

Première partie : Autour des polymères**A. Étude structurale des enzymes et protéines (ENS)****1. Interactions entre acides aminés :**

- les molécules sont polaires, il y a donc des interactions de **Keesom** ;
- les grandes chaînes sont fortement polarisables, d'où des interactions de **London** ;
- présence de groupes amine et acide carboxylique d'où **des liaisons hydrogène**.

Ordre de grandeur énergétique : interactions de **Van der Waals** de 1 à 10 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; **liaison hydrogène** 25 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; énergie thermique à 300 K : $RT \sim 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'énergie thermique ne suffit pas à rompre ses interactions.

- La variation de pH peut modifier les groupes amines (protonation) et acide carboxylique (déprotonation). Il y a donc modification des liaisons hydrogène. L'apparition de charges peut également modifier les interactions par apparition/disparition d'interactions coulombiennes entre espèces chargées.
- Pour un système de composition constante évoluant à pression fixe, le premier principe s'écrit $dH = \delta Q_p$ (sans travail utile) avec $\delta Q_p = C_p \cdot dT = C_p \cdot d(T_0 + \alpha \cdot t) = C_p \cdot \alpha \cdot dt$. La puissance fournie peut s'écrire $P = \delta Q_p/dt = \alpha \cdot C_p$.
- La **rupture d'une liaison hydrogène nécessite un apport d'énergie** d'où le caractère endothermique de la dénaturation d'une protéine.
- Lors de la dénaturation d'une protéine, le transfert thermique apporté sert à augmenter la température et à permettre la dénaturation.
 - Compartiment témoin : $P = \alpha \cdot C_p$;
 - Compartiment avec l'enzyme dénaturée : $P' = P + P^{\text{ext}} = \alpha \cdot C_p + P^{\text{ext}}$ soit $P^{\text{ext}} = P' - \alpha \cdot C_p = \alpha C_p' - \alpha \cdot C_p = \alpha (C_p' - C_p) = \alpha \cdot C_p^{\text{ext}} = P^{\text{ext}}$.
- La dénaturation commence dès qu'il existe une puissance d'excès donc dès que C_p^{ext} varie : autour de **40°C** sur le graphique.
On a $dH^{\text{ext}} = C_p^{\text{ext}} \cdot dT$, dans ce cas, $\Delta H = \int C_p^{\text{ext}} dT = \text{c'est l'aire sous la courbe}$.
- L'organisation tridimensionnelle de la protéine permet sa solubilité dans l'eau car les groupes hydrophiles sont tournés vers l'extérieur, laissant les parties hydrophobes vers l'intérieur (analogie avec les micelles). La dénaturation entraîne la perte de cette organisation.

B. Étude des protéines par osmométrie (ENS)**8. Le solvant n'a pas le même potentiel chimique dans les deux compartiments :**

$$\mu_{S,A} = \mu_S^\circ(T) + V_{m,S}^*(P_A - P^\circ) \text{ et}$$

$$\mu_{S,B} = \mu_S^\circ(T) + V_{m,S}^*(P_B - P^\circ) + RT \ln x_{1,B}$$

Les deux compartiments sont à la même température (T) et à la même pression (P°) avec $x_{1,B} < 1$, on n'est donc pas à l'équilibre. **Il y a transfert du solvant vers la phase de plus bas potentiel donc de la gauche vers la droite.**

9. À l'équilibre $\mu_{S,A}(T, P^\circ, x_{1,A} = 1) = \mu_{S,B}(T, P^\circ + \Pi, x_{1,B})$

$$\text{Soit } \mu_S^\circ(T) = \mu_S^\circ(T) + V_{m,S}^* \cdot \pi + RT \ln x_{1,B}$$

$$\text{Alors } V_{m,S}^* \cdot \Pi = -RT \ln x_{1,B} = -RT \ln(1 - x_{2,B}) \approx RT x_{2,B} = RT \frac{n_{2,B}}{n_{1,B} + n_{2,B}} \approx RT \frac{n_{2,B}}{n_{1,B}}$$

$$\text{De plus } V_{m,S}^* = \frac{V_S}{n_S} \approx \frac{V_B}{n_{1,B}}$$

$$\text{Enfin } \frac{V_B}{n_{1,B}} \Pi \approx RT \frac{n_{2,B}}{n_{1,B}} \Rightarrow \frac{V_B}{n_{2,B}} \Pi = \frac{V_B}{m_{2,B}} \Pi \times M_2 \approx RT \boxed{\frac{\Pi}{C_m} = \frac{RT}{M}}$$

10. Si la loi de Van't Hoff $\Pi = \frac{RT}{M} C_m$ est valable, alors Π est une fonction linéaire de C_m . Or la fig 5 – montre que $\Pi = f(C_m)$ n'est pas une droite, la loi de Van't Hoff ne s'applique donc pas.

$$\text{11. } 100 \frac{\pi}{C_m} = 100 \frac{RT}{M} + 100 RT A_2 \cdot C_m = 1,98 + 0,74 C_m$$

$$\text{Donc } 100 \frac{RT}{M} = 1,98 \text{ kPa.L.g}^{-1} = 1,98 \cdot 10^3 \text{ Pa.L.g}^{-1} = 1,98 \text{ Pa.m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\Rightarrow M = 1,25 \cdot 10^5 \text{ g/mol} = 125 \text{ kg.mol}^{-1}$$

et $100 RT A_2 = 0,74 \text{ kPa.L}^2 \cdot \text{g}^{-2} = 0,74 \cdot 10^3 \text{ Pa.m}^6 \cdot \text{kg}^{-2}$ soit $RT A_2 = 7,4 \text{ Pa.m}^6 \cdot \text{kg}^{-2}$ alors $A_2 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-2} \cdot \text{mol}$.

(l'unité de A_2 est déterminée par l'équation, $A_2 \cdot C_m$ homogène à 1/M).

12. On a toujours $\mu_{S,A}(T, P^\circ, x_{1,A} = 1) = \mu_{S,B}(T, P^\circ + \Pi, x_{1,B})$

$$\text{Cad } \mu_S^\circ(T) = \mu_S^\circ(T) + V_{m,S}^* \cdot \pi + RT \ln x_{1,B} + RT \ln \gamma$$

$$\text{Alors } V_{m,S}^* \cdot \pi = -RT \ln x_{1,B} - RT \ln \gamma = -RT \ln(1 - x_{2,B}) - RT \ln \gamma$$

$$V_{m,s}^* \cdot \pi \approx RTx_{2,B} - RT \ln \gamma = RT \frac{n_{2,B}}{n_{1,B} + n_{2,B}} - RT \ln \gamma \approx RT \frac{n_{2,B}}{n_{1,B}} - RT \ln \gamma$$

$$\text{De plus } V_{m,s}^* = \frac{V_B}{n_s} \approx \frac{V_B}{n_{1,B}}$$

$$\text{Enfin } \frac{V_B}{n_{2,B}} \Pi \approx RT - RT \frac{n_{1,B}}{n_{2,B}} \ln \gamma \Rightarrow \frac{V_B}{n_{2,B}} \frac{\Pi}{RT} \times M_2 = \frac{\Pi}{RT C_m} \times M_2 = 1 - \frac{n_{1,B}}{n_{2,B}} \ln \gamma$$

$$\text{Soit } \frac{\Pi}{RT C_m} = \frac{1}{M_2} - \frac{n_{1,B}}{M_2 n_{2,B}} \ln \gamma = \frac{1}{M} + A_2 \cdot C_m$$

$$\text{Par identification } A_2 \cdot C_m = -\frac{n_{1,B} V_B}{M_2 n_{2,B} V_B} \ln \gamma \approx -\frac{1}{C_m V_{m,1}^*} \ln \gamma$$

Alors $\gamma = \exp(-A_2 \cdot C_m^2 \cdot V_{m,1}^*)$ Le coefficient d'activité dépend bien de la concentration en enzyme.

