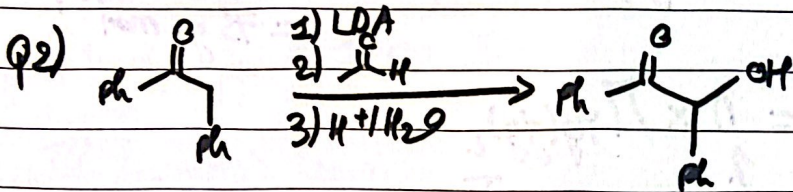
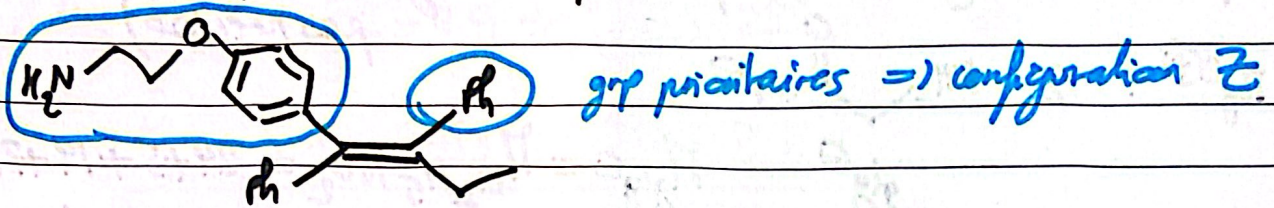
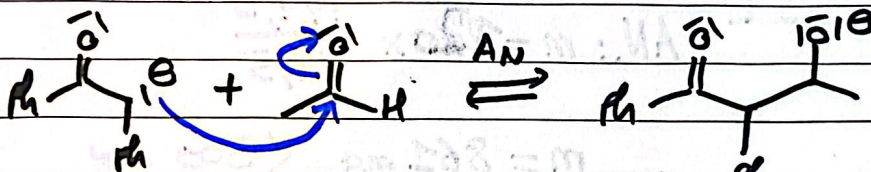
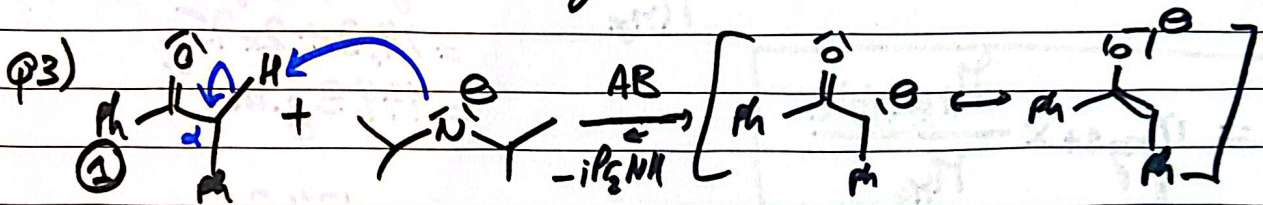
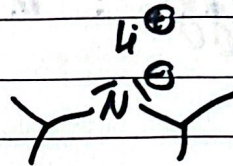


chimie centrale 2025

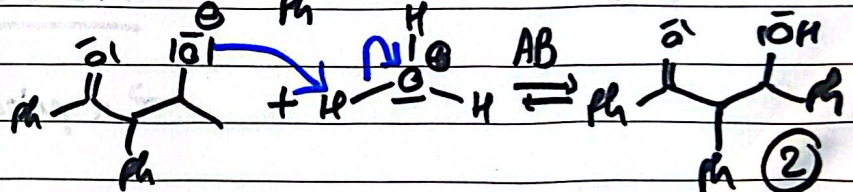
Q1) Pas de C*, une double liaison pouvant être Z ou E $\rightarrow$ 2 diastéréoisomères



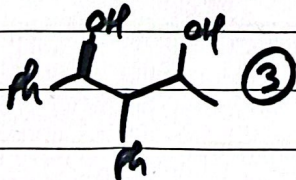
LDA = diisopropylamide de lithium
CC=O = éthanal (ou acétaldéhyde)



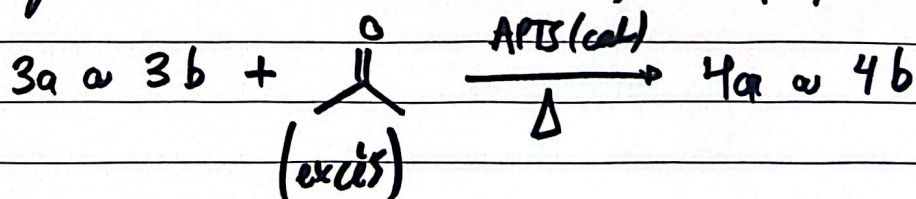
puis brièvement alkyler:

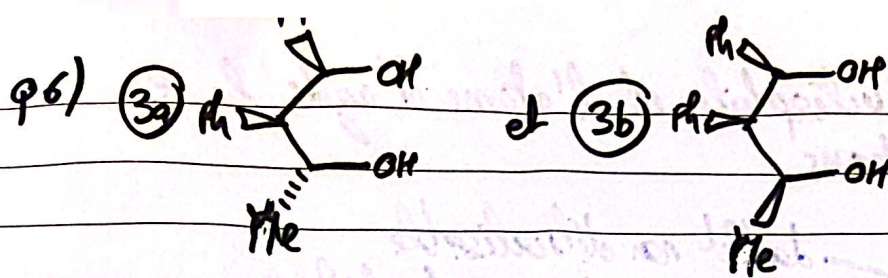


Q4) Il s'agit d'une réduction (no du carbone fonctionnel $\downarrow$)
 de +II à 0



Q5) Il s'agit de réaliser une acétalisation, ici on propose





Q7) Lavage de la phase organique avec de l'eau salée :

- la solubilité des composés organiques dans la phase aqueuse
- Préséchage : les ions attirent les molécules d'eau, ce qui facilite l'étape suivante de séchage.

