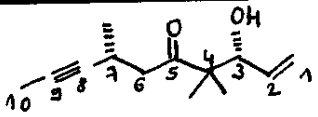
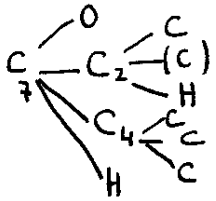
Problème 1 : synthèse du (-) polycavernoside A

1. On adopte la numérotation suivante :

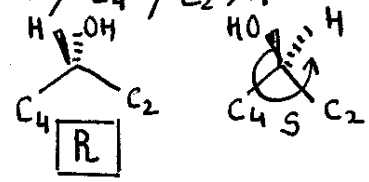


Les atomes de carbone asymétriques sont les atomes 3 et 7

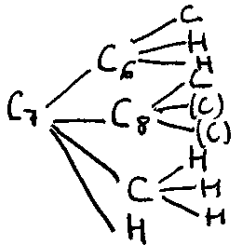
Carbone C_3



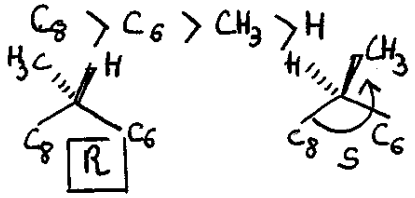
$OH > C_4 > C_2 > H$



Carbone C_7



$C_8 > C_6 > CH_3 > H$



Partie 1 : transformation 2 → 3 (Thermodynamique)

2. Pour une réaction, la relation de Van't Hoff s'écrit : $\frac{d\ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$. Ainsi l'influence de T n'est notable que pour les réactions dont l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ n'est pas négligeable. Or, par comparaison aux valeurs de $\Delta_r H^\circ$ d'hydrogénation ou de combustion, $\Delta_r H^\circ$ de la réaction d'estérification est bien négligeable, d'où le caractère athermique

3. Le reflux de l'éthanol est observé pour T = 351,5K.
Pour la réaction d'estérification, on a dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad \text{avec } \Delta_r H^\circ = -6,23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (indépendant de T)}$$
$$\Delta_r S^\circ = -6,95 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{ (indépendant de T)}$$

A.N $\Delta_r G^\circ(351,5) = -6200 + 351,5 \times 6,95 = -3,79 \text{ kJ mol}^{-1}$

Par définition K° vérifie la relation $-RT\ln K^\circ = \Delta_r G^\circ(T)$. A.N $\boxed{K^\circ(351,5) = 3,65 \simeq 4}$

4. D'après la loi d'action des masses, la constante d'équilibre s'exprime selon

$$K^\circ = \frac{x_{H_2O} \cdot x_3}{x_2 \cdot x_{EtOH}} \simeq \frac{x_{H_2O}\, x_3}{x_2}$$

EtOH solvant : $x_{EtOH} \simeq 1$

Soit ξ_e l'avancement final à l'équilibre ; on a alors $n_{H_2O} = \xi_e$ et $n_2 = n_0 - \xi_e$
$n_3 = \xi_e$

Soit $K^\circ = \dfrac{\xi_e^2}{(n_0 - \xi_e)\, n_{EtOH}} \iff \xi_e^2 - K^\circ(n_0 - \xi_e)\, n_{EtOH} = 0$

La résolution de cette équation avec $n_0 = 0{,}060$ mol et $n_{EtOH} = 5$ conduit à $\boxed{\xi_e = 0{,}059 \pm 0{,}06}$.