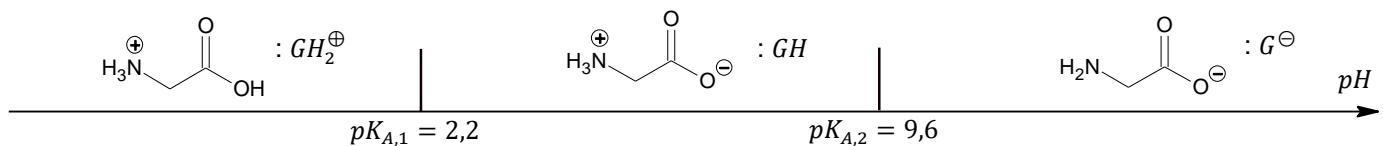
Ordre de grandeur pour le coefficient d'activité avec $A_2 = 3.10^{-3}$; $C_m = 1 \text{ g.L}^{-1} = 1 \text{ kg.m}^{-3}$ et $V_{m,1}^* = 20 \text{ mL.mol}^{-1}$ (si on prend de l'eau) = $20.10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{On trouve } A_2 \cdot C_m^2 \cdot V_{m,1}^* = 3.10^{-3} \cdot 1.20 \cdot 10^{-6} = 6.10^{-8}.$$

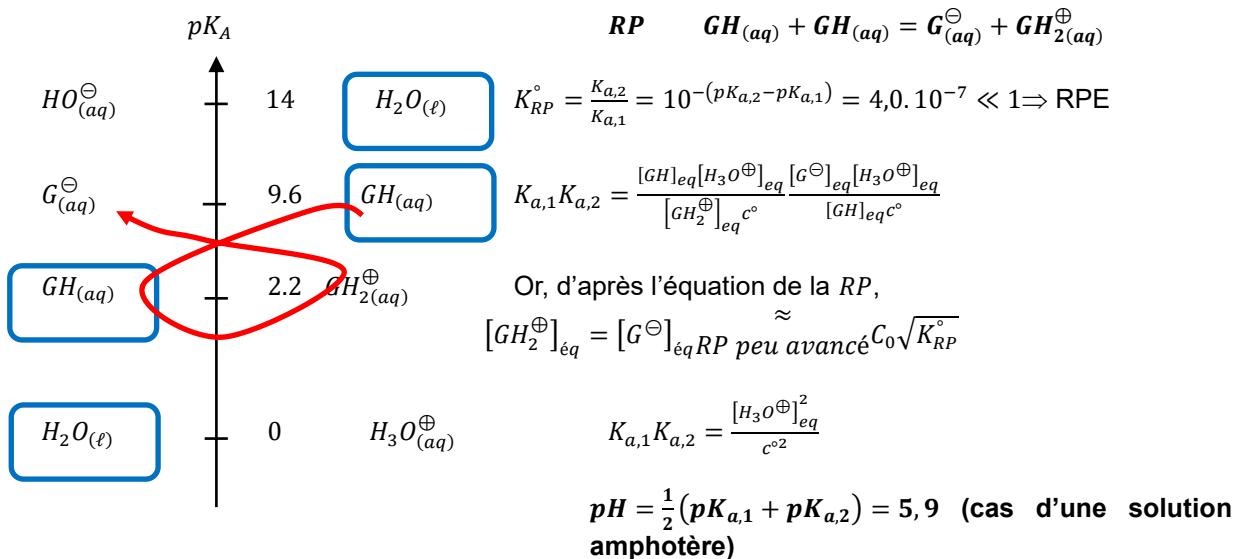
donc $\gamma \approx 1$.

C. Titrage d'un acide aminé contenu dans un complément alimentaire (Centrale 2025)

13. Diagramme de prédominance de la glycine :



14. La solution S_0 est une solution de glycine $\text{GH}_{(aq)}$ de concentration $c_{\text{GH}} = \frac{w_{\text{GH}} m_{\text{comprimé}}}{M_{\text{GH}} V_{S_0}^{\text{tot}}}$ environ égale à $6.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



Rmq : la RS la plus favorable est $\text{GH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{G}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $K = K_{a,1} = 10^{-9,6}$

RS << EC si $[\text{G}^-]_{RS} = h << [\text{G}^-]_{RPE} = [\text{G}^-]_{eq} = C_0 \sqrt{K_{RP}}$

Or $h = 10^{-5,9} << [\text{G}^-]_{eq} = 0.98 \times 500 / (75 \times 0.100) \sqrt{4,0 \cdot 10^{-7}} = 65,3 \sqrt{4,0 \cdot 10^{-7}} = 4,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

\Rightarrow La RPE est bien unique

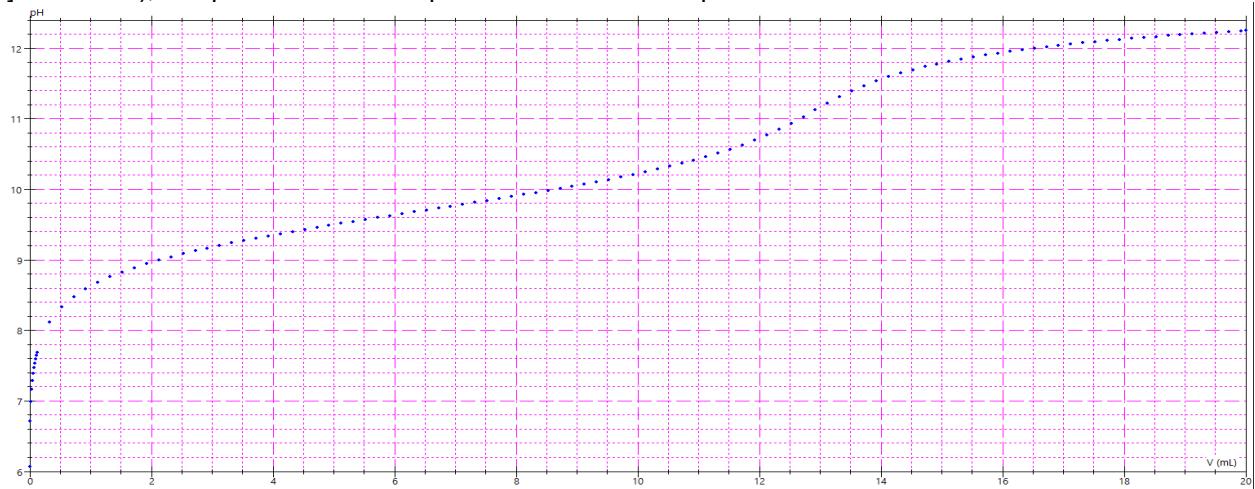
L'acidité de la glycine $\text{GH}_{(aq)}$ n'est pas suffisamment forte pour que l'équivalence puisse être repérée précisément par pH-métrie. En effet, la constante d'équilibre de la réaction support du titrage d'équation (\mathcal{T}'') est à peine supérieure à 10^4 .

$$(\mathcal{T}'') \quad \text{GH}_{(aq)} + \text{HO}_{(aq)}^- = \text{G}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \quad K_{\mathcal{T}''} = \frac{K_{a,2}}{K_e} = 10^{pK_e - pK_{a,2}} = 2,5 \cdot 10^4$$

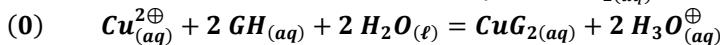
L'amplitude du saut de pH serait effectivement trop faible. Le logiciel Dozillaqueux (concepteur : Jean-Marie Biansan) permet de simuler, lors du titrage de 20,0 mL de la solution S_0 , l'évolution du pH

en fonction du volume versé de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $(Na^+ + HO^-)_{(aq)}$ à la concentration $1,003 \cdot 10^{-1} mol \cdot L^{-1}$:

Rmq : A la demie équivalence le pH vaut $pK_a = 9.6$, et le pH de la solution titrante est d'environ 13 ($[HO^-] \approx 0.1 \text{ mol/L}$), l'amplitude du saut ne peut excéder 3.4 unité pH : c'est faible...



