivons les équations. La particule échangée correspond à l'ion Ag⁺. Les équations doivent s'écrire avec le même nombre de particule échangée (ici 1 Ag⁺).



$K_1 \gg K_2$, la première réaction a lieu la première.

On peut aussi le voir graphiquement.

27. En début de précipitation de Ag₂CrO₄ (et en supposant que $V_2 = V_{2e}$) :

$[Ag^+] = \sqrt{\frac{(C^0)^3 \cdot K_{s2}^0}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{(C^0)^3 \cdot K_{s2}^0}{\frac{C_3 V_3}{V_1 + V_{2e} + V_3}}}$ **AN :** $[Ag^+] = 9,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

• AgCl a déjà commencé à précipiter donc :

$[Cl^-] = \frac{K_{s1}^0}{[Ag^+]}$ **AN :** $[Cl^-] = 1,05 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

RQ : Quand Ag₂CrO₄ précipite, il reste $n(Cl^-) = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \ll n(Cl^-)_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$. On peut donc considérer que pratiquement tout Cl⁻ a réagi.

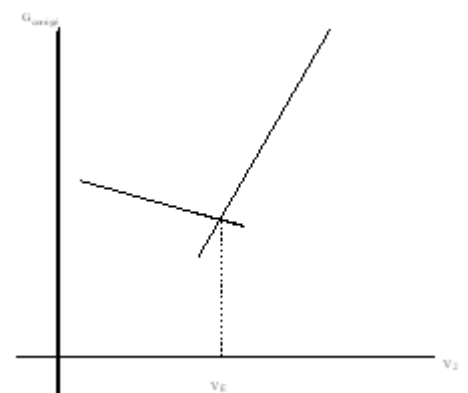
28. On mesure la conductance G en Siemens (S).

En conductimétrie, pour obtenir des droites, on peut :

- Soit prendre une très grande quantité de solution initiale de façon à négliger la dilution
- Soit tracer la conductance corrigée $G_{corrigé} = G \times V_{tot} = G \times (V_1 + V_3 + V) = f(V)$

29. $= \sum_i \lambda_i^0 C_i$

Ions	Variation des quantités de matière pour $V < V_E$	Variation des quantités de matière pour $V > V_E$
Na ⁺	→	→
Cl ⁻	↘	≈ 0 (le titré est limitant)
Ag ⁺	≈ 0 (le titrant est limitant)	↗
NO ₃ ⁻	↗	↗
	Courbe est une droite de pente proportionnelle à : $-\lambda_{Cl^-}^0 + \lambda_{NO_3^-}^0 < 0$	Courbe est une droite de pente proportionnelle à : $\lambda_{Ag^+}^0 + \lambda_{NO_3^-}^0 > 0$



Allure : (titrant Ag⁺, NO₃⁻), titré (Cl⁻, Na⁺)