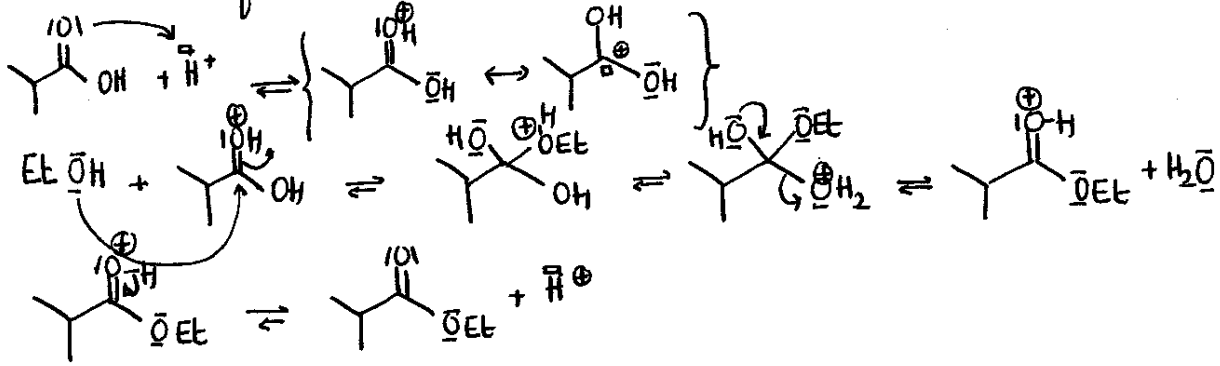
Réaction quantitative.

5. L'éthanol est introduit en large excès par rapport à l'acide 2, ce qui contribue à déplacer la réaction en sens direct et donc augmenter le rendement en ester.

. En fin de réaction, l'éthanol se trouve dans la phase organique, il est éliminé lors de l'étape de distillation. L'éthanol est aussi miscible à l'eau, il peut être transféré en "phase aqueuse".

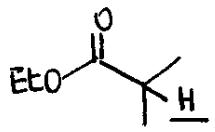
. Le chauffage, en augmentant la température du milieu réactionnel, intervient au niveau cinétique : il contribue à augmenter la vitesse de la réaction.

6 Mécanisme de l'estérification de Fischer

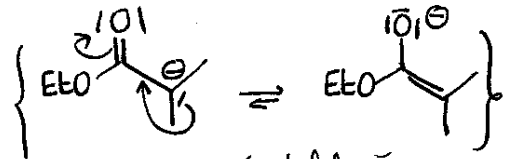


Partie 2 : Transformation 3 → 4

7

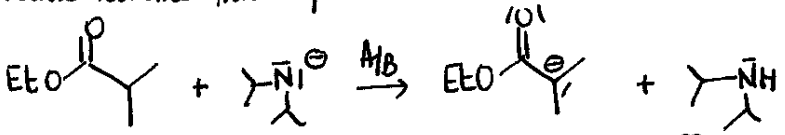


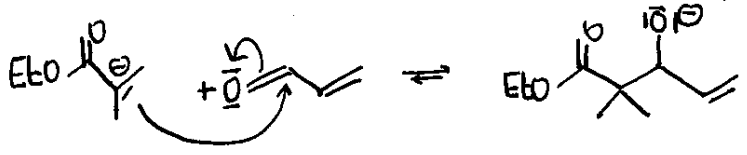
H en α de l'un groupe à effet −M : acide



Base conjuguée stabilisée par mésomérie

8. L'énolate généré par la réaction acide-base entre le composé 3 et le LDA intervient ensuite comme nucléophile





et par hydrolyse acide, on obtient 4

Partie 3 : Etude cinétique d'une catalyse asymétrique

10. La température optimale est celle pour laquelle la concentration en produit est maximale : 50°C
Pour $t < 50°C$; la concentration est contrôlée par la cinétique, la constante de vitesse
$t > 50°C$; la dégradation de l'enzyme est à l'origine de la diminution de la concentration.

11. La relation de conservation de l'enzyme s'écrit : $[E]_0 = [E] + [EG]$
(L'enzyme se trouve sous la forme libre E ou sous la forme du complexe EG)

12. L'AEQS est une approximation qui ne peut s'appliquer qu'à un intermédiaire réactionnel qui est consommé dans au moins une étape plus facile que celle au cours de laquelle il est formé.

13. Cette approximation se traduit par $\frac{d[EG]}{dt} = 0$, soit $k_1[G][E] = (k_{-1} + k_2)[EG]$
Par ailleurs, la vitesse de la réaction s'exprime selon $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[EG]$.