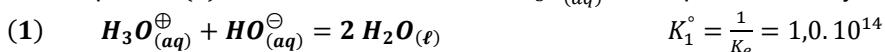
15. Équation de la réaction de formation du complexe $CuG_2(aq)$:



16. La solution contient donc :

- Cu^{2+} restant
- $CuG_2(aq)$
- H_3O^+

La réaction d'équation (0) forme des ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$, titrés par les ions hydroxyde $HO^-_{(aq)}$:



La réaction de titrage d'équation (1) est **quantitative**.

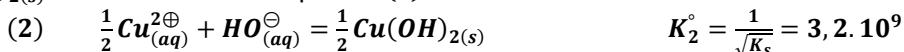
Remarques

1 - Le titrage est un **titrage indirect**. Les **ions cuivre(II)** doivent donc être introduits **en excès** par rapport à la glycine $GH_{(aq)}$, ce qui est bien le cas puisque :

$$\frac{n_{Cu^{2+}}^S}{1} > \frac{n_G^S}{2} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n_G^S = \frac{V_{S_0}^{titrée}}{V_{S_0}^{tot}} \frac{w_{GH} m_{comprimé}}{M_{GH}} \approx 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{Cu^{2+}}^S = C_{Cu(NO_3)_2} V_{Cu(NO_3)_2} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$$

On titre alors l'un des produits de la réaction

2- **Le point anguleux** correspond donc à la **précipitation de l'hydroxyde de cuivre** $Cu(OH)_2(s)$ selon la réaction d'équation (2) :



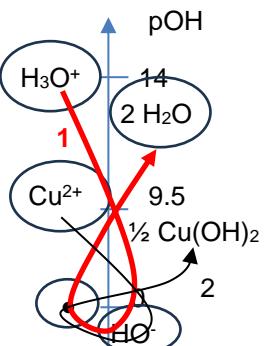
$K_2^\circ < \frac{K_1^\circ}{10^4}$ Les réactions d'équations (1) et (2) sont bien **consécutives**.

3- Pour prévoir l'ordre des réactions d'équations (1) et (2) et justifier leur caractère consécutif en comparant leurs constantes d'équilibre, on ajuste les équations de réactions avec le **même nombre stœchiométrique pour le réactif titrant, l'ion hydroxyde $HO^-_{(aq)}$** .

- 4- Pour s'assurer que c'est l'hydroxyde de cuivre(II) qui précipite, on peut retrouver la valeur du pH de début de précipitation.

$$[Cu^{2+}]_{équivalence} = \frac{n_{Cu^{2+}}^{équivalence}}{V_{tot}^{équivalence}} = \frac{n_{Cu^{2+}}^S - \frac{1}{2} n_G^S}{V_{S_0}^{titrée} + V_{Cu(NO_3)_2} + V_{eq}}$$

$$\text{Or} \quad \begin{cases} K_s = \frac{[Cu^{2+}]_{équivalence} [HO^-]_{équivalence}^2}{c^{o3}} \\ K_e = \frac{[H_3O^+]_{équivalence} [HO^-]_{équivalence}}{c^{o2}} \end{cases}$$



$$\text{Soit } \quad pH = pK_e - \frac{1}{2}pK_s + \frac{1}{2} \log_{10} \left(\frac{(v_{S_0}^{titrée} + v_{Cu(NO_3)_2} + v_{eq})c^\circ}{n_{Cu^2+}^S - \frac{1}{2}n_G^S} \right)$$

$$\quad \quad \quad pH = 5,3$$

On trouve une valeur voisine de la valeur lue sur la courbe de titrage. L'écart s'explique sûrement par le fait que les solutions ne sont pas idéales et par l'imprécision de la mesure du *pH*.

$$\begin{aligned}
 17. \text{ D'une part } n_G^S &= \frac{v_{S_0}^{\text{titrée}}}{v_{S_0}^{\text{tot}}} \frac{m_{GH}^{\text{comprimé}}}{\mathcal{M}_{GH}} \\
 \text{ D'autre part } n_G^S &\stackrel{\text{d'après } d'eq(0)}{=} n_{H_3O^\oplus}^{\text{formé par (0)}} \stackrel{\text{d'après l'équation(1)}}{=} n_{HO^\ominus}^{\text{aj eq}} = C\mathcal{V}_{eq} \\
 \text{ Soit } m_{GH}^{\text{comprimé}} &= \frac{v_{S_0}^{\text{tot}}}{v_{S_0}^{\text{titrée}}} \mathcal{M}_{GH} C\mathcal{V}_{eq} \quad m_{GH}^{\text{comprimé}} = 488,51 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

En négligeant les incertitudes liées à l'utilisation de la verrerie de précision (pipettes jaugées, fioles jaugées, burettes graduées), on utilise les formules de propagations

$$u(m_{GH}^{comprimé}) = \sqrt{\left(\frac{u(C)}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(v_{eq})}{v_{eq}}\right)^2}$$

Donc $m_{CH}^{\text{comprimé}} = 488,5 \text{ mg}$ et $u(m_{CH}^{\text{comprimé}}) = 2,1 \text{ mg}$

Attention 2 CS pour $u(m_{GH}^{comprimé}) \Rightarrow$ l'incertitude porte sur le 10^{ème} de mg, d'où la cohérence avec la valeur de m donné au 10^{ème} de mg

18. D'après le titrage : $\begin{cases} m_{GH,titrage}^{comprimé} = 488,5 \text{ mg} \\ u(m_{GH,titrage}^{comprimé}) = 2,1 \text{ mg} \end{cases}$ D'après la notice : $\begin{cases} m_{GH,notice}^{comprimé} = 490 \text{ mg} \\ u(m_{GH,notice}^{comprimé}) = 3 \text{ mg} \end{cases}$

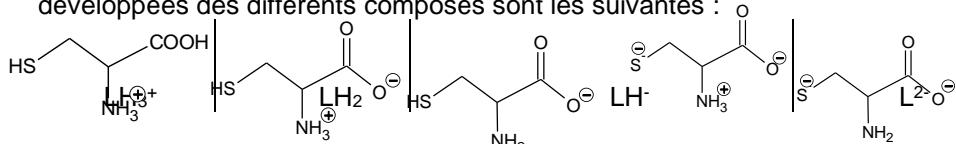
Calcul de l'écart normalisé (Z -score) :

$$Z = \frac{|m_{GH, tirage}^{\text{comprimé}} - m_{GH, notice}^{\text{comprimé}}|}{\sqrt{u(m_{GH, tirage}^{\text{comprimé}})^2 + u(m_{GH, notice}^{\text{comprimé}})^2}}$$

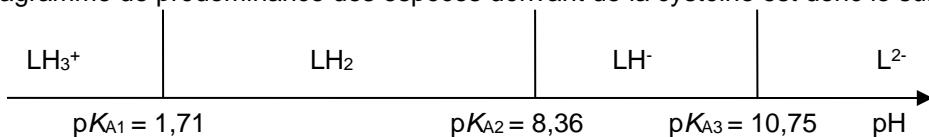
La mesure de la masse de glycine dans un sur la notice du complément alimentaire

D- (G2E)

19. Compte-tenu des indications figurant dans le document 1 concernant la cystéine, les formules semi-développées des différents composés sont les suivantes :



20. Le diagramme de prédominance des espèces dérivant de la cystéine est donc le suivant :



21. On observe 2 sauts : un saut de pH très marqué pour $V_{E1} = 5,0 \text{ mL}$ puis 1 autre très peu marqué pour $V_{E2} = 10 \text{ mL}$ (on devine vaguement un 3^{ème} saut $V_{E3} = 15 \text{ mL}$). $\text{pKa}_3 > 10 \Rightarrow$ la réaction ne sera pas quantitative ce qui ne donne pas un saut exploitable. $\Delta \text{pKa}_{1,2} > 4 \Rightarrow$ dosage successif.

