

Licence « Chimie » - 3^{ème} année
Chimie des solutions
(Durée : 2 heures)

Session 1 – Lundi 6 janvier 2020

L'usage d'une calculatrice est autorisé (mais pas celui d'un téléphone portable).

Les figures seront rendues avec toutes les précisions nécessaires à la compréhension des différentes situations. Toutes les réponses doivent être clairement expliquées.

Les réflexions des parties A et B sont conduites exclusivement à partir des graphiques

CoAl_2O_4 est un spinelle, trouvant des applications dans les pigments ou encore en catalyse. Ce spinelle peut être préparé par décomposition contrôlée en température à partir d'un mélange d'hydroxydes d'aluminium et de cobalt(II).

On se propose d'étudier la faisabilité d'une co-précipitation d'hydroxyde d'aluminium et d'hydroxyde de cobalt(II). Il est alors nécessaire de cibler les conditions idéales de précipitation des 2 hydroxydes. Pour cela, vous disposez de 3 figures :

- La figure 1 qui reporte les propriétés de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium en fonction du pH
 - En traits pointillés : en ne considérant que les espèces Al^{3+} , et le complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
 - En trait plein : en considérant tous les complexes mentionnés dans le tableau 2
- La figure 2 qui reporte le diagramme de répartition du système $\text{Al}^{\text{III}}\text{-OH}^-$ après avoir considérés tous les complexes
- La figure 3 qui compare les propriétés de solubilité des 2 hydroxydes en fonction du pH (traits « petits points » pour l'hydroxyde de cobalt(II))

A. Etude de la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium

- 1) L'hydroxyde d'aluminium est connu pour ses propriétés amphotères : il se dissout en milieu acide comme en milieu basique. Illustrez ces propos en vous reportant à la figure 1. Proposer alors les équations des équilibres correspondants.
- 2) Commenter et comparer les 2 courbes.
- 3) Quel complexe est alors principalement à l'origine de la déformation de la courbe de solubilité quand on passe de $\log S'_{\text{app}}(\text{Al}(\text{OH})_3)$ à $\log S'(\text{Al}(\text{OH})_3)$?
- 4) Pour aborder le système aluminium-hydroxyde rapidement, il est de coutume de ne considérer que les espèces conduisant à la courbe en pointillé (fig.1 : $\log S'_{\text{app}}(\text{Al}(\text{OH})_3)$).
En considérant une solution de A (cf. tableau 1) dans 50 ml d'eau à partir de laquelle on veut faire précipiter un maximum d'hydroxyde d'aluminium, quels écarts génère-t-on sur les conditions de précipitation ? Vous exprimerez ces écarts en %.

B. Etude de la co-précipitation des 2 hydroxydes

- 5) Les 2 hydroxydes montrent des courbes de solubilité semblables. Expliquer.
- 6) Cependant, en quoi diffèrent ces 2 jeux de courbes ? Vos propos seront validés à l'aide de données concrètes extraites de la figure 3
- 7) Vous considérez 2 solutions de **A** et **B** (cf. tableau 1) prises séparément et préparées chacune dans 50mL. A quel pH doit-on se placer pour chacune d'elles pour faire précipiter le maximum de chacun des hydroxydes ? (Les conditions réelles de précipitation sont considérées : $\log S' (Al(OH)_3)$ et $\log S' (Co(OH)_2)$)
- 8) Vous est-il possible de faire précipiter les 2 hydroxydes simultanément à chacun des pH précédents ? Expliquer.
- 9) Si non à la question 8, quelles doivent-être les conditions (pH ou domaine de pH) pour obtenir une co-précipitation des hydroxydes ?
- 10) La littérature rapporte après préparation du mélange réactionnel:

«

pH value of the reaction system was adjusted to 10 using 3M NaOH aqueous solution and stirred for 2 h at room temperature. The obtained solid products were collected by » .../...

Commentez la littérature.

Comparez ces conditions à celles obtenues à la question 9.

C. Réflexion sur la concentration de la soude

- 11) De la soude relativement concentrée (3 mol/L) est utilisée dans le protocole. Y aurait-il intérêt à travailler avec de la soude moins concentrée (par exemple 0,3 mol/L) pour conduire la co-précipitation ?

D. Mise en équation du système : solubilité en fonction du pH

Le tracé des courbes de solubilité permettant la réflexion sur les conditions expérimentales de la co-précipitation a été conduit à partir du tableur Excel. Les données concernant le système $Al^{III}-OH^-$ sont reportées dans la tableau 3.