En utilisant la relation de conservation, on obtient $k_1[G]([E]_0 - [EG]) = (k_2 + k_{-1})[EG]$
soit

$$[EG] = \frac{k_1[G][E]_0}{(k_2+k_{-1}) + k_1[G]} = \frac{[E]_0[G]}{\frac{(k_2+k_{-1})}{k_1} + [G]}$$ et $$\boxed{v = \frac{k_2[E]_0[G]}{\frac{k_2+k_{-1}}{k_1} + [G]}} \quad (1)$$

Pour la vitesse initiale : $$v_0 = \frac{k_2[E]_0[G]_0}{\frac{k_2+k_{-1}}{k_1} + [G]_0} \quad (1')$$

On retrouve l'expression de l'énoncé à condition de poser $\boxed{v_{max} = k_2[E]_0 \text{ et } K_M = \frac{k_2+k_{-1}}{k_1}}$

14. A partir de la relation (1), on obtient $v_{max} = \lim_{[G]\to\infty} v$; autrement dit v_{max} représente la valeur maximale de la vitesse initiale.
En effet, c'est au début de la réaction que [G] a la valeur la plus grande

De même, pour $[G] = \frac{k_2+k_{-1}}{k_1}$, on a $v_0 = \frac{k_2[E]_0}{2} = \frac{v_{max}}{2}$

La constante K_M est la concentration en substrat G pour laquelle la vitesse initiale est égale à la moitié de la vitesse maximale

15 La relation (1') se réécrit $\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_{max}[G]_0} + \frac{1}{v_{max}}$: $\frac{1}{v_0}$ est une fonction affine de $\frac{1}{[G]_0}$

. Pour le substrat (R) : $\frac{1}{v_{max}} = 0,164$ et $\frac{K_M}{v_{max}} = 28,683$:

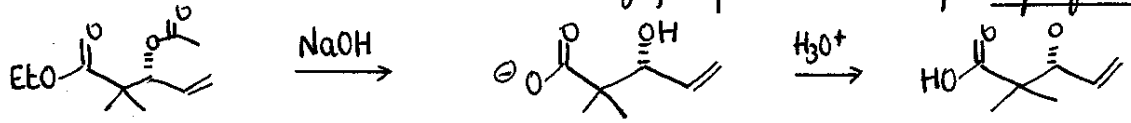
. Pour le substrat (S) : $\frac{1}{v_{max}} = 0,3242$ et $\frac{K_M}{v_{max}} = 57,636$

$\boxed{\begin{array}{l} v_{max} = 6,100 \text{ mmol L}^{-1}\text{ min}^{-1} \\ K_M = 174,900 \text{ mmol L}^{-1} \\ \hline v_{max} = 3,085 \text{ mmol L}^{-1}\text{ min}^{-1} \\ K_M = 177,780 \text{ mmol L}^{-1}. \end{array}}$

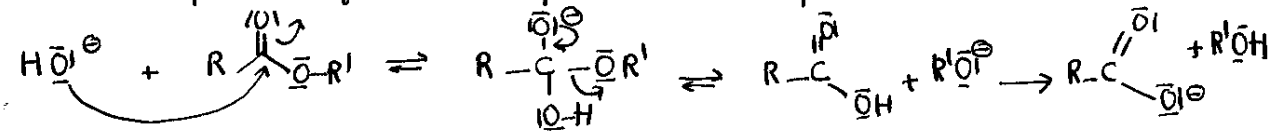
16. Il y a bien une différenciation entre les 2 stéréoisomères, ainsi ce modèle peut expliquer la stéréosélectivité

Partie 4 : Transformation 5 → 1

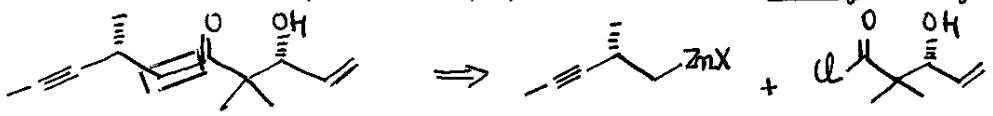
17. La conversion des esters en alcool et acide carboxylique peut être réalisée par saponification :