- (1) $0 < V < V_{E1}$: $\text{LH}_3^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{LH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $K_1 = \frac{Ke}{Ka_1} = 10^{12,29} > 10^4$ réaction quantitative
 - (2) $V_{E1} < V < V_{E2}$: $\text{LH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{LH}^- + \text{H}_2\text{O}$ $K_2 = \frac{Ke}{Ka_2} = 10^{5,64} > 10^4$ réaction quantitative
 - (3) $V_{E2} < V$ $\text{LH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{L}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $K_3 = \frac{Ke}{Ka_3} = 10^{3,25} < 10^4$ réaction non quantitative

22. La concentration C_0 en chlorure de cystéinium est déduite de la relation à l'équivalence (égalité des quantités de matière initiale en acide et versée à l'équivalence en base) :

$$C_0 V_0 = C V_{E1} \text{ soit : } C_0 = C \frac{V_{E1}}{V_0}$$

$$\text{AN : } C_0 = 0,100 \text{ mol/L}$$

23. On attribue les différentes courbes aux différentes espèces en analysant l'évolution des courbes selon le pH :

① : espèce présente en milieu acide dont le pourcentage décroît donc espèce la plus protonnée : $\textcircled{1} = \text{LH}_3^+$
 ② : espèce dont le pourcentage croît de façon corrélée à la décroissance de ① puis décroît après la première équivalence : $\textcircled{2} = \text{LH}_2$

③ : espèce dont le pourcentage croît de façon corrélée à la décroissance de ② puis décroît après la deuxième équivalence : $\textcircled{3} = \text{LH}^-$

④ : espèce dont le pourcentage croît de façon corrélée à la décroissance de ③ et seule espèce présente après la troisième équivalence : $\textcircled{4} = \text{L}^{2-}$

24. **pKa₂ et pKa₃ peuvent être déterminés expérimentalement** comme les valeurs des pH aux deuxième ($V = 7,5 \text{ mL}$) et « troisième » ($V = 12,5 \text{ mL}$) demi-équivalences : on retrouve bien les valeurs théoriques à la précision de la mesure près.

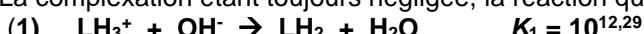
Le **chlorure de cystéinium est avant titrage déjà fortement dissocié** du fait de la faible valeur de pKa₁ et la constante d'acidité ne peut être déterminée simplement.

Rmq : Grâce aux courbes simulées, on peut retrouver le pKa en se plaçant à $V \approx 0,6 \text{ mL}$ intersection de ① et ② et en reportant sur la courbe de dosage, on y lit pKa₁ = pH ≈ 1,8

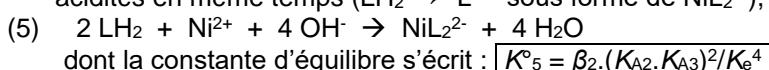
25. Avant de commencer le dosage, la réaction prépondérante, compte tenu des espèces introduites est :
 $(4) \quad 2 \text{LH}_3^+ + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{NiL}_2^{2-} + 6 \text{H}^+$ dont la constante d'équilibre s'écrit : $K^o_4 = \beta_2 / (K_{A1} K_{A2} K_{A3})^2$

AN : $K^o_4 = 10^{-21,46}$ Cette réaction n'est clairement pas favorable et la complexation est bien négligeable.

26. La complexation étant toujours négligée, la réaction qui se produit pour $0 < V \text{ (mL)} < 5$ reste :



27. Dans la deuxième partie du dosage ($5 < V \text{ (mL)} < 10$ et même jusqu'à 15 mL car on dose les 2 dernières acidités en même temps ($\text{LH}_2 \rightarrow \text{L}^{2-}$ sous forme de NiL_2^{2-}), le complexe se forme selon :



28. Tableau d'avancement (en quantités de matière)

	2 LH ₂	+	Ni ²⁺	+	4 OH ⁻	→	NiL ₂ ²⁻	+	2 H ₂ O
EI :	$C_0 V_0$		$C_0 V_0/2$		n_{aj}		0		Ex
E :	$C_0 V_0 - 2\xi$		$C_0 V_0/2 - \xi$		$n_{aj} - 4\xi$	ξ		Ex	
EF :	$C_0 V_0/2$		$C_0 V_0/4$		ξ		$C_0 V_0/4$	Ex	

On cherche n pour que $n_F(\text{Ni}^{2+}) = n_F(\text{NiL}_2^{2-})$ et que OH⁻ soit limitant

Donc $C_0 V_0/2 - \xi = \xi$ et $n_{aj} \approx 4\xi$, cad $\xi = C_0 V_0/4$ et $n_{aj} \approx C_0 V_0 = CV_{E1}$

Il faut donc ajouter V_{E1} (en plus des V_{E1} qui ont servi pour le 1^{er} saut) : $V_{versé} = 2V_{E1} = 10 \text{ mL}$

Donc pour un volume versé de 10,0 mL, situé à la demi-équivalence de la réaction (5), on peut déterminer la constante β_2 ; en effet, l'ion métallique et le complexe seront alors en même concentration et la concentration résiduelle de LH₂ sera facile à calculer grâce au tableau d'avancement. La seule inconnue sera alors β_2 .

Le volume total est $2V_0$ (volume de solution initiale) + $V_0/2$ (= V_{E1} volume versé à la première équivalence) + $V_0/2$ (= V_{E1} volume versé pour atteindre la demi-équivalence de (5)) = $2V_0 + V_0/2 + V_0/2 = 3V_0$.

$$\text{On a donc bien : } [\text{NiL}_2^{2-}] = [\text{Ni}^{2+}] \left(= \frac{C_0 V_0}{4 \times 3 V_0} = \frac{C_0}{12} \right)$$

L'espèce majoritaire parmi les espèces acido-basiques est LH₂ dont la concentration est $[\text{LH}_2] = \frac{C_0 V_0}{2 \times 3 V_0} = \frac{C_0}{6}$

$$\text{Or } K^o_5 = \frac{\beta_2 K_{A2}^2 K_{A3}^2}{K_e^4} = \frac{[\text{NiL}_2^{2-}] C^{o4}}{[\text{Ni}^{2+}] [\text{LH}_2]^2 [\text{OH}^-]^4} = \frac{[\text{NiL}_2^{2-}] C^{o4} h^4}{[\text{Ni}^{2+}] [\text{LH}_2]^2 K_e^4} = \frac{C^{o4} h^4}{\left(\frac{C_0}{6}\right)^2 K_e^4}$$

$$\text{D'où } \log K^o_5 = \log \beta_2 - 2pK_{A2} - 2pK_{A3} + 4pK_e = -4pH - 2\log\left(\frac{C_0}{6}\right) + 4pK_e$$

$$\Rightarrow \log \beta_2 = 2pK_{A2} + 2pK_{A3} - 4pH - 2\log\left(\frac{C_0}{6}\right) = 2\left(pK_{A2} + pK_{A3} - 2pH - \log\left(\frac{C_0}{6}\right)\right)$$

Soit **AN : $\log \beta_2 = 21,4$; valeur cohérente**

PARTIE II : PRODUCTION DU STYRENE (MP)

29. On a $\Delta_rG^\circ = -RT\ln K^\circ = \Delta_rH^\circ - T\Delta_rS^\circ$ soit $\ln K^\circ = -\Delta_rH^\circ/(RT) + \Delta_rS^\circ/R$.

Sur le graphe fourni, l'ordonnée est K° en échelle logarithmique, l'abscisse est $1/T$. On observe bien une fonction affine. La pente vaut $-\Delta_rH^\circ/R$ et l'ordonnée à l'origine Δ_rS°/R .

On peut calculer la pente à partir de deux points : $\frac{\ln(0.7) - \ln(4.10^{-10})}{0.0010 - 0.0025} = -1.42 \cdot 10^4$ soit $\Delta_rH^\circ = 118 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

La réaction est **endothermique**.

Puis l'ordonnée à l'origine : $\ln(0.7) - 0.0010 \cdot (-1.42 \cdot 10^4) = 13,8$ soit $\Delta_rS^\circ = 115 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$.

L'entropie standard de réaction est positive ceci est en accord avec l'augmentation de la quantité de matière de gaz au cours de la réaction, car c'est aussi une **augmentation du désordre**.