NB : le sel ↑ la densité de la phase aqueuse, ce qui facilite de la séparation des phases.

chromato sur colonne : séparation se fait par $\neq$ d'affinité des composés à séparer à l'égard de la phase stationnaire et de la phase mobile. diastéris ont propriétés physico-chimiques $\neq$ → à priori séparables

Q8) Rendement : $\eta = \frac{m_{exp}}{m_{max}}$ avec $m_{max} = \sum_{max} \times \eta_3$
 $m_{max} = \eta_2 \times \eta_3$

et $m_{exp} = m_{3a} \text{ ou } m_{3b}$
 donc :

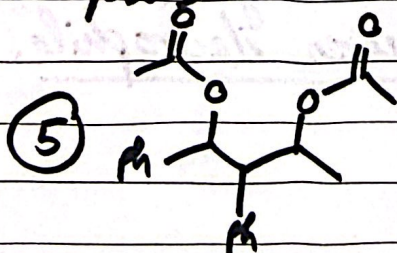
$$\eta_{3a} = \frac{m_{3a}}{\eta_2 \eta_3} \quad \text{et} \quad \eta_{3b} = \frac{m_{3b}}{\eta_2 \eta_3}$$

AN : $\eta_{3a} = \frac{1,32}{8,32 \times 242 \times 10^{-3}} = 65,6\%$

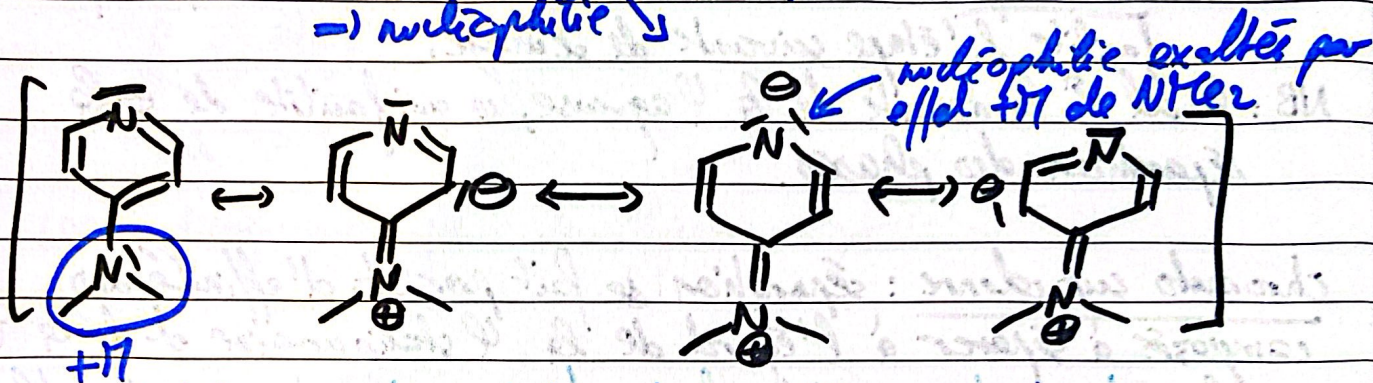
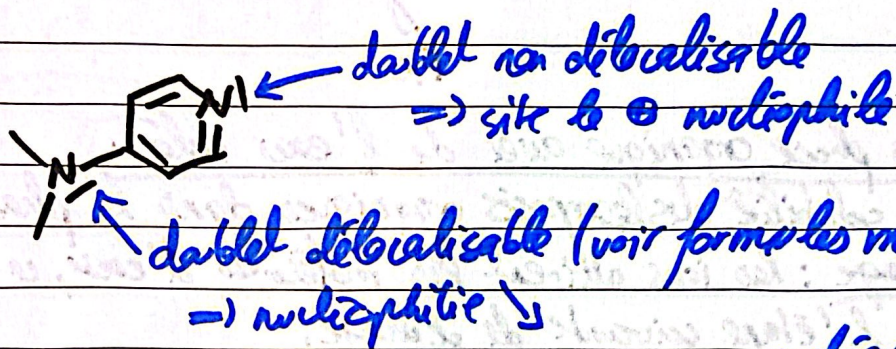
$\eta_{3b} = \frac{0,451}{8,32 \cdot 10^{-3} \times 242} = 22,4\%$

NB : cela fait un taux de conversion $\alpha = \eta_{3a} + \eta_{3b} = 88\%$

Q9) Le composé 5 est obtenu par estérification.