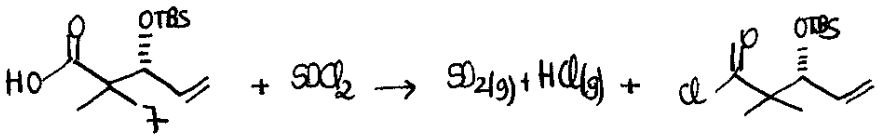
18. Le composé 5 présente 2 fonctions ester que l'on modélise par

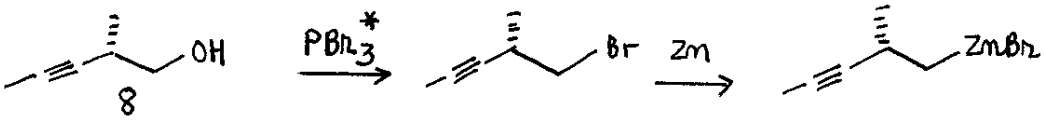


19. Analyse rétrosynthétique : La formation du composé 1 nécessite la création d'une liaison carbone - carbone entre les composés 7 et 8 ; pour cela on utile le couplage de Negishi



Soit

Etape 1 

Etape 2 

* La conversion d'un alcool primaire en bromure pourrait plus avantageusement se faire selon la séquence en 2 étapes via un ester sulfonique selon :

$$RCH_2OH \xrightarrow{TsCl,\ Et_3N} RCH_2OTs \xrightarrow{NaBr} RCH_2Br$$

mais le composé organique TsCl n'est pas autorisé ici

Etape 3 : Réaction de couplage

Etape 4 : Réaction de déprotection par action d'un fluorure F^- en milieu acide aqueux.

20. Attribution des signaux RMN ^1H

- $\delta = 0{,}90$ ppm, 6H, protons non couplés : J
- $\delta = 1{,}99$ ppm, 1H, singulet large : F
- $\delta = 2{,}47$ ppm, 2H, doublet : D (couplé à $1H_B$)
- $\delta = 4{,}09$ ppm, 1H, doublet : E : proton déblindé couplé à H_I
- $\delta = 3{,}20$ ppm, 1H, multiplet : B
- $\delta = 5{,}68$ ppm, 1H, : I couplé à $1H_H$ ($10Hz$), $1H_G$ ($17Hz$), $1H_E$ ($6{,}3Hz$)
- $\delta = 5{,}00$ ppm et $5{,}13$ ppm : G et H

Problème 2 : Détermination du taux de O_2 dissous

Partie 1 : Etude de la solubilité du dioxygène dans l'eau

21 : $\boxed{\mu(O_2,g) = \mu^\circ(O_2,g) + RT \ln \frac{P_{O_2}}{p^\circ}}$

22. Dans le cadre des solutions infiniment diluées $\boxed{\mu(O_2,aq) = \mu^\circ(O_2,aq) + RT \ln \frac{[O_{2(aq)}]}{C^\circ}}$

23. A l'équilibre, l'égalité des potentiels conduit à

$$RT \ln \frac{[O_{2(aq)}]}{C^\circ} = \mu^\circ(O_2,g) - \mu^\circ(O_2,aq) + RT \ln \frac{P_{O_2}}{p^\circ}$$

et par définition la solubilité s'identifie à la concentration à l'équilibre $s = [O_{2(aq)}]$

A.N : $\mu^\circ(O_2,g) - \mu^\circ(O_2,aq) = -12{,}7 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\quad \boxed{s = 1{,}19\ 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}}$

$P_{O_2} = 0{,}2$ bar

$T = 298$ K

Partie 2 : Etude du diagramme E-pH

24. On considère la précipitation de $Mn(OH)_2$ selon $Mn^{2+} + 2HO^- \longrightarrow Mn(OH)_{2(s)}$ $\quad K^\circ = 1/K_S$

Le précipité se forme pour $[Mn^{2+}][HO^-]^2 > K_S \Leftrightarrow [HO^-] > \sqrt{\frac{K_S}{[Mn^{2+}]}}$

Le pH de début de précipitation vérifie alors la relation :

$$pH = 14 + \log [HO^-] > 14 + \frac{1}{2} \log \frac{K_S}{C} = 14 - \frac{1}{2} pK_S - \frac{1}{2} \log C$$

A.N $\boxed{pH \text{ début} = pH \text{ frontière} = 8{,}75}$

En adoptant une démarche analogue pour $Mn(OH)_3$, on obtient $pH_{début} = 14 - \frac{1}{3} pK_S - \frac{1}{3} \log C$

$\boxed{pH \text{ début} = 2{,}90.}$

Les valeurs sont bien compatibles avec le diagramme fourni.