30. On part d'un état d'équilibre pour lequel $Q_{rl} = K_l^\circ$.

Le quotient réactionnel s'écrit : $Q_r = \frac{x_S x_{H_2} P}{x_{E_P} P^\circ}$. Au cours d'une augmentation de pression à température et composition constante, K° est inchangée (car elle ne dépend que de la température) et le quotient réactionnel Q_r augmente donc $Q_{rF} > Q_{rl} = K_l = K_F^\circ$ et le **système va évoluer dans le sens retour** ($\Delta_rG_F = RT\ln(Q_{rF}/K_F) > 0$). La réaction est **favorisée par des basses pressions**.

31. On part d'un état d'équilibre pour lequel $Q_{rl} = K_l^\circ$.

D'après la loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_rH^\circ}{RT^2}$ et comme la réaction est endothermique ; une élévation de température à pression et composition constantes va augmenter la constante d'équilibre. Comme Q_r est inchangé, on a alors $Q_{rF} = Q_{rl} = K_l < K_F^\circ$ et le **système va évoluer dans le sens direct** ($\Delta_rG_F = RT\ln(Q_{rF}/K_F) < 0$). La réaction est **favorisée pour des hautes températures**.

32. Il faut examiner les différentes conditions expérimentales. On peut à partir du graphe fourni calculer la constante d'équilibre à $650^\circ\text{C} = 923\text{ K}$ (soit $1/T = 0,00108$) : $K^\circ = 0,20$ cette constante est assez faible, la réaction est peu déplacée dans le sens direct a priori.

- La réaction est favorisée par des **hautes températures** (car elle est endothermique), la température industrielle choisie est déjà assez importante, chauffer davantage coûterait beaucoup trop cher. On peut calculer la température d'inversion : $T_i = \Delta_rH^\circ/\Delta_rS^\circ = 1026\text{ K}$, on est en-dessous ($K^\circ < 1$).

- Pour **favoriser la cinétique** de la réaction qui doit déjà être assez favorable à 650°C en phase gazeuse, on ajoute un catalyseur (qui ne modifie pas la position d'équilibre).

- Pour déplacer la réaction dans le sens direct, on pourrait travailler à plus basse pression au lieu de 1 bar mais la cinétique serait alors trop lente.

- Pour favoriser thermodynamiquement la réaction, **on ajoute de la vapeur d'eau**. Le quotient réactionnel peut aussi s'écrire sous la forme suivante : $Q_r = \frac{n_S n_{H_2} P}{n_{E_P} n_{tot} P^\circ}$ ainsi si on augmente la quantité de matière de gaz (en ajoutant de la vapeur d'eau), à température et pression fixées, on diminue Q_r alors que K° reste fixe, donc $Q_{rF} < Q_{rl} = K_l = K_F^\circ$ et la réaction déplacée dans le sens direct. C'est pour cette raison qu'on ajoute de la vapeur d'eau.

33. A $T=650^\circ\text{C}$ $K=0,20$ peu importe l'ajout d'eau ou non.

	$E = S + H_2$	H_2O	n_{tot}^{gaz}
EI	n_0	λn_0	
EF	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$	$\lambda n_0 + n_0(\lambda+1+\alpha)$

On doit résoudre : $K^\circ = \frac{\alpha^2 P}{(1-\alpha)(\lambda+1+\alpha)P^\circ}$

Sans vapeur d'eau : $K^\circ = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)}$ sous 1 bar à 650°C , on obtient $\alpha = 0,41$. Ce taux est très faible.

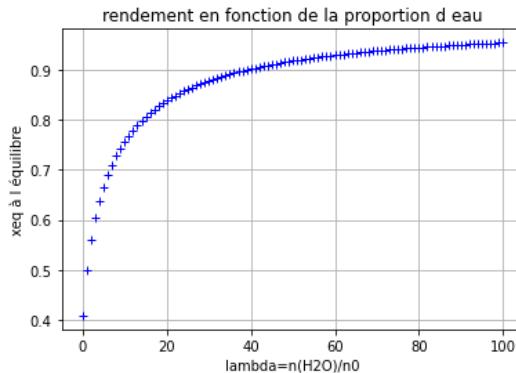
Avec $n_{eau} = 5n_0$, cad λ , $K^\circ = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(6+\alpha)}$ et $\alpha = 0,67$. Ce taux est plus important mais il faudra probablement recycler le réactif n'ayant pas réagi pour optimiser le processus.

34.

```

7  #1- importation des bibliothèques
8  import matplotlib.pyplot as plt
9  #import scipy.optimize as op
10 import numpy as np
11
12 #2- données
13 K=0.20
14 Ptot = 1 #bar
15 P0=1#bar
16 lambda_min=0
17 lambda_max=100
18 N=100
19 precision=1E-5
20
21 # 3- création de la fonction dichotomie
22 def dicho(a,b,f,precision):
23     while abs(b-a) > precision :
24         m=(a+b)/2
25         if f(a)*f(m) < 0:
26             b=m
27         else:
28             a=m
29     return (a+b)/2
30
31 #3- définition du polynôme à annuler
32 def f(x,l):
33     return x**2*Ptot-K*(1-x)*(l+1+x)*P0
34
35 #3- liste des abscisses
36 lambda_abs=np.linspace(lambda_min,lambda_max,N+1)
37
38 #3-recherche des X_eq pour chaque LAMBDA
39 x_eq=[]
40
41 for i in range(len(lambda_abs)):
42     def g(x):
43         return f(x,lambda_abs[i])
44     x_eq.append(dicho(0,1,g,precision))
45
46 #4-tracé de la courbe tau=f(t)
47 plt.plot(lambda_abs,x_eq, '+b')
48
49 plt.title('rendement en fonction de la proportion d eau')
50 plt.xlabel('lambda=n(H2O)/n0')
51 plt.ylabel('xeq à l équilibre')
52 plt.grid()
53 plt.show()

```

35. Transformation isobare, adiabatique $\Rightarrow \Delta H_{\text{tot}} = 0 \text{ J} = \Delta H_{\phi} + \Delta H_{\chi}$

	E = S + H ₂	H ₂ O	Calo
EI	n ₀	5n ₀	Présent
EF	0	n ₀	5n ₀ présent

Chaleur reçue par la réaction $\Delta H_{\chi} = \Delta rH^{\circ} \times n_0$

Refroidissement de tout ce qui reste puisque la réaction est endothermique : $\Delta H_{\phi} = \sum_{i \text{ restant}} C p_{mi} (T_F - T_I) = (T_F - T_I) (n_0 C p_{m,S} + n_0 C p_{m,H2} + 5n_0 C p_{m,H2O} + C(\text{calo})) = (T_F - T_I) (10 \times 182 + 10 \times 28 + 50 \times 36 + 250) \Delta H_{\phi} = 4150(T_F - T_I)$

<div[](https://i.imgur.com/3Q9zJLc.png)

<div[](https://i.imgur.com/3QDfDfD.png)

$$\Delta H_{\text{tot}} = 0 \text{ J} = \Delta H_{\varphi} + \Delta H_x$$

$$\Delta H_{\varphi} = 5n_0 C p_{m, H2O} (T_0 - T_{I2})$$

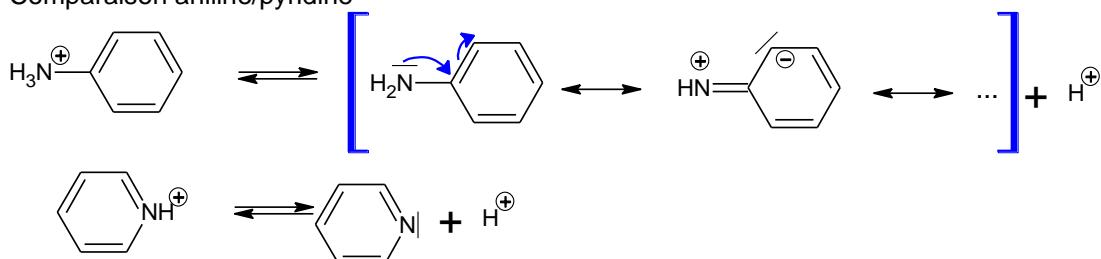
$$\Rightarrow \Delta R^{\circ} \times n_0 + 5n_0 C_{p,m,H2O}(T_0 - T_{I?}) = 0 \Rightarrow T_{I?} = T_0 + \frac{\Delta R^{\circ}}{5C_{p,m,H2O}} = 1.32 \cdot 10^3 K$$

