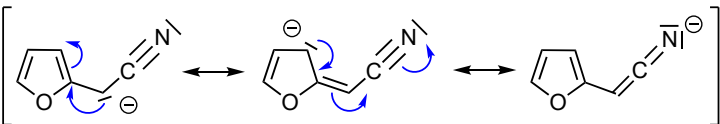
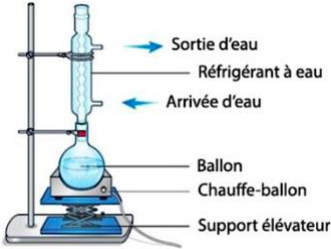
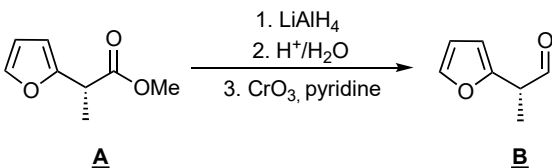
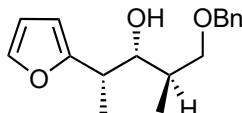
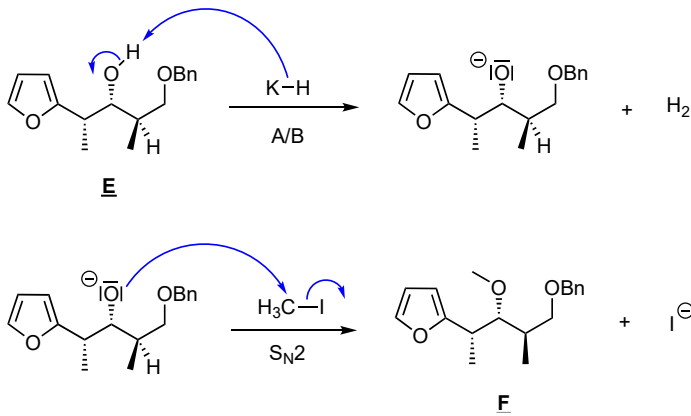
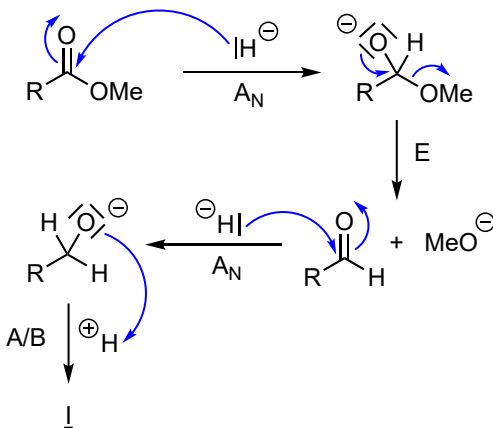


Problème 1 – Autour de l'éthanol	
N°	Réponse
Q23.	Configuration électronique de l'atome de chrome : Cr(Z=26) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ (ou $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$; exception à la règle de Klechkowski) On dénombre 6 électrons de valence.
Q24.	La réaction étant totale et les ions dichromate en excès, on a : $n_{\text{dich}} = \frac{2}{3} n_{\text{éth}}$
Q25.	$2\text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- (\times 3)$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\ell) (\times 1)$ (1) : $6\text{I}^-(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) = 3\text{I}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-(\text{aq})$ $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- (\text{aq})$ (2) : $\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) = 2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta_r G^\circ$
Q26.	Utilisons l'enthalpie libre de demi-équation $\Delta_{1/2} G^\circ$: (3) : $\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-(\text{aq}) \quad \Delta_{1/2} G_3^\circ = -2\mathcal{F}E_3^\circ$ (4) : $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- (\text{aq}) \quad \Delta_{1/2} G_4^\circ = +2\mathcal{F}E_4^\circ$ (2) = (3) + (4) $\Rightarrow \Delta_r G^\circ = \Delta_{1/2} G_3^\circ + \Delta_{1/2} G_4^\circ$ Or $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ donc $-RT \ln K^\circ = 2\mathcal{F}(E_4^\circ - E_3^\circ)$ $K^\circ(T = 298 \text{ K}) = \exp\left[\frac{2\mathcal{F}(E_3^\circ - E_4^\circ)}{RT}\right] = 10^{18} \gg 10^4$: quantitative
Q27.	(1) étant totale et les ions dichromate étant limitants : $n_{\text{dich},r} = \frac{n_{\text{diiode},f}}{3}$ À l'équivalence de la réaction (2), on a la relation : $\frac{n_{\text{thio}}}{2} = n_{\text{diiode},f}$ D'où la relation recherchée : $3n_{\text{dich},r} = \frac{n_{\text{thio}}}{2}$
Q28.	Par conservation de la matière : $n_{\text{dich},i} = n_{\text{dich}} + n_{\text{dich},r} \quad (\text{a})$ D'après ce qui précède : $n_{\text{dich}} = \frac{2}{3} n_{\text{éth}} \quad \text{et} \quad n_{\text{dich},r} = \frac{n_{\text{thio}}}{6}$ $\Rightarrow n_{\text{dich},i} = n_{\text{dich}} + n_{\text{dich},r} = \frac{2}{3} n_{\text{éth}} + \frac{n_{\text{thio}}}{6}$ $n_{\text{éth}} = \frac{3}{2} \left(n_{\text{dich},i} - \frac{n_{\text{thio}}}{6} \right) \quad (\text{b})$