- 12) Expliquer les intitulés des colonnes C4 à C8, et montrer en quoi ces calculs intermédiaires sont importants pour le calcul de S' (colonne C9).
- 13) Quelle expression a permis de calculer $\eta(Al^{3+})$ (colonne C16) ?
- 14) Quelle est la signification de la colonne C20
- 15) Compléter les cases vides (grisées) à pH =6.

Données

▪ **Tableau 1 : Réactifs utilisés**

	Nom	Formule	Quantité de matière	Masse molaire (g/mol)	
(A)	Nitrate d'aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$	0,02 mol	393	Les réactifs A et B sont dissous dans 50 mL d'eau
(B)	Nitrate de cobalt(II)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	0,01 mol	303	
(C)	Soude	NaOH	3 mol.L^{-1}	40	

▪ **Tableau 2 : Complexes, précipités, constantes de complexation, constantes de solubilité (données à 25°C)**

Complexes/Précipités	Constante de complexation, $\log \beta$	Constante de solubilité pKs
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	9	
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	19,44	
$\text{Al}(\text{OH})_3$		32,3
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	33,4	
$\text{Co}(\text{OH})^+$	2,05	
$\text{Co}(\text{OH})_2$		14,2
$\text{Co}(\text{OH})_3^-$	10,2	

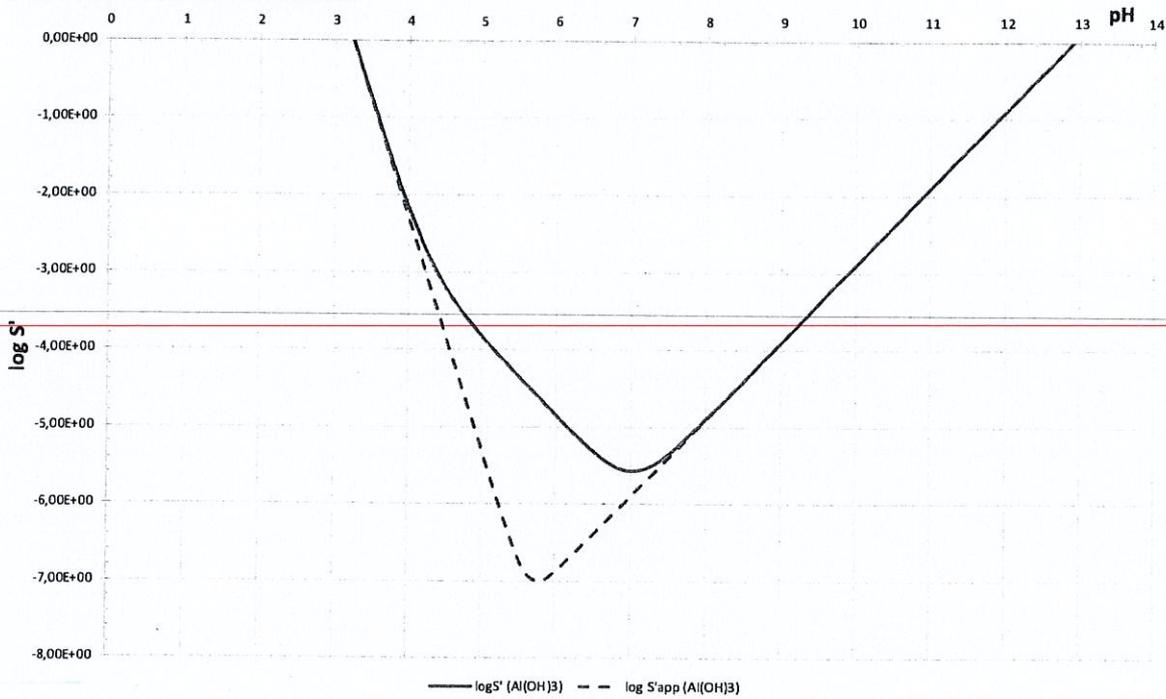
Tableau 3 : Mise en équation du système Al^{III}-OH⁻ : solubilité en fonction du pH à l'aide du tableur excel