PARTIE III :

A : X. ENS, ESPCI

37. Regardons l'équilibre A/B avec chacune des amines

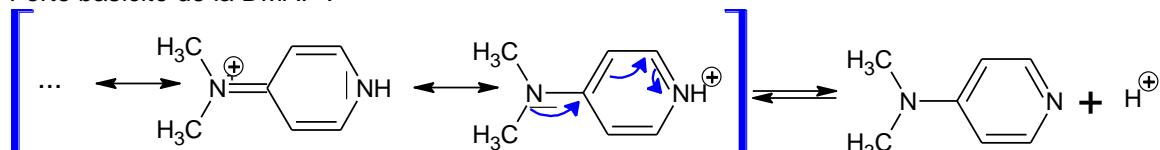
Comparaison aniline/pyridine



On voit que la déprotonation conduit à une base beaucoup plus stable dans le cas de l'aniline, car **le dnl porté par le N de l'aniline est conjugué** avec le cycle aromatique, ainsi la base associée est beaucoup plus stable : le pK_a de l'aniline est plus faible \Rightarrow la pyridine est une base plus forte : plus facilement protonable.

Donc la protonation de la DMAP se fait principalement sur le N de la fonction pyridine.

Forte basicité de la DMAP :



On peut montrer avec des FM que l'acide conjugué de la DMAP est stabilisé par effet +M du groupe -N(CH₃)₂.

Or plus l'acide est stable, moins il aura tendance à céder son proton, donc plus il est faible et plus la base associée est forte.

38. A : cétalisation des 2 diols vicinaux : 6) (c'est en fait une trans-acétalisation de bilan $8 + 2(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2 \equiv 7 + 4 \text{CH}_3\text{OH}$)

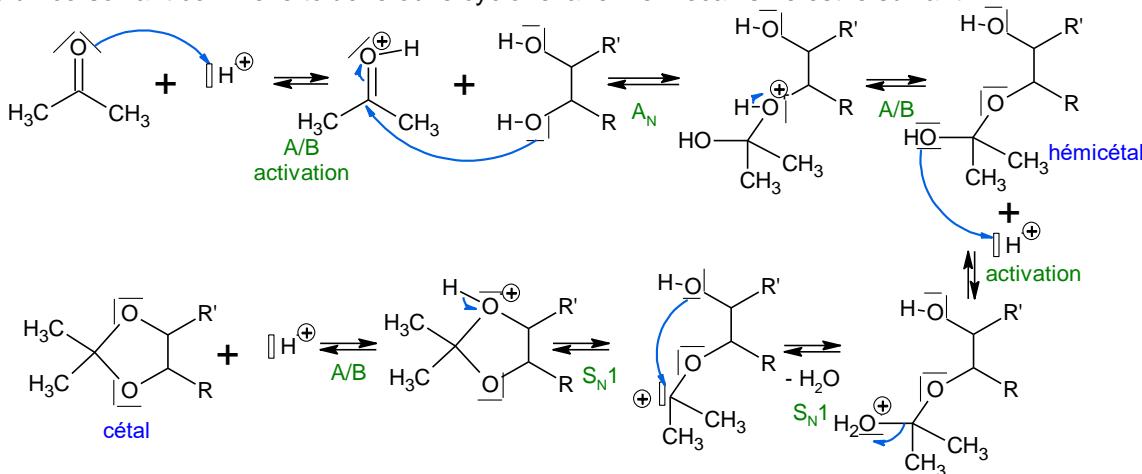
C : activation des alcools en ester mésoxylique : 2)

D : formation d'une amine tertiaire par S_N avec $Bn-NH_2$ soit $Ph-CH_2-NH_2$ · 5)

Etape	A	B	C
COP	6	2	5

39. On aurait pu proposer une double cétalisation avec la propanone : $8 + 2(\text{CH}_3)_2\text{C=O} \rightleftharpoons 7 + 2\text{H}_2\text{O}$

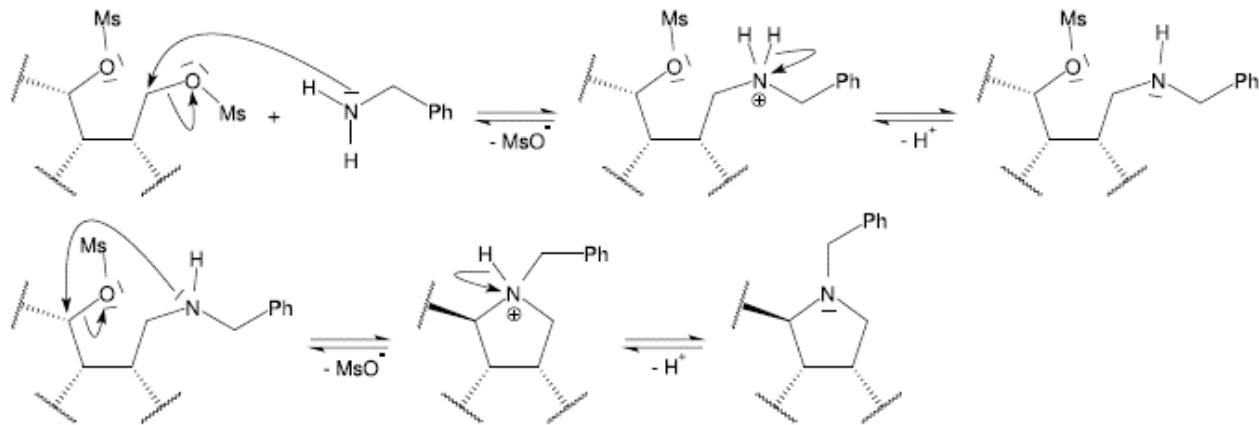
Il faut une **catalyse acide avec de l'APTS** par exemple. Cette réaction étant équilibrée, il faut déplacer l'équilibre dans le sens direct c'est-à-dire faire diminuer Q_r . Pour cela on va placer la **propanone en excès** et **enlever H_2O** au fur et à mesure par distillation hétéroazotropique à l'aide d'un **montage Dean-Stark**, il faut donc un co-solvant comme le toluène ou le cyclohexane. Le mécanisme est le suivant :





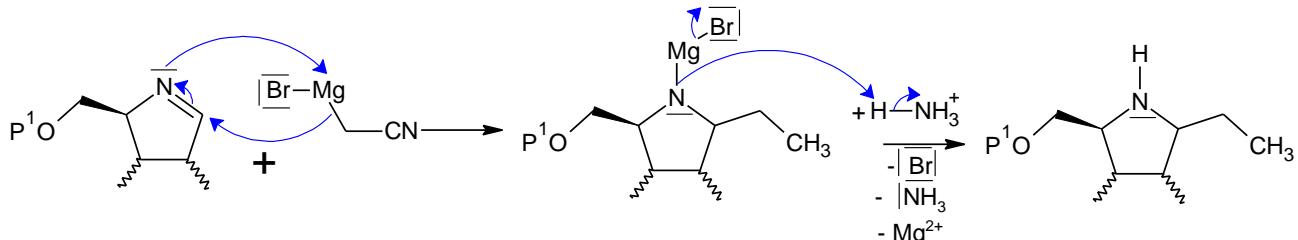
Il ne faut pas opérer en milieu acide lors de cette étape **pour éviter l'hydrolyse des cétals** en cas d'acide aqueux.