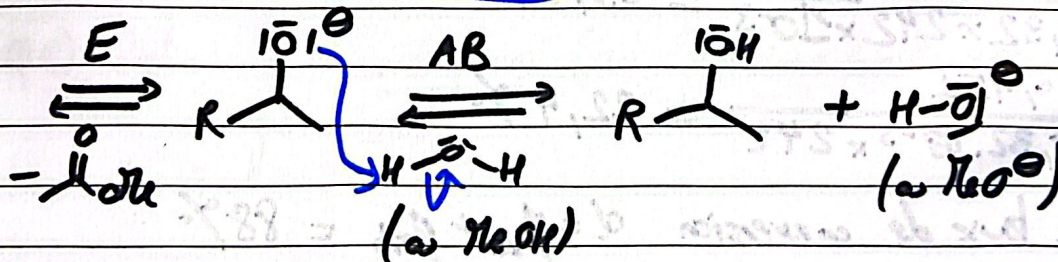
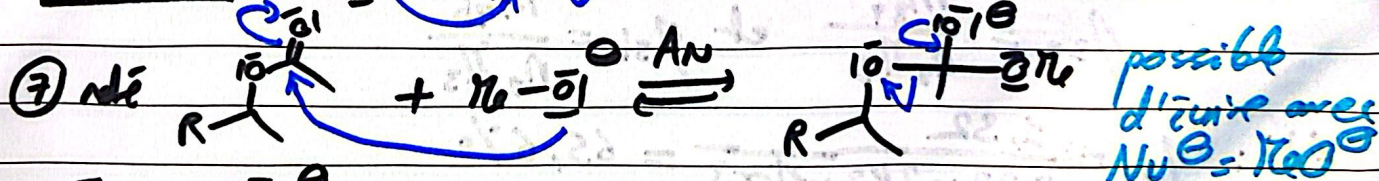
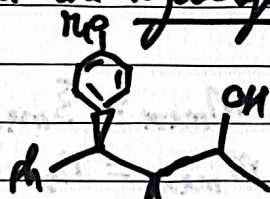


Q10) Le site le $\oplus$ nucléophile est l'atome d'azote le $\ominus$ riche en électrons.



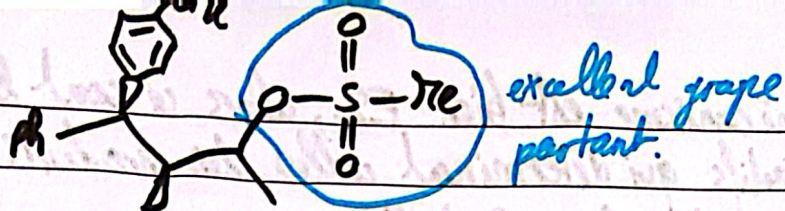
Q11) Il s'agit d'une hydrolyse basique de l'ester (ou méthanolysse)

composé (7) :



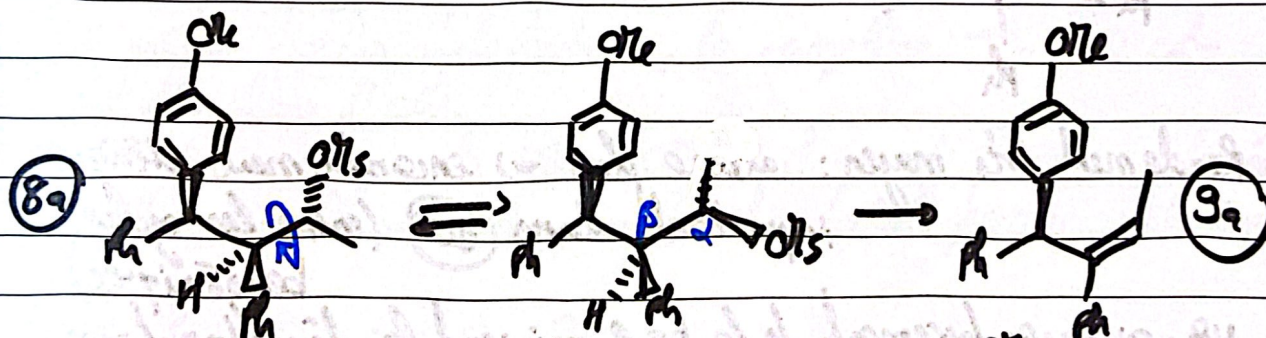
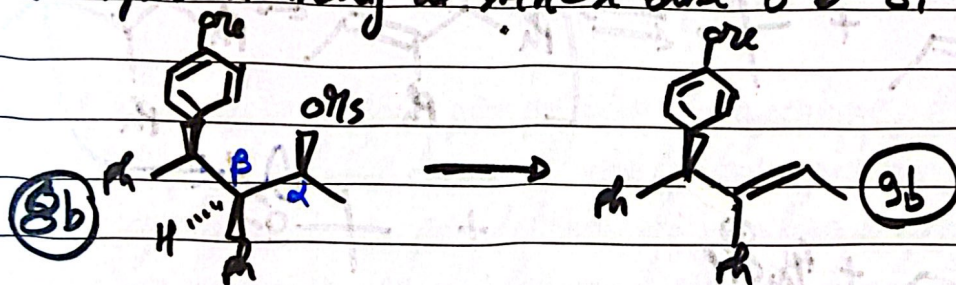
Q12) L'étape de formation de 8 est une synthèse d'ester sulfurique. cela permet une activation électrophile.

composé 8 :

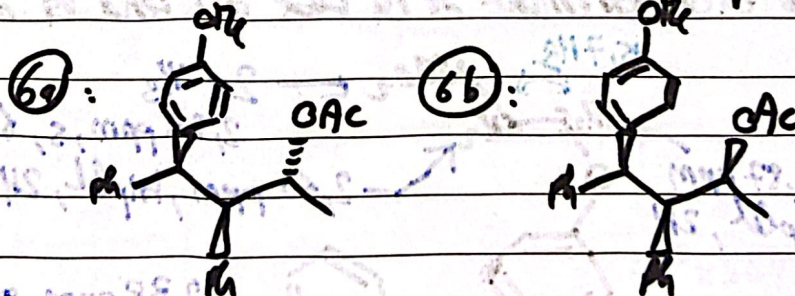


La triéthylamine joue le rôle de base, ce qui évite la formation de chlorure d'hydrogène HCl (gaz toxique).