C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C15	C16	C17	C18	C19	C20
Solubilité												Diagramme de répartition						
pH	[H ₂ O ⁺]	[OH ⁻]	β ₁ (OH)	β ₂ (OH) ²	β ₃ (OH) ³	α(Al-OH)	K _{s1} (OH) ³	S'	log S'	log S'	S' _{app}	log S' _{app}	pH	η (Al ³⁺)	η (Al(OH) ²⁺)	η (Al(OH) ₂ ⁺)	η (Al(OH) ₃)	vérification
0	1	1E-14	1,00E-05	2,75E-09	2,51E-23	1,00E+00	5,012E+09	5,01E+09	9,70E+00	1,259E-13	5,012E+09	9,70E+00	0	1,00E+02	1,00E-03	2,75E-07	2,51E-21	1,00E+02
0,2	0,63095734	1,585E-14	1,58E-05	6,92E-09	1,58E-22	1,00E+00	1,259E+09	1,26E+09	9,10E+00	1,995E-13	1,259E+09	9,10E+00	0,2	1,00E+02	1,58E-03	6,92E-07	1,58E-20	1,00E+02
0,4	0,39810717	2,512E-14	2,51E-05	1,74E-08	1,00E-21	1,00E+00	3,162E+08	3,16E+08	8,50E+00	3,162E-13	3,162E+08	8,50E+00	0,4	1,00E+02	2,51E-03	1,74E-06	1,00E-19	1,00E+02
0,6	0,25118864	3,981E-14	3,98E-05	4,37E-08	6,31E-21	1,00E+00	7,943E+07	7,94E+07	7,90E+00	5,012E-13	7,943E+07	7,90E+00	0,6	1,00E+02	3,98E-03	4,36E-06	6,31E-19	1,00E+02
0,8	0,15848932	6,31E-14	6,31E-05	1,10E-07	3,98E-20	1,00E+00	1,995E+07	2,00E+07	7,30E+00	7,943E-13	1,995E+07	7,30E+00	0,8	1,00E+02	6,31E-03	1,10E-05	3,98E-18	1,00E+02
1	0,1	1E-13	1,00E-04	2,75E-07	2,51E-19	1,00E+00	5,012E+06	5,01E+06	6,70E+00	1,259E-12	5,012E+06	6,70E+00	1	1,00E+02	1,00E-02	2,75E-05	2,51E-17	1,00E+02
1,2	0,06309573	1,585E-13	1,58E-04	6,92E-07	1,58E-18	1,00E+00	1,259E+06	1,26E+06	6,10E+00	1,995E-12	1,259E+06	6,10E+00	1,2	1,00E+02	1,58E-02	6,92E-05	1,58E-16	1,00E+02
1,4	0,03981072	2,512E-13	2,51E-04	1,74E-06	1,00E-17	1,00E+00	3,162E+05	3,16E+05	5,50E+00	3,162E-12	3,162E+05	5,50E+00	1,4	1,00E+02	2,51E-02	1,74E-04	1,00E-15	1,00E+02
1,6	0,02511886	3,981E-13	3,98E-04	4,37E-06	6,31E-17	1,00E+00	7,943E+04	7,95E+04	4,90E+00	5,012E-12	7,943E+04	4,90E+00	1,6	1,00E+02	3,98E-02	4,36E-04	6,31E-15	1,00E+02
1,8	0,01584893	6,31E-13	6,31E-04	1,10E-05	3,98E-16	1,00E+00	1,995E+04	2,00E+04	4,30E+00	7,943E-12	1,995E+04	4,30E+00	1,8	9,99E+01	6,31E-02	1,10E-03	3,98E-14	1,00E+02
2	0,01	1E-12	1,00E-03	2,75E-05	2,51E-15	1,00E+00	5,012E+03	5,02E+03	3,70E+00	1,259E-11	5,012E+03	3,70E+00	2	9,99E+01	9,99E-02	2,75E-03	2,51E-13	1,00E+02
2,2	0,00630957	1,585E-12	1,58E-03	6,92E-05	1,58E-14	1,00E+00	1,259E+03	1,26E+03	3,10E+00	1,995E-11	1,259E+03	3,10E+00	2,2	9,98E+01	1,58E-01	6,91E-03	1,58E-12	1,00E+02
2,4	0,00398107	2,512E-12	2,51E-03	1,74E-04	1,00E-13	1,00E+00	3,162E+02	3,17E+02	2,50E+00	3,162E-11	3,162E+02	2,50E+00	2,4	9,97E+01	2,51E-01	1,73E-02	9,97E-12	1,00E+02
2,6	0,00251189	3,981E-12	3,98E-03	4,37E-04	6,31E-13	1,00E+00	7,943E+01	7,98E+01	1,90E+00	5,012E-11	7,943E+01	1,90E+00	2,6	9,96E+01	3,96E-01	4,35E-02	6,28E-11	1,00E+02
2,8	0,00158489	6,31E-12	6,31E-03	1,10E-03	3,98E-12	1,01E+00	1,995E+01	2,01E+01	1,30E+00	7,943E-11	1,995E+01	1,30E+00	2,8	9,93E+01	6,26E-01	1,08E-01	3,95E-10	1,00E+02