41. Les R-Nucléofuges sont primaire et 2ndaire, le solvant à l'air d'être l'amine (polaire protique). Pour le dérivé primaire, on s'attend à une **$\text{S}_{\text{N}}2$** . Pour le dérivé 2ndaire, on peut s'attendre à un mécanisme de type **$\text{S}_{\text{N}}2$** (bien que le solvant soit polaire). En effet, le nucléophile étant le solvant est en très grande quantité : la vitesse de la **$\text{S}_{\text{N}}2$** sera donc très grande ($v = k[\text{R-nucléofuge}][\text{Ph-CH}_2\text{-NH}_2]$).



L'amine en excès va pouvoir aussi capter les protons libérés par ce mécanisme.

42. Il faut créer une liaison C-C sur une imine (qui réagit comme un carbonyle), on peut proposer organomagnésien $\text{Br}-\text{Mg}-\text{CH}_2\text{-CN}$ ou le carbanion $|\text{CH}_2\text{-CN}$ qui est stabilisé par effet $-\text{M}$ de $\text{C}\equiv\text{N}$ (pour le générer : $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N} + \text{LDA}$).



L'hydrolyse acide doit être assez douce pour ne pas déprotéger le diol par hydrolyse de la fonction cétal.

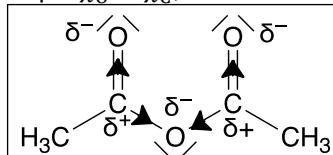
43. Le H protique de l'alcool pourrait réagir **par réaction A/B avec l'organomagnésien** ou le carbanion stabilisé. Il est alors nécessaire de la protéger.

44. Il faut un groupe protecteur qui résiste :

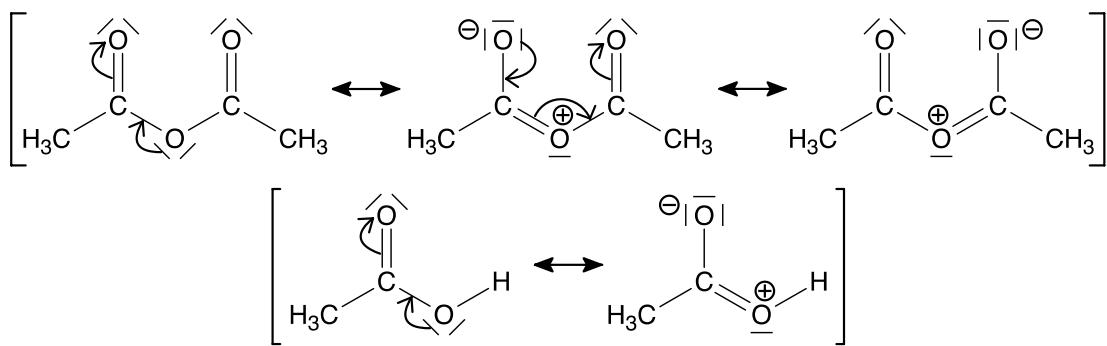
- à l'hydrogénéation catalytique \Rightarrow ça ne peut pas être $\text{Ph-CH}_2\text{Br}$.
- à la LDA (base forte encombrée)
- à un organomagnésien
- qui résiste à l'hydrolyse acide forte pour ne pas déprotéger le diol vicinal en même temps que P_1 : on exclut DHP , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$
 \Rightarrow il ne reste que $\text{tBu}(\text{Ph})_2\text{SiCl}$, groupe protection $-\text{Si}(\text{Ph})_2\text{tBu}$ (formation d'un éther silyle).

B. Centrale 2024

45. Dans l'anhydride éthanoïque comme dans l'acide éthanoïque, le ou les atome(s) de carbone fonctionnel(s) est (sont) électrophile(s) : étant donné que $\chi_0 > \chi_c$, les liaisons $\text{C}^{\delta+} = \text{O}^{\delta-}$ et $\text{C}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}$ sont polarisées.

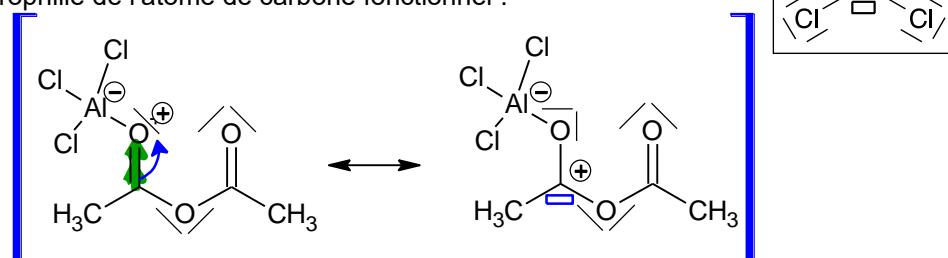


Les groupements $-\text{O} - \text{C}(\equiv \text{O})\text{CH}_3$ et $-\text{O} - \text{H}$ sont néanmoins mésomères donneurs, comme le montrent les formules de Lewis mésomères : ils atténuent la charge partielle $\delta +$ sur l'atome de carbone et donc son électrophilie. Cependant, dans l'anhydride éthanoïque, le transfert électronique de l'atome d'oxygène vers chacun des atomes de carbone est en moyenne plus faible que dans l'acide éthanoïque, de sorte qu'il conserve deux atomes de carbone davantage électrophiles que celui de l'acide éthanoïque :



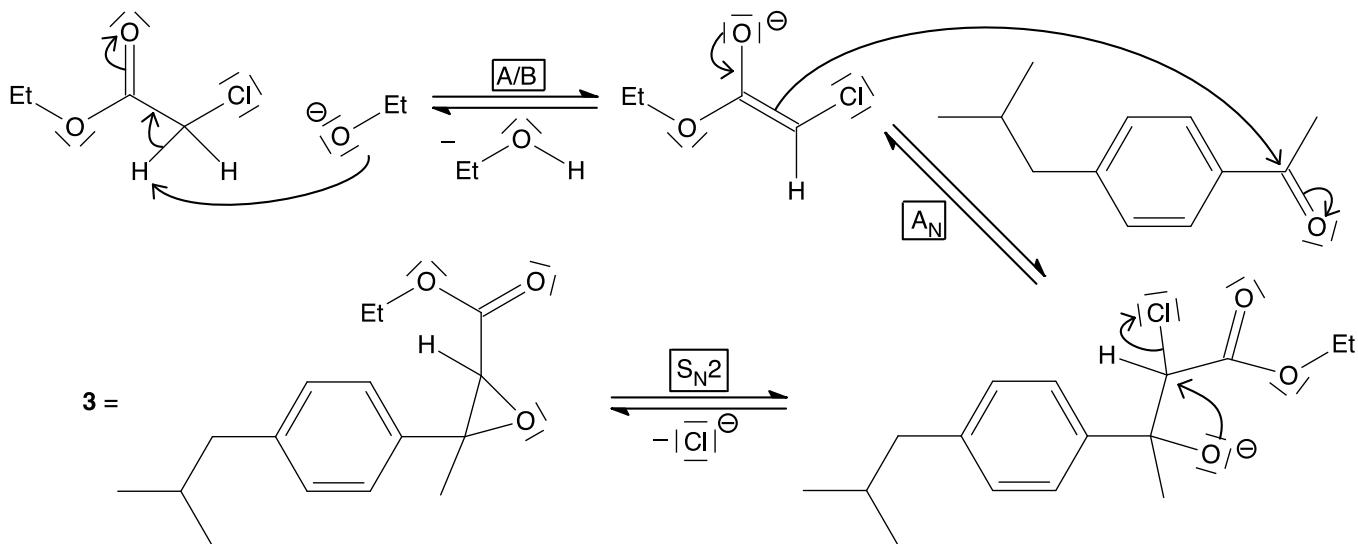
46. AlCl_3 : $3 + 3 \times 7 = 24$ électrons de valence

La formation d'un adduit de Lewis accroît la polarisation de la liaison double C = O ainsi que l'électrophilie de l'atome de carbone fonctionnel :

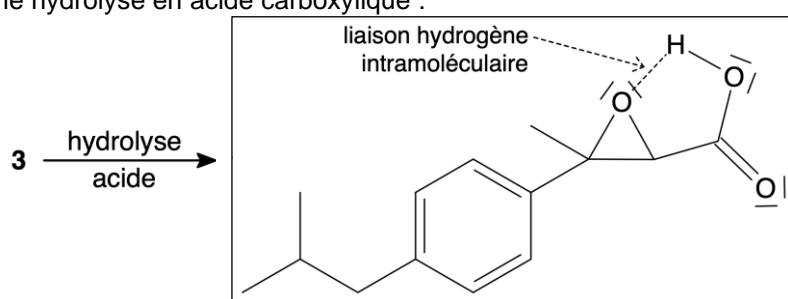


47. L'ion éthanolate EtO^- est une **base suffisamment forte** pour rendre possible la formation avancée d'un ion énolate d'ester (voir ci-dessous). La fonction ester pouvant subir une réaction d'addition nucléophile suivie d'une élimination, on doit normalement éviter que la base employée ne soit nucléophile. L'ion éthanolate est un **bon nucléophile**, mais la **transestérification** qui en résulte est **dégénérée**, ce qui rend son choix judicieux.