N°	Réponse
Q28. suite	Finalement, $C_{\text{distillat}} V_1 = \frac{3C_2 V_2}{2} - \frac{3CV_{\text{éq}}}{12} \Leftrightarrow C_{\text{distillat}} = \frac{6C_2 V_2 - CV_{\text{éq}}}{4V_1} \quad (c)$
Q29.	$C_{\text{sang}} = 5C_{\text{distillat}} = 5 \times \frac{6C_2 V_2 - CV_{\text{éq}}}{4V_1}$ $= 5 \times \frac{6 \times 1,80 \cdot 10^{-2} \times 10,00 \cdot 10^{-3} - 5,00 \cdot 10^{-2} \times 15,95 \cdot 10^{-3}}{4 \times 20,00 \cdot 10^{-3}}$ $C_{\text{sang}} = 0,0177 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $C_{\text{m,sang}} = 0,812 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} > 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} : \text{il y a infraction}$
Q30.	La concentration en éthanol décroissant linéairement en fonction du temps, cela suggère une réaction d'ordre 0 ($\alpha = 0$) : $v = -\frac{d[\text{EtOH}]}{dt} = k_{\text{app}} \quad (a)$ soit $d[\text{EtOH}] = -k_{\text{app}} dt$ $\int_{[\text{EtOH}]_0}^{[\text{EtOH}]_t} d[\text{EtOH}] = - \int_{t=0}^t k_{\text{app}} dt$ Finalement : $[\text{EtOH}] = [\text{EtOH}]_0 - k_{\text{app}} t \quad (b)$ ou $C_m(\text{EtOH}) = C_m(\text{EtOH})_0 - k_{\text{app}} M t$ On retrouve bien que la concentration en éthanol décroît linéairement en fonction du temps ; l'ordre 0 est vérifié.
Q31.	À l'aide de la calculatrice, on obtient le coefficient directeur en traçant $C_m(\text{EtOH}) = f(t)$: $a = -k_{\text{app}} M = -k'_{\text{app}} = -2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ soit $k_{\text{app}} = 5,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Q32.	$k'_{\text{app}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 0,15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ La valeur est proche de celle donnée ($0,17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
Q33.	La vitesse est maximale aux alentours de 310 K. Cela correspond à 37°C, soit la température du corps humain.
Q34.	Population des cations Sn^{4+} : $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$ Population des anions O^{2-} : $Z = 4 \times \frac{1}{2} + 2 \times 1 = 4$ Cela est bien en accord avec la formule SnO_2.
Q35.	Chaque cation Sn^{4+} étant entouré de 6 anions O^{2-}, la coordinence vaut [6]
Q36.	$\rho = \frac{Z_i M_i}{N_A V} = \frac{2M(\text{Sn}) + 4M(\text{O})}{N_A \times abc}$ $\rho = 7,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Problème 2 – Synthèse de la monensine	
N°	Réponse
Q37.	Notons la formule brute recherchée $C_xH_yO_z$ $M = xM(C) + yM(H) + zM(O)$ $x = \frac{M}{M(C)} \% (C) = \frac{670,8}{12,0} \times 0,6447 = 36$ $y = \frac{M}{M(H)} \% (H) = \frac{670,8}{1,0} \times 0,0927 = 62$ $z = \frac{M}{M(O)} \% (O) = \frac{670,8}{16,0} \times 0,2626 = 11$ La monensine a pour formule brute $C_{36}H_{62}O_{11}$
Q38.	Le groupe 1 correspond au groupe carboxyle Le groupe 2 correspond au groupe acétal (cétal) Le groupe 3 correspond au groupe hydroxyle
Q39.	La monensine n'étant pas superposable à son image dans un miroir plan (elle ne possède aucun élément de symétrie notable) il s'agit d'une molécule chirale. Elle possède 17 C* soit 2^{17} stéréoisomères de configuration.
Q40.	Le composé (12) possède deux H relativement acides (car en α de deux groupes électroattracteurs et menant à un anion stabilisé par mésomérie) : 
Q41.	 Le chauffage à reflux permet d'accélérer la transformation chimique tout en évitant les pertes de matière par vaporisation.
Q42.	Le composé A est probablement obtenu sous forme d'un mélange racémique. L'étape de résolution chirale permet de séparer les deux énantiomères afin de poursuivre la synthèse avec la molécule ayant la stéréochimie recherchée.
Q43.	Afin de réduire l'ester A en aldéhyde B, on propose : 
Q44.	Il n'aurait pas été possible d'utiliser un réducteur comme $NaBH_4$ car celui-ci ne réduit que les dérivés carbonylés (réducteur chimiosélectif).

Question	Réponse
Q45.	On obtient E (hydroboration puis hydrolyse oxydante) :  E Le groupement —BH_2 se fixe sur le carbone le moins encombré de l'alcène (régiosélectivité) : il y a donc formation de l'alcool le moins encombré.
Q46.	On propose le mécanisme :  F On opte pour une $\text{S}_{\text{N}}2$ lors de la 2^{ème} étape car utilisation d'un dérivé halogéné nul (où l'hypothétique carbocation ne serait pas stabilisé)
Q47.	Le composé H subit une réduction car le nombre d'oxydation du carbone fonctionnel <i>n. o. (C)</i> diminue : Pour H : <i>n. o. (C)</i> = $3 \times (+I) = +III$ Pour I : <i>n. o. (C)</i> = $1 \times (+I) + 2 \times (-I) = -I$
Q48.	On propose le mécanisme :  I
Q49.	L'alcool protégé lors de la première étape est l'alcool primaire car c'est le plus réactif (le moins encombré). L'alcool secondaire peut ensuite réagir lors de la 2^{ème} étape.