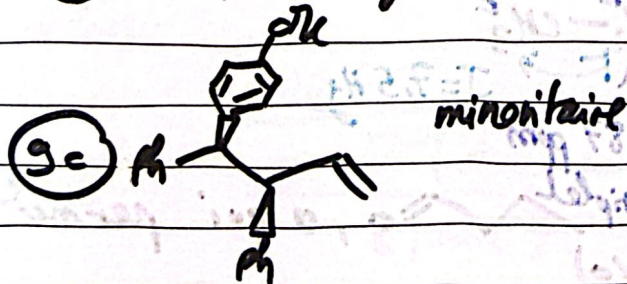
Q13) L'étape 8 $\rightarrow$ 9 est une β -E qui se fait selon un mécanisme E2, ce qui impose que les liaisons $C_\alpha-X$ et $C_\beta-H$ soient en position antipériplanaire.
NB: pas de motif de stère X entre 6 et 8.



On en déduit :

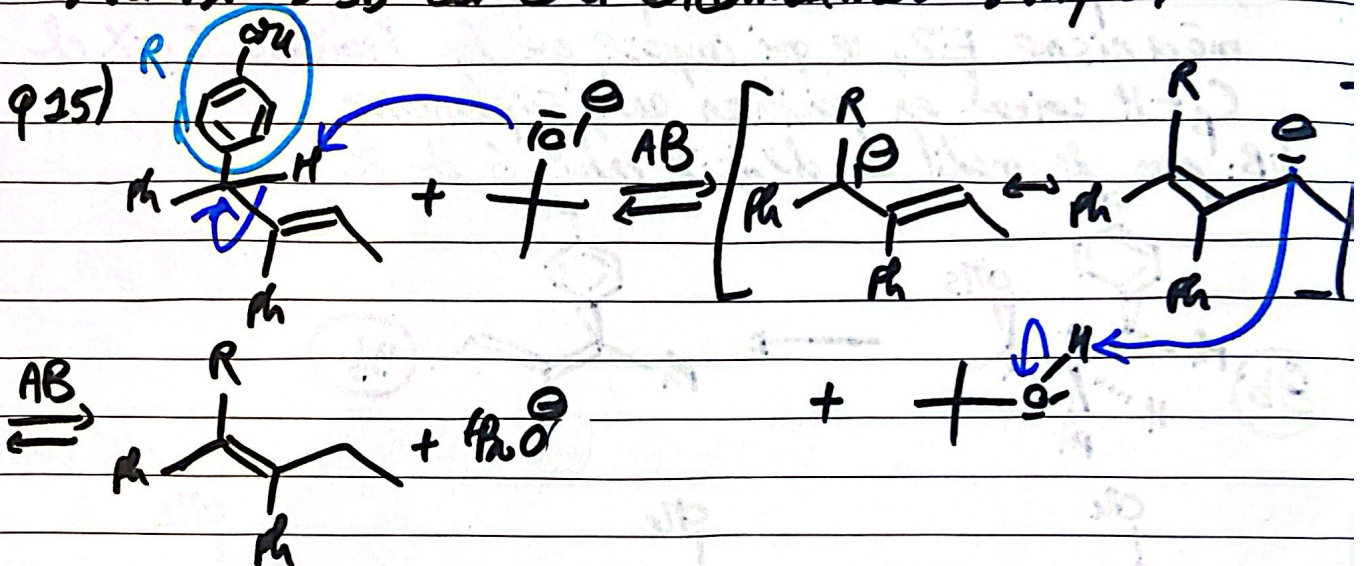


Q14) 9c est l'autre régioisomère avec l'alcène en bout de chaîne



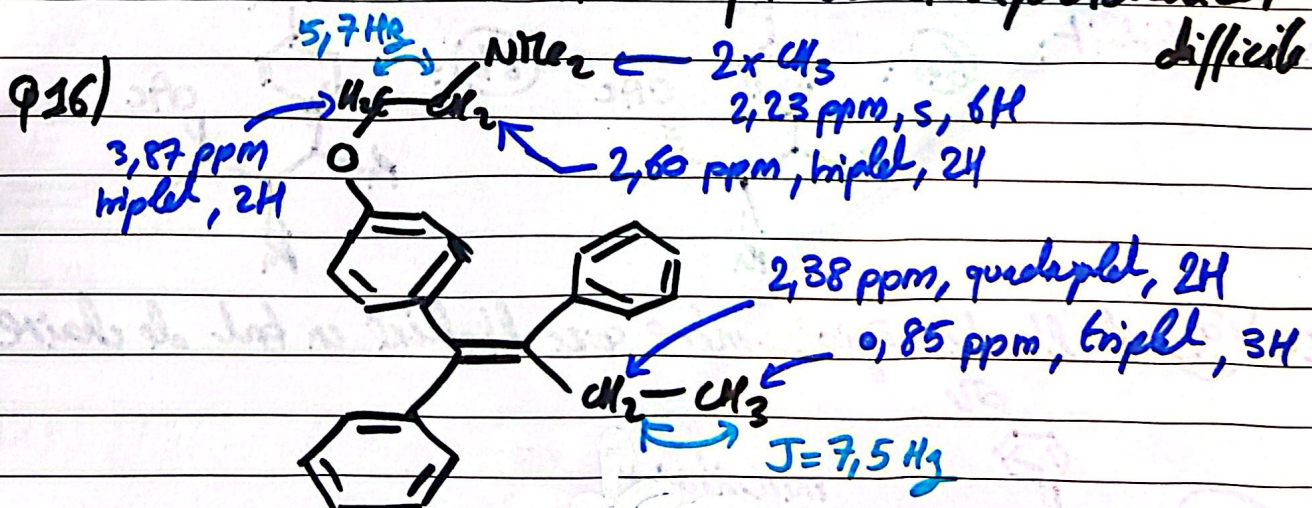
Si le mécanisme est bien E2, alors ce sont les proportions des réactifs qui déterminent celles des produits.
 $3a > 3b$ donc $9a > 9b$.