Mécanisme de la transformation :



48. L'ester 3 subit une hydrolyse en acide carboxylique :



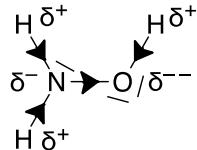
49. La BV est une OM a caractère σ^* : $\sigma^*(\text{O-H})$ et $\sigma^*(\text{ON})$ principalement (recouvrement axial entre les

OA des atomes selon l'axe des différentes liaisons)

La HO est une OM à caractère $\pi^*(O - N)$ (recouvrement latéral entre ces OA).

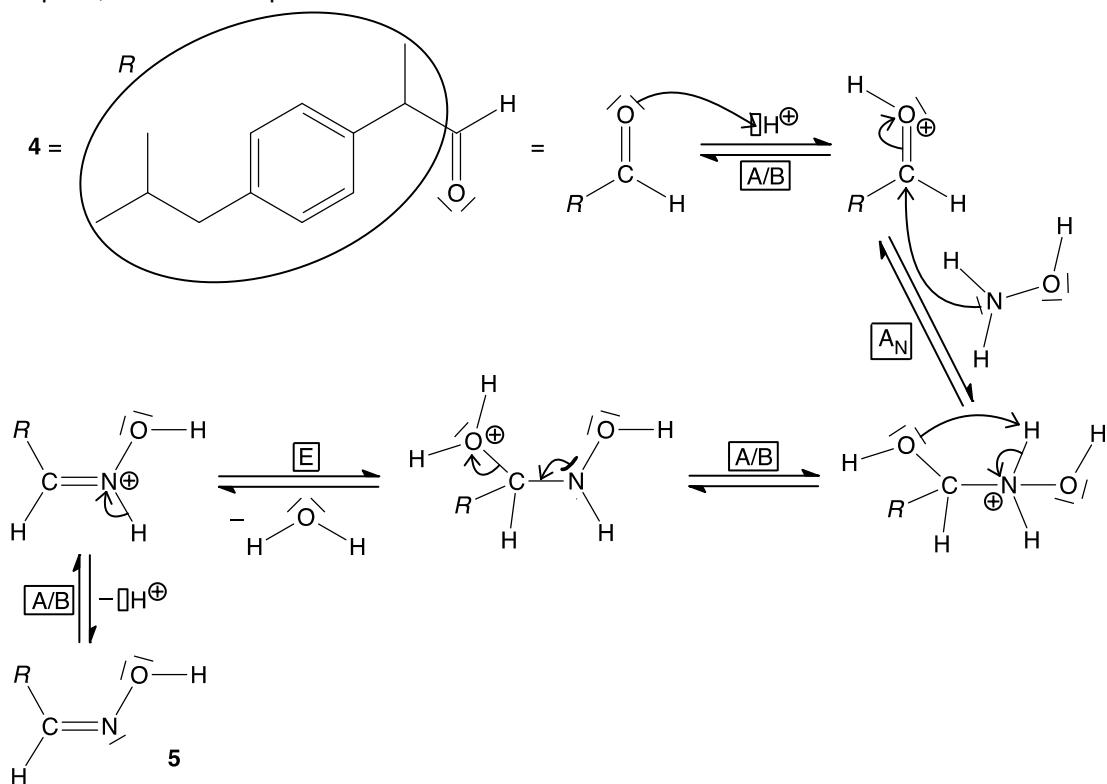
50. Sous contrôle frontalier, d'après le Th. De Fukui, le nucléophile est représenté par sa HO. La HO de l'hydroxylamine étant plus développée sur l'**atome d'azote**, il s'agit de son **site le plus nucléophile sous contrôle frontalier**.

En l'absence de données sur les charges partielles calculées à partir de la théorie des OM, on se rabat sur le modèle de Lewis pour les imaginer :



Comme $\chi_O > \chi_N$, l'**atome d'oxygène** serait le plus chargé négativement, en faisant peut-être le **site le plus nucléophile sous contrôle de charge**.

51. Compte-tenu de la structure du produit 5, l'atome d'azote de l'hydroxylamine joue le rôle d'atome nucléophile, comme l'indique le second acte élémentaire du mécanisme suivant :



On en déduit que **la transformation semble sous contrôle frontalier**.

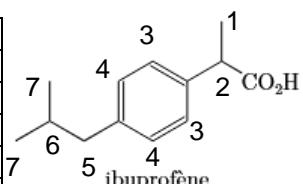
52. La configuration de l'atome de carbone asymétrique de l'ibuprofène ne dépend que de l'**étape n°2**. Elle est résulte de la face sur laquelle l'énolate d'ester attaque l'atome de carbone du groupement carbonyle du composé 2. Or, l'addition nucléophile est équiprobable sur les deux faces, de sorte que la transformation **n'est pas énantiomélique**. On obtient en fin d'étape 2 et en fin de synthèse un mélange racémique de deux énantiomères.

53. Si ce solvant possède des atomes d'hydrogène, il provoquera l'apparition de signaux sur le spectre. Le solvant étant en excès, les signaux provoqués par celui-ci seront très intenses (intégration grande), ce qui écrasera les signaux des solutés... On substitue les 1H par des $^2H = D$ ne provoquant aucun signal en RMN 1H .

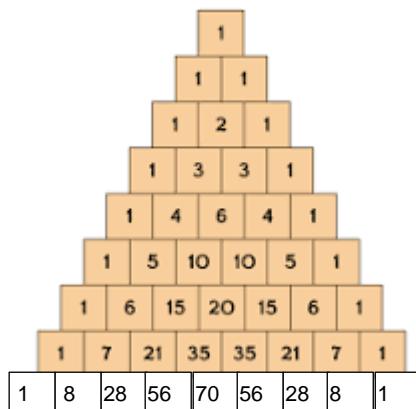
54. L'objectif de l'ajout de D_2O est de permettre le remplacement des protons acides par des atomes de deutérium, c'est-à-dire le proton acide carboxylique. Le deutérium ne provoquant aucun signal en RMN 1H , la conséquence de cet ajout est de faire disparaître les signaux dus aux protons acide carboxylique (amine, alcool...)

- 55.

Signal du plus déblindé au plus blindé	a	b	c	d	e	f
δ_H (ppm)	7.3	3.75	2.5	1.9	1.5	1
Intégration	4	1	2	1	3	6
Multiplicité	2d	quad	d	nonu	d	D
Nombre et type de voisins	$1H^{3,4}$	$3H^1$	$1H^6$	$2H^5 + 6H^7$	$1H^2$	$1H^6$
Attribution	$4H^{3,4}$	$1H^2$	$2H^5$	$1H^6$	$3H^1$	$6H^7$



56. Le H^6 possède 8 voisins de constante de couplage proche $2H^5+6H^7$, d'où le signal de type nonuplet. L'intégration de chaque pic respecte le triangle de pascal



On lit la fréquence exacte au centre du massif $v_H = 760.242 \text{ Hz}$

$$\text{Et } \delta_H = \frac{v_H}{v_0} \times 10^6 = \frac{760.242}{400.13} = 1.89999$$