25. L'eau est une espèce amphotère rédox associée aux couples : O_2/H_2O et H_2O/H_2

- Couple O_2/H_2O $\quad O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$, $E = E^\circ - 0{,}06\,pH + \frac{0{,}06}{4} \log \frac{P_{O_2}}{p^\circ}$

$\underline{E = 1{,}23 - 0{,}06\,pH}$

- Couple H_2O/H_2 $\quad 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$ $\quad E = E^\circ - 0{,}06 \log + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{p^\circ}{P_{H_2}}$

$\underline{E = -0{,}06\,pH}$

26. Les espèces stables dans l'eau sont celles pour lesquelles le domaine de prédominance ou d'existence a une partie commune avec le domaine de l'eau :
Mn^{2+} et $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_{3(s)}$ si $pH > 6$.

Les espèces susceptible de réagir avec le dioxygène dissous sont celles dont le domaine de prédominance ou d'existence est disjoint de celui de O_2 :
$Mn(OH)_{2(s)}$, Mn^{2+} si $pH > 6$

Partie 3 : Dosage du dioxygène dissous

27. L'oxydation de Mn(II) par le dioxygène est thermodynamiquement favorisée si
$E(O_2/H_2O) > E(Mn(III)/Mn(II))$.

- Oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} : $E(O_2/H_2O) > E(Mn^{3+}/Mn^{2+})$: non réalisable
- Oxydation de Mn^{2+} en $Mn(OH)_{3(s)}$; possible si $pH > 6$
- Oxydation de $Mn(OH)_{2(s)}$ en $Mn(OH)_{3(s)}$: possible à condition d'avoir initialement $Mn(OH)_2$ c'est à dire si $pH > pH_{lim} = 8{,}75$

En conclusion, l'oxydation est possible si on se place en milieu basique :
$\boxed{A = NaOH}$

28. Interprétation de la 1ère étape : ① Précipitation de $Mn(OH)_{2(s)}$: $Mn^{2+} + 2HO^- \longrightarrow \underset{\text{blanc}}{Mn(OH)_{2(s)}}$

② Oxydation de $Mn(OH)_2$ en $Mn(OH)_{3(s)}$

$$Mn(OH)_{2(s)} + H_2O \rightleftharpoons Mn(OH)_{3(s)} + H^+ + e^-$$
$$O_{2(aq)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

$$\boxed{4\,Mn(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4\,Mn(OH)_{3(s)}}$$

29. On dose la quantité de O_2 présente dans 200mL de l'échantillon et on écrit que du dioxygène de l'air se dissolve.

30. Les différentes étapes du protocole sont modélisées selon
$Mn^{2+} + 2HO^- \rightarrow Mn(OH)_{2(s)}$
$4Mn(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Mn(OH)_{3(s)}$
$Mn(OH)_{3(s)} + 3H^+ \rightarrow Mn^{3+} + 3H_2O$
$2Mn^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Mn^{2+} + I_2$
$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

$n_{Mn^{3+}} = n_{Mn(OH)_3} = 4n_{O_2}$

$n_{I_2} = n_{Mn^{3+}}/2$

$n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3}}{2} = \frac{C_1 V_{eq}}{2}$ dosé dans 25mL