Si le mécanisme est E1, la R^X n'est pas stéréospécifique, si bien qu'on attend, selon la règle de Zaitsev, l'alcène le $\ominus$ stabilisé $\Rightarrow 9b$ car $\ominus$ d'encombrement stérique.



Rendement très moyen: alcène plan $\Rightarrow$ encombrement stérique important dans (10) (entre les cycles benzéniques)

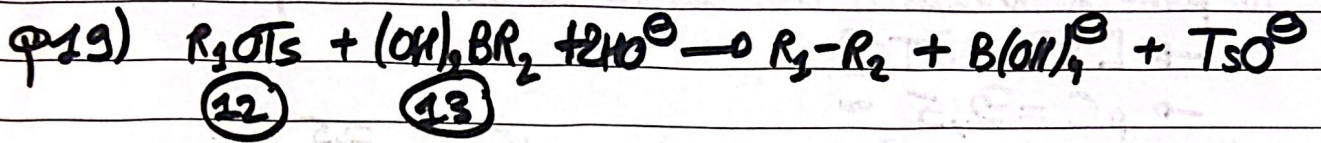
NB: ω encombrement de la base qui rend la déprotonation difficile?



Q17) CCCCO s'oxyde en CCCC=O, α qui permet de réduire Pd(II) en Pd(0) ,
 Le butan-1-ol joue donc le rôle de réducteur.

Q18)

Étape	Nom	Ajust de 2 ligands et
1	Addition oxydante	$\Delta no = +II$ par le métal
2	Substitution de ligand	
4	Élimination réductrice	$\Delta no = -II$



Q20) $T = 37^\circ C$ et $pH = 6 \rightarrow$ conditions très proches des milieux biologiques.

- Le tamoxifène étant peu polaire et apolaire, il est très peu (voire pas) soluble dans l'eau (polaire protique).
- Les cyclodextrines possèdent de nombreux groupements OH polaires protiques, ce qui les rend soluble dans l'eau.
- De même que les cyclodextrines, le complexe T-BCD est soluble dans l'eau.

Figure 8: $\oplus$ il y a de HBenBCD, $\oplus$ il y a de forme complexée soluble dans l'eau (la complexation n'est pas quantitative).

Q21) Solubilité: $s = C_0 \times \tau$ ← taux de dissolution (fig 8)

↑
concentration max en Tamoxifène $\rightarrow C_0 = \frac{m}{V \pi_T}$

donc $s = \tau \times \frac{m}{V \pi_T}$

$C_0 = \frac{9,422}{14 \cdot 10^{-3} \times 564}$
 $C_0 = 9,075 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

puis en lisant τ on détermine les valeurs:

rapport T: HBenBCD	1:2,4	1:3,5	1:7,1
$\tau (\%)$	40	55	63
$s (\text{mol} \cdot L^{-1})$	0,030	0,041	0,047

La complexation n'est pas quantitative, $\oplus$ on ajoute de ligand
 $\oplus$ on déplace l'équilibre de complexation dans son sens direct.

Q22) $T(aq) + C(aq) \rightleftharpoons T-C(aq) \quad K_1^\circ$

À l'équilibre chimique: $K_1^\circ = \frac{[TC]C^\circ}{[T][C]}$

Au point d'intersection des courbes de distribution, on a:

$\rightarrow [T] = [TC]$

$\rightarrow pC = 3$

donc: $K_1^\circ = \frac{C^\circ}{[C]} \Leftrightarrow K_1^\circ = 10^{pC} = 10^3$

Q23) Bilan de matière:

NB: C en excès

$\Rightarrow 3 = \alpha C_T$

$\uparrow$ taux de conversion

	T + C = TC		
EI	C_T	C_C	0
EF	$C_T(1-\alpha)$	$C_C - \alpha C_T$	αC_T

On souhaite avoir $\alpha > 0,99$

Rapport r: $r = \frac{C_C}{C_T}$

Explicitons la condition d'équilibre: $K_1^\circ = \frac{\alpha C_T C^\circ}{C_T(1-\alpha)(C_C - \alpha C_T)}$

$\Leftrightarrow K_1^\circ = \frac{\alpha C^\circ}{(1-\alpha)(r-\alpha)C_T}$

$\Leftrightarrow r = \alpha + \frac{\alpha C^\circ}{(1-\alpha)K_1^\circ C_T}$

$\Leftrightarrow \boxed{r = \alpha \left(1 + \frac{C^\circ}{C_T} \times \frac{1}{(1-\alpha)K_1^\circ} \right)}$

AN: Par $\alpha = 0,99$ on a: $r = 0,99 \times \left(1 + \frac{1}{10^{-3}} \times \frac{1}{0,01 \times 10^3} \right)$
 $\Rightarrow \underline{r \approx 100}$

Q24) $f(pC) = \frac{[T]}{[T] + [TC]}$ et $[TC] = K_1^\circ \times \frac{[T][C]}{C^\circ}$

donc $f(pC) = \frac{C^\circ}{C^\circ + K_1^\circ [C]} \Leftrightarrow \boxed{f(pC) = \frac{1}{1 + 10^{pK + pC}}}$

$$g(pC) = \frac{[TC]}{[T] + [TC]} = 1 - f(pC)$$

donc
$$g(pC) = \frac{10^{pC+pk}}{1 + 10^{pC+pk}}$$

En Python:

```
def f(pC: float, pk: float):  
    return 2 / (1 + 10**(pC+pk))  
def g(pC: float, pk: float):  
    return 10**(pC+pk) / (1 + 10**(pC+pk))
```