3	0,001	1E-11	1,00E-02	2,75E-03	2,51E-11	1,01E+00	5,012E+00	5,08E+00	7,06E-01	1,259E-10	5,012E+00	7,06E-01	3	9,87E+01	9,87E-01	2,72E-01	2,48E-09	1,00E+02
3,2	0,00063096	1,585E-11	1,58E-02	6,92E-03	1,58E-10	1,02E+00	1,259E+00	1,29E+00	1,10E-01	1,995E-10	1,259E+00	1,10E-01	3,2	9,78E+01	1,55E+00	6,76E-01	1,55E-08	1,00E+02
3,4	0,00039811	2,512E-11	2,51E-02	1,74E-02	1,00E-09	1,04E+00	3,162E-01	3,30E-01	-4,82E-01	3,162E-10	3,162E-01	-5,00E-01	3,4	9,58E+01	2,41E+00	1,67E+00	9,58E-08	1,00E+02
3,6	0,00025119	3,981E-11	3,98E-02	4,37E-02	6,31E-09	1,08E+00	7,943E-02	8,61E-02	-1,07E+00	5,012E-10	7,943E-02	-1,10E+00	3,6	9,23E+01	3,67E+00	4,03E+00	5,82E-07	1,00E+02
3,8	0,00015849	6,31E-11	6,31E-02	1,10E-01	3,98E-08	1,17E+00	1,995E-02	2,34E-02	-1,63E+00	7,943E-10	1,995E-02	-1,70E+00	3,8	8,53E+01	5,36E+00	9,35E+00	3,39E-06	1,00E+02
4	0,0001	1E-10	1,00E-01	2,75E-01	2,51E-07	1,38E+00	5,012E-03	6,89E-03	-2,16E+00	1,259E-09	5,012E-03	-2,90E+00	4	7,27E+01	7,27E+00	2,00E+01	1,83E-05	1,00E+02
4,2	6,3096E-05	1,585E-10	1,58E-01	6,92E-01	1,58E-06	1,85E+00	1,259E-03	2,33E-03	-2,63E+00	1,995E-09	1,259E-03	-2,90E+00	4,2	5,40E+01	8,57E+00	3,74E+01	8,57E-05	1,00E+02
4,4	3,9811E-05	2,512E-10	2,51E-01	1,74E+00	1,00E-05	2,98E+00	3,162E-04	9,45E-04	-3,02E+00	3,162E-09	3,162E-04	-3,50E+00	4,4	3,35E+01	8,40E+00	5,81E+01	3,35E-04	1,00E+02
4,6	2,5119E-05	3,981E-10	3,98E-01	4,37E+00	6,31E-05	5,76E+00	7,943E-05	4,58E-04	-3,34E+00	5,012E-09	7,943E-05	-4,10E+00	4,6	1,74E+01	6,91E+00	7,57E+01	1,09E-03	1,00E+02
4,8	1,5849E-05	6,31E-10	6,31E-01	1,10E+01	3,98E-04	1,26E+01	1,995E-05	2,51E-04	-3,60E+00	7,943E-09	1,995E-05	-4,70E+00	4,8	7,84E+00	5,01E+00	8,70E+01	3,16E-03	1,00E+02
5	0,00001	1E-09	1,00E+00	2,75E+01	2,51E+03	2,95E+01	5,012E-06	1,48E-04	-3,83E+00	1,259E-08	5,024E-06	-5,29E+00	5	3,38E+00	3,38E+00	9,32E+01	8,50E-03	1,00E+02
5,2	6,3096E-06	1,585E-09	1,58E+00	6,92E+01	1,58E-02	7,18E+01	1,259E-06	9,04E-05	-4,04E+00	1,995E-08	1,279E-06	-5,89E+00	5,2	1,39E+00	2,21E+00	9,64E+01	2,21E-02	1,00E+02
5,4	3,9811E-06	2,512E-09	2,51E+00	1,74E+02	1,00E-01	1,77E+02	3,162E-07	5,61E-05	-4,25E+00	3,162E-08	3,479E-07	-6,45E+00	5,4	5,64E-01	1,42E+00	9,80E+01	5,64E-02	1,00E+02
5,6	2,5119E-06	3,981E-09	3,98E+00	4,37E+02	6,31E-01	4,42E+02	7,943E-08	3,51E-05	-4,45E+00	5,012E-08	1,296E-07	-6,88E+00	5,6	2,26E-01	9,00E-01	9,87E+01	1,43E-01	1,00E+02
5,8	1,5849E-06	6,31E-09	6,31E+00	1,10E+03	3,98E+00	1,11E+03	1,995E-08	2,21E-05	-4,66E+00	7,943E-08	9,939E-08	-7,00E+00	5,8	9,03E-02	5,70E-01	9,90E+01	3,59E-01	1,00E+02
6	0,000001	1E-08	1,00E+01	2,75E+03	2,51E+01	2,79E+03	5,012E-09	1,259E-07	-4,87E+00	1,259E-07	1,309E-07	-6,88E+00	6	3,58E-01	9,87E+01	9,90E-01	9,00E-01	1,00E+02
6,2	6,3096E-07	1,585E-08	1,58E+01	6,92E+03	1,58E+02	7,09E+03	1,259E-09	8,93E-06	-5,05E+00	1,995E-07	2,008E-07	-6,97E+00	6,2	1,41E-02	2,23E-01	9,75E+01	2,23E+00	1,00E+02