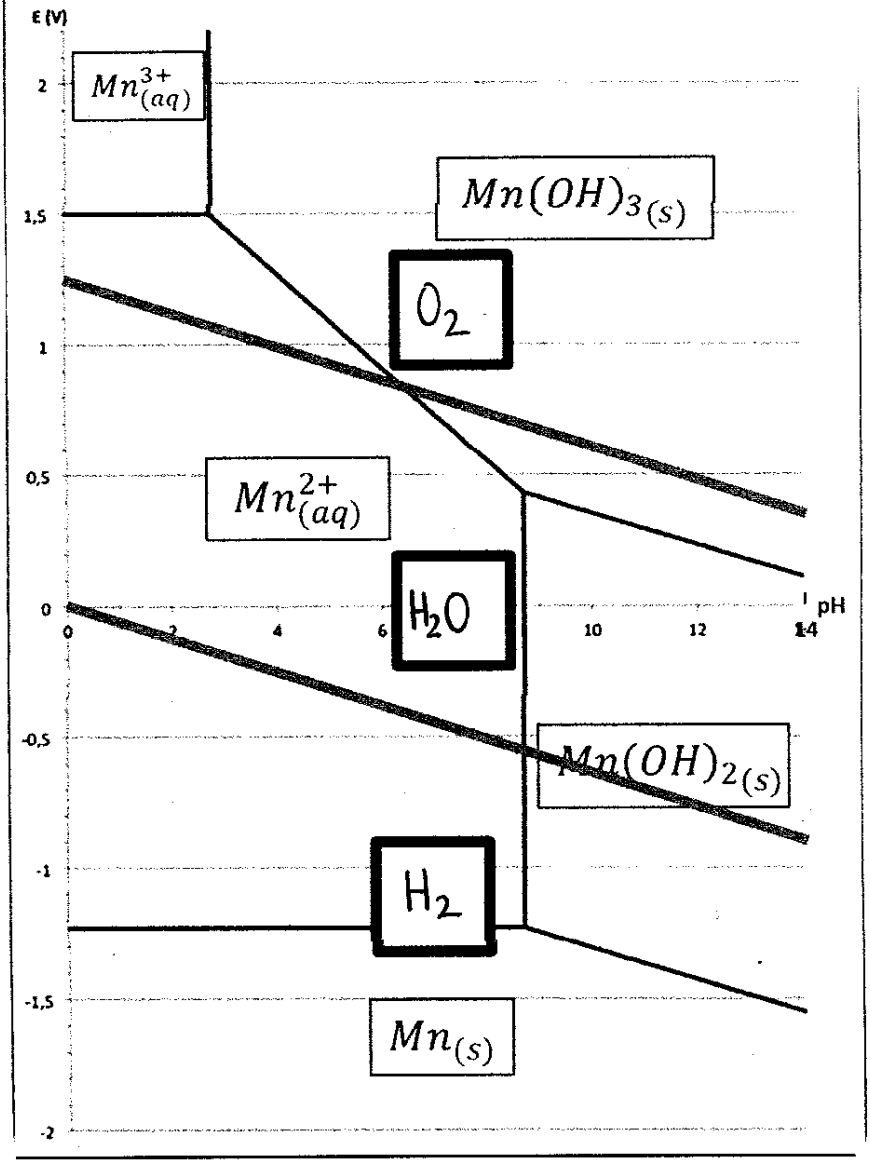
Volume d'eau = 250mL = $10V_0$.
d'où
$n_{I_2} = 10\,\frac{C_1 V_{eq}}{2} =$
$n_{O_2} = \frac{n_{Mn^{3+}}}{4} = \frac{2}{4} n_{I_2} = \frac{2}{4} \times 10 \frac{C_1 V_{eq}}{2}$

$\boxed{n_{O_2} = \frac{5}{2} C_1 V_{eq}}$

A.N. $V_{eq} = 10,0\ mL$ $\quad n_{O_2} = 0,025\,10^{-3}\ mol$
$C_1 = 1,00\,10^{-3}$

Concentration en O_2 : $\dfrac{n_{O_2}}{250.10^{-3}} = \underline{10^{-4}\ mol.L^{-1}}$ soit

$C_{O_2} = 10^{-4}\ mol.L^{-1}$
ou
$C_{O_2} = 3,2\ mg.L^{-1}$

<u>Conclusion</u> : $C_{O_2} < 5\ mg.L^{-1}$: il faudra introduire du O_2

DOCUMENT – RÉPONSE 2 à rendre obligatoirement avec la copie