NB: multiplier par 100 si on veut directement en %

Q25) $\Delta A = A - A_0$

$$A = l \times (E_S [S] + E_{ACD} [ACD] + E_{S-ACD} [S-ACD])$$

$$A = l \times (E_S [S]_0 - x + E_{ACD} [ACD]_0 - x + E_{S-ACD} [S-ACD] x)$$

$\uparrow$ $[S]_0 - x$ $\uparrow$ $[ACD]_0 - x$ $\uparrow$ $x = \text{avancement volumique (mol.L}^{-1}\text{)}$

$$A = l \times (E_S [S]_0 + E_{ACD} [ACD]_0) + [S-ACD] x (E_{S-ACD} - E_S - E_{ACD})$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{A_0}$ $\underbrace{\hspace{10em}}_{\Delta E}$

On a donc :

$$\Delta A = l [S-ACD] x \Delta E \text{ avec } \Delta E = E_{S-ACD} - E_S - E_{ACD}$$

Q26) Condition d'équilibre chimique: $K_2^0 = \frac{[S-ACD] \times C^0}{[S][ACD]}$

$$\Leftrightarrow K_2^0 \times ([S]_0 - [S-ACD]) ([ACD]_0 - [S-ACD]) = [S-ACD] \times C^0$$

$\approx [ACD]_0$ (indiqué dans l'énoncé)

$$\Leftrightarrow K_2^0 [S]_0 [ACD]_0 = [S-ACD] (C^0 + K_2^0 [ACD]_0)$$

$$\Leftrightarrow [S-ACD] = \frac{K_2^0 [S]_0 [ACD]_0}{C^0 + K_2^0 [ACD]_0}$$

Q27)
$$\frac{[ACD]_0}{\Delta A} = \frac{[ACD]_0}{l \times \Delta E} \times \frac{1}{[S-ACD]}$$

donc
$$\frac{[ACD]_0}{\Delta A} = \frac{1}{l \times \Delta E \times [S]_0} \times ([ACD]_0 + \frac{C^0}{K_2^0})$$

Cette relation montre que le tracé de $\frac{[\text{ACD}]_0}{\Delta A} = f([\text{ACD}]_0)$ doit donner une tendance linéaire.

$$\text{Pente: } a = \frac{[\text{ACD}]_0}{\Delta \epsilon [\text{S}]_0}$$

L'ordonnée à l'origine b est : $b = \frac{C^0}{\Delta \epsilon [\text{S}]_0} \times \frac{1}{K_2^0}$

Ses valeurs permettent de déterminer K_2^0 : $K_2^0 = \frac{1}{\Delta \epsilon [\text{S}]_0 b}$

$$\boxed{K_2^0 = C^0 \times \frac{a}{b}}$$

Q28) Les points semblent aléatoirement répartis de part et d'autre de la droite de régression.

De plus, tous les résidus normalisés sont < 2 .

On en conclut que le modèle linéaire est en accord avec les mesures expérimentales $\Rightarrow$ modèle valide.

Déterminons $K_2^0 = C^0 \times \frac{a}{b}$

$$\text{AN: } K_2^0 = \frac{22,92914}{0,008382} \Rightarrow \underline{K_2^0 = 2736}$$

$$\text{Q29) } \Delta_r G^0(T_3) = \Delta_r H^0 - T_3 \Delta_r S^0 = -RT_3 \ln K^0(T_3) \quad (1)$$

$$\Delta_r G^0(T_4) = \Delta_r H^0 - T_4 \Delta_r S^0 = -RT_4 \ln K^0(T_4) \quad (2)$$

$$(1) - (2) \Rightarrow (T_4 - T_3) \Delta_r S^0 = R(T_4 \ln K^0(T_4) - T_3 \ln K^0(T_3))$$

$$\text{donc: } \Delta_r S^0 = R \times \frac{T_4 \ln K^0(T_4) - T_3 \ln K^0(T_3)}{T_4 - T_3}$$

$$T_4(1) - T_3(2) \Rightarrow (T_4 - T_3) \Delta_r H^0 = R \times T_3 T_4 (\ln K^0(T_4) - \ln K^0(T_3))$$

$$\text{donc: } \Delta_r H^0 = R \times \frac{T_3 T_4}{T_4 - T_3} \times \ln \left| \frac{K^0(T_4)}{K^0(T_3)} \right|$$

$$\text{AN: } \Delta_r S^0 = -58 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r H^0 = -116 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$ en accord avec une R° exothermique et une $\Delta_r K^\circ$ avec T (Van't Hoff: $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$)

$\Delta_r S^\circ < 0$ cohérent avec $\rightarrow$ $\downarrow$ du nb d'entités
 $\rightarrow$ organisation d'un système davantage contraint par l'encapsulation.

Q30) $RTN^1H \rightarrow$ unique signal par les 12 H
 $\Rightarrow$ les 12 H sont équivalents, en accord avec (ii) mais pas avec (i).

Q31) $Fe (Z=26): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
 $Fe^{2+} (Z=26): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

Q32) On peut proposer $HO-1 \leftrightarrow 3d_{yz}$

Q33) $HO, E1_a \leftrightarrow 3d_{yz}$
 $HO, E1_b \leftrightarrow 3d_{xz}$

Q34) Annexes $\rightarrow 12 e^-$ des ligands
 $+ 6 e^- (3d)$ de $Fe^{2+} \rightarrow 18 e^-$

CEF: $a_{1g}^2 e_g^2 e_{2g}^4 e_{1g}^4 e_{2g}^4 a_{1g}^2$

Le ferrocène joue le rôle de nucléophile et interagit donc avec HO .