6,4	3,9811E-07	2,512E-08	2,51E+01	1,74E+04	1,00E+03	1,84E+04	3,162E-10	5,82E-06	-5,24E+00	3,162E-07	3,165E-07	-6,50E+00	6,4	5,43E-03	1,36E-01	9,44E+01	5,43E+00	1,00E+02
6,6	2,5119E-07	3,981E-08	3,98E+01	4,37E+04	6,31E+03	5,00E+04	7,943E-11	3,97E-06	-5,40E+00	5,012E-07	5,013E-07	-6,30E+00	6,6	2,00E-03	7,96E-02	8,73E+01	1,26E+01	1,00E+02
6,8	1,5849E-07	6,31E-08	6,31E+01	1,10E+05	3,98E+04	1,50E+05	1,995E-11	2,98E-06	-5,53E+00	7,943E-07	7,943E-07	-6,10E+00	6,8	6,69E-04	4,22E-02	7,33E+01	2,66E+01	1,00E+02
7	0,0000001	0,0000001	1,00E+02	2,75E+05	2,51E+05	5,27E+05	5,012E-12	2,64E-06	-5,58E+00	1,259E-06	1,259E-06	-5,90E+00	7	1,90E-04	1,90E-02	5,23E+01	4,77E+01	1,00E+02
7,2	6,3096E-08	1,585E-07	1,58E+02	6,92E+05	1,58E+06	2,28E+06	1,259E-12	2,87E-06	-5,54E+00	1,995E-06	1,995E-06	-5,70E+00	7,2	4,38E-05	6,96E-03	3,04E+01	6,96E+01	1,00E+02
7,4	3,9811E-08	2,512E-07	2,51E+02	1,74E+06	1,00E+07	1,17E+07	3,162E-13	3,71E-06	-5,43E+00	3,162E-06	3,162E-06	-5,50E+00	7,4	8,52E-06	2,14E-03	1,48E+01	8,52E+01	1,00E+02
7,6	2,5119E-08	3,981E-07	3,98E+02	4,37E+06	6,31E+07	6,75E+07	7,943E-14	5,36E-06	-5,27E+00	5,012E-06	5,012E-06	-5,30E+00	7,6	1,48E-06	5,90E-04	6,47E+00	9,35E+01	1,00E+02
7,8	1,5849E-08	6,31E-07	6,31E+02	1,10E+07	3,98E+08	4,09E+08	1,995E-14	8,16E-06	-5,09E+00	7,943E-06	7,943E-06	-5,10E+00	7,8	2,44E-07	1,54E-04	2,68E+00	9,73E+01	1,00E+02
8	0,00000001	0,0000001	1,00E+03	2,75E+07	2,51E+09	2,54E+09	5,012E-15	1,27E-05	-4,90E+00	1,259E-05	1,259E-05	-4,90E+00	8	3,94E-08	3,94E-05	1,08E+00	9,89E+01	1,00E+02
8,2	6,3096E-09	1,585E-06	1,58E+03	6,92E+07	1,58E+10	1,58E+10	1,259E-15	2,00E-05	-4,70E+00	1,995E-05	1,995E-05	-4,70E+00	8,2	6,28E-09	9,96E-06	4,35E-01	9,96E+01	1,00E+02
8,4	3,9811E-09	2,512E-06	2,51E+03	1,74E+08	1,00E+11	1,00E+11	3,162E-16	3,17E-05	-4,50E+00	3,162E-05	3,162E-05	-4,50E+00	8,4	9,98E-10	2,51E-06	1,73E-01	9,98E+01	1,00E+02
8,6	2,5119E-09	3,981E-06	3,98E+03	4,37E+08	6,31E+11	6,31E+11	7,943E-17	5,02E-05	-4,30E+00	5,012E-05	5,012E-05	-4,30E+00	8,6	1,58E-10	6,31E-07	6,91E-02	9,99E+01	1,00E+02
8,8	1,5849E-09	6,31E-06	6,31E+03	1,10E+09	3,98E+12	3,98E+12	1,995E-17	7,95E-05	-4,10E+00	7,943E-05	7,943E-05	-4,10E+00	8,8	2,51E-11	1,58E-07	2,75E-02	1,00E+02	1,00E+02
9	1E-09	0,00001	1,00E+04	2,75E+09	2,51E+13	2,51E+13	5,012E-18	1,26E-04	-3,90E+00	1,259E-04	1,259E-04	-3,90E+00	9	3,98E-12	3,98E-08	1,10E-02	1,00E+02	1,00E+02
9,2	6,3096E-10	1,585E-05	1,58E+04	6,92E+09	1,58E+14	1,58E+14	1,259E-18	2,00E-04	-3,70E+00	1,995E-04	1,995E-04	-3,70E+00	9,2	6,31E-13	1,00E-08	4,36E-03	1,00E+02	1,00E+02
9,4	3,9811E-10	2,512E-05	2,51E+04	1,74E+10	1,00E+15	1,00E+15	3,162E-19	3,16E-04	-3,50E+00	3,162E-04	3,162E-04	-3,50E+00	9,4	1,00E-13	2,51E-09	1,74E-03	1,00E+02	1,00E+02
9,6	2,5119E																	