$HO = a_{1g}$

$\downarrow$
 combi
 antisymétrique



La maximisation du recouvrement se fait si l'électrophile s'approche d'un cycle $\perp$ à lui (par ex au dessus du cycle du haut).

modèle quantique ok

Q35) Purées de vie de ES et ET très courtes
 => on applique l'AEQS.

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 \Leftrightarrow k_1[S][E] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{[E]}{[ES]} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1[S]}}$$

$$\frac{d[ET]}{dt} = 0 \Leftrightarrow k_3[T][E] - k_{-3}[ET] - k_4[ET] = 0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{[E]}{[ET]} = \frac{k_{-3} + k_4}{k_3[T]}}$$

Q36) Conservation de la matière: $\boxed{[E]_0 = [E] + [ES] + [ET]}$ (*)

Q37) Vitesse de formation de P: $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$

$$(*) \rightarrow [E]_0 = \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1[S]} \right) \times [ES] + [ES] + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1[S]} \right) \times \left(\frac{k_{-3} + k_4}{k_3[T]} \right) \times [ES]$$

$$\text{donc } [E]_0 = [ES] \times \left[1 + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1[S]} \right) \left(1 + \frac{k_{-3} + k_4}{k_3[T]} \right) \right] \times [ES]$$

On en déduit:
$$\boxed{v = \frac{k_2[E]_0}{1 + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1[S]} \right) \left(1 + \frac{k_{-3} + k_4}{k_3[T]} \right)}}$$

Q38) Si $[T] \uparrow$ alors $v \downarrow$, donc T inhibe la formation de P.

Q39) $t = [0]$
 $P = [0]$) # valeurs initiales

$N = \text{duree} / (h + 1)$

for i in range(1, N):

$t.append(t[-1] + h)$

$P.append(P[-1] + h * k_2 * ES[-1])$

Q40)	Domaine	Nb de phases	Espèces physico-chimiques
I		2 (L1, L2)	E(l), H ₂ O(l)
II		2 (L, V)	H ₂ O(l), H ₂ O(g), E(g)
III		2 (L2, V)	E(l), H ₂ O(g), E(g)
IV		1 (Vap)	H ₂ O(g), E(g)

Q41) Distillat: H₂O(l) + E(l) sont partiellement miscibles ($\neq$ de ce que propose fig 18) $\Rightarrow$ gouttelettes de H₂O(l) dans phase d'essence et réciproquement $\Rightarrow$ trouble qui donne l'aspect laiteux.

Q42) Pour récupérer tout E, il faut être en excès d'eau, c.à.d.

avoir $x_E < x_H$

La quantité d'eau $\frac{n_{H_2O}}{2}$ telle que toute l'eau est vaporisée correspond à : $x_E = x_H$

$$\Leftrightarrow \frac{n_E}{n_E + \frac{n_{H_2O}}{2}} = x_H$$

$$\Leftrightarrow \frac{n_{H_2O}}{2} + n_E = \frac{n_E}{x_H}$$

$$\Rightarrow n_{H_2O} = 2n_E \left(\frac{1}{x_H} - 1 \right)$$

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{\rho_{H_2O} V_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{m_E}{M_E} = \frac{m_{eau} \times x_E}{M_E}$$

On en déduit: $V_{H_2O} = 2 \frac{n_{H_2O}}{M_E} \times \frac{m_{eau} x_E}{\rho_{H_2O}} \times \left(\frac{1-x_H}{x_H} \right)$

AN: $V_{H_2O} = 2 \times \frac{18}{162} \times \frac{12 \times 0,15}{1} \times \frac{0,998}{0,002}$ (en mL)

$V_{H_2O} = 200 \text{ mL}$

Q43) $A_E = K_E V_{inj} \times C_{mE}$
 $A_B = K_B V_{inj} \times C_{mB}$ donc $\frac{A_E}{A_B} = \frac{K_E}{K_B} \times \frac{C_{mE}}{C_{mB}}$

De plus $C_{mE} = \frac{m}{V}$ avec $V = 1 \text{ mL}$

Donc: $\boxed{\frac{A_E}{A_B} = \frac{K_E}{K_B} \times \frac{m}{V C_{mB}}}$

On trace $A_E/A_B = f(m)$ à la calculatrice puis on réalise une régression linéaire.

La droite moyenne obtenue a par équation $\frac{A_E}{A_B} = am + b$

avec: $a = 0,0036/\text{mg}^{-1}$

$b = -0,1029$

($r = 0,9994$)

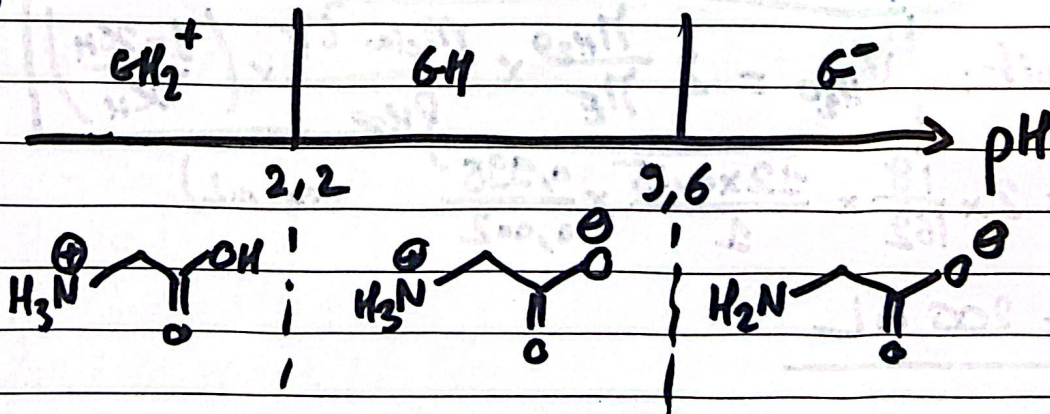
Par l'échantillon on a $m_{sch} = \frac{1}{a} \times \frac{A_E}{A_B}$ (b négligé)
 dans $m_{mle} = 506 \text{ mg}$

Donc le pourcentage en masse est: $w_E = \frac{m_{sch}}{m_{mle}}$

$\Leftrightarrow \boxed{w_E = \frac{1}{m_{mle} a} \times \frac{A_E}{A_B}}$

AN: $w_E = \frac{1}{506 \times 0,0036} \times 3,99 \Rightarrow \underline{w_E = 82\%}$

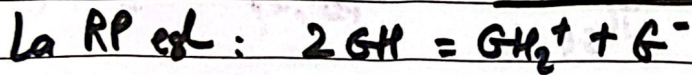
Q44)



Q45) S_0 = solution de glycine de concentration en quantité de matière C_0

$$C_0 = \frac{n_0}{V_{\text{fiole}}} = \frac{m_0}{M_{\text{GH}} \times V_{\text{fiole}}} \Rightarrow \boxed{C_0 = \frac{m_{\text{composé}} \times \tau}{M_{\text{GH}} \times V_{\text{fiole}}}}$$

AN: $C_0 = \frac{0,500 \times 0,98}{75 \times 0,100} \Rightarrow C_0 = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$



$$K_{a1} = \frac{[\text{GH}][\text{h}]}{[\text{GH}_2^+]} \text{ et } K_{a2} = \frac{[\text{G}^-][\text{h}]}{[\text{GH}]}$$

$$\Rightarrow K_{a1} K_{a2} = \frac{[\text{G}^-]}{[\text{GH}_2^+]} \times \text{h}^2$$

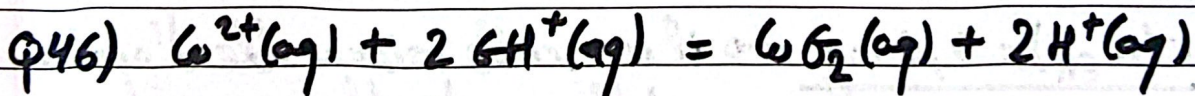
Si seule la RP est prise en compte alors: $[\text{G}^-] = [\text{GH}_2^+]$

$$\Rightarrow K_{a1} K_{a2} = \text{h}^2 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})} \quad \left(\begin{array}{l} \text{NB: calcul de} \\ C \text{ pas} \\ \text{indispensable} \end{array} \right)$$

AN: pH = 5,9

Titrer par la soude: $\text{GH} + \text{HO}^- = \text{G}^- + \text{H}_2\text{O}$

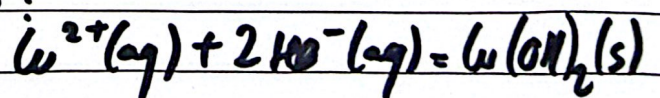
On titre une acidité trop faible ($\text{p}K_{a2} = 9,6$) par avoir un saut de pH important...



Q47) Ce sont les H^+ qui réagissent.

Équation de R^x rapport du titrage: $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Les ions Co^{2+} étant en excès, le point angulaire correspond à l'apparition du précipité selon:



Q48) On est ramené au titrage d'un acide fort (H^+), dont le sort de pH est bien $\oplus$ marqué que celui d'un acide faible (GH).

Q49) À l'équivalence du titrage: $n_{H^+, titré} = n_{OH^-, eq}$

Or $n_{H^+, titré} = n_{GH, i} = \frac{m_{GH, i}}{M_{GH}}$ et $n_{OH^-, eq} = C_b \times V_e$

donc $m_{GH, i} = C_b V_e M_{GH}$

de GH $\uparrow$ dans $V_0 = 20,0 \text{ mL}$

La masse dans le comprimé est: $m_{GH} = \frac{V_{pâte}}{V_0} \times m_{GH, i}$

donc $m_{GH} = \frac{V_{pâte}}{V_0} C_b V_e M_{GH}$

AN: $m_{GH} = \frac{100,0}{20,0} \times 0,10030 \times 22,988 \times 10^{-3} \times 75$

$m_{GH} = 0,489 \text{ g}$ soit $m_{GH} = 489 \text{ mg}$

Incertitude-type: $u(m_{GH}) = m_{GH} \sqrt{\left(\frac{u(V_e)}{V_e}\right)^2 + \left(\frac{u(C_b)}{C_b}\right)^2}$

AN: $u(m_{GH}) = 489 \times \sqrt{\left(\frac{0,054}{12,988}\right)^2 + \left(\frac{0,0010}{1,0030}\right)^2}$

$u(m_{GH}) = 2,1 \text{ mg}$ $\rightarrow$ il me semble raisonnable d'ajouter un chiffre significatif par m_{GH} .

Ainsi: $m_{GH} = 488,5 \text{ mg}$ avec $u(m_{GH}) = 2,1 \text{ mg}$

950) On cherche l'écart normalisé :

$$\bar{z} = \frac{|m_{\text{ex}} - m_{\text{ex,ref}}|}{\sqrt{u(m_{\text{ex}})^2 + u(m_{\text{ex,ref}})^2}}$$

$$\text{AN: } \bar{z} = \frac{|488,5 - 0,28 \times 500|}{\sqrt{2,1^2 + 3^2}} \Rightarrow \bar{z} = 0,41$$

On a $\bar{z} < 2$ donc la valeur déterminée expérimentalement est en accord avec la valeur indiquée sur la notice.