▪ **Figure 1 : propriétés de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium en fonction du pH**

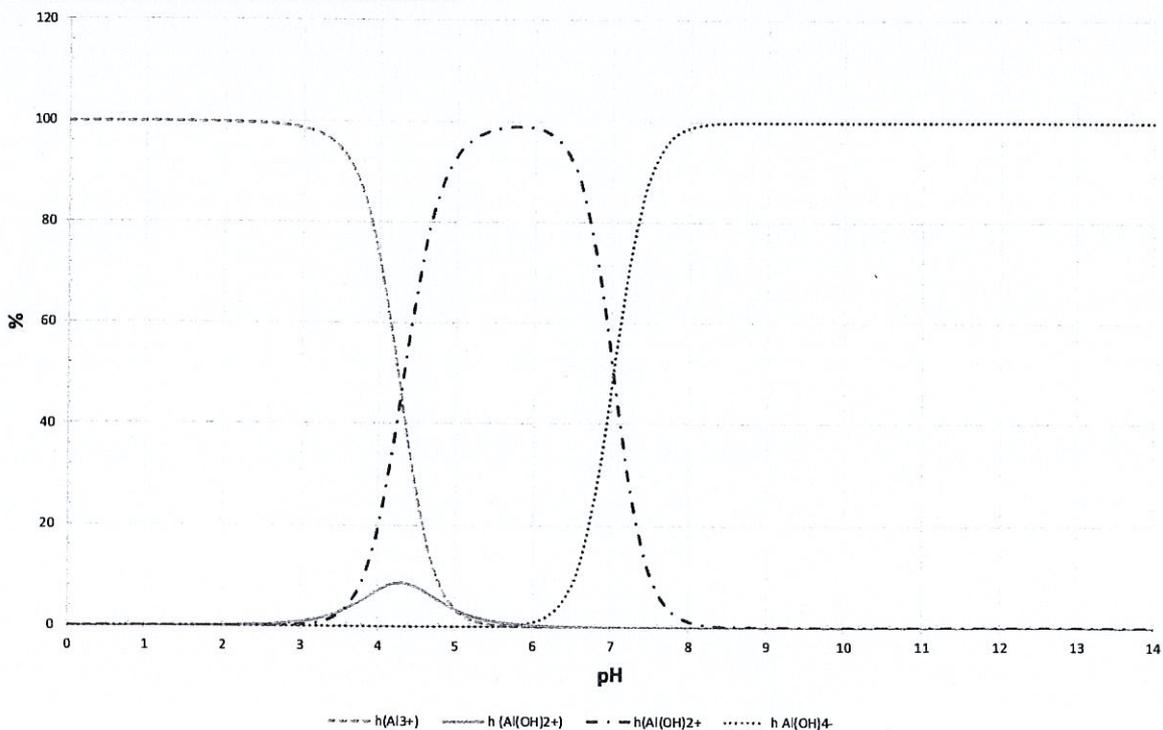
- En traits pointillés : en ne considérant que les espèces Al^{3+} , et le complexe $Al(OH)_4^-$
- En trait plein : en considérant tous les complexes mentionnés dans le tableau 2

Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium

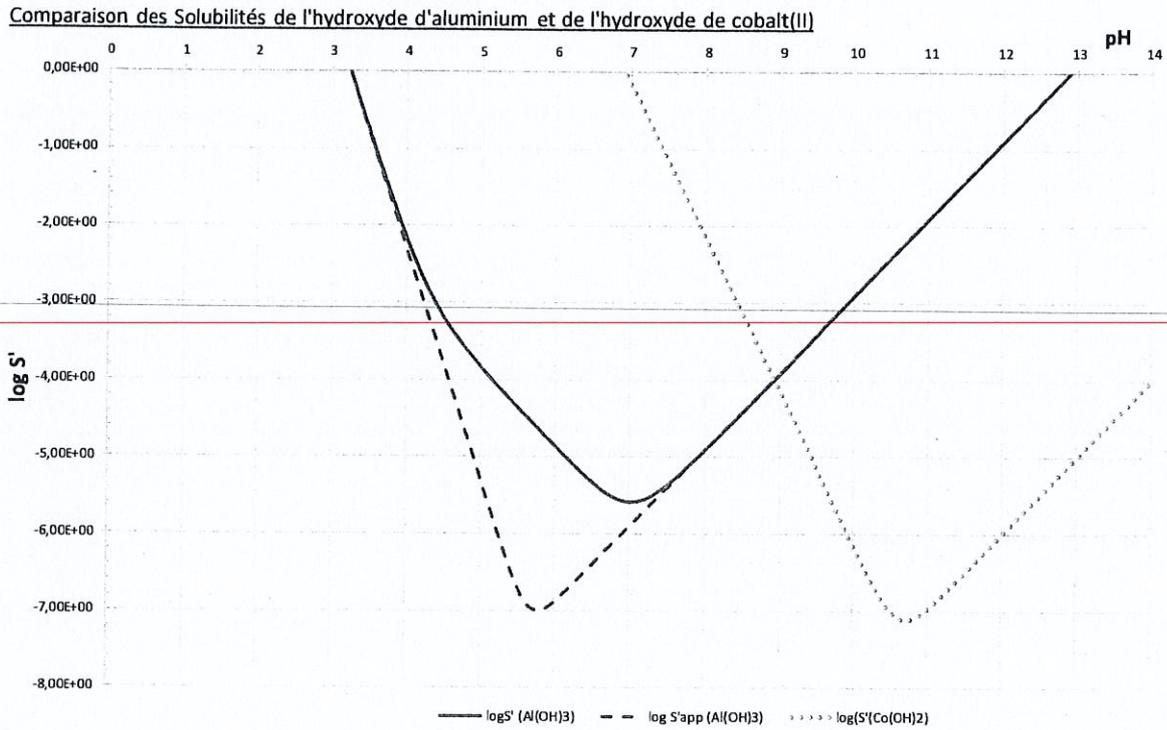


▪ **Figure 2 : diagramme de répartition du système $Al^{III}-OH^-$ après avoir considérés tous les complexes**

Diagramme de répartition dans le système $Al^{III}-OH^-$



▪ **Figure 3 : comparaison des propriétés de solubilité des 2 hydroxydes en fonction du pH (traits « petits points » pour l'hydroxyde de cobalt(II))**



Epreuve de **Métabolisme Protéique et Lipidique**

Première session - année 2019 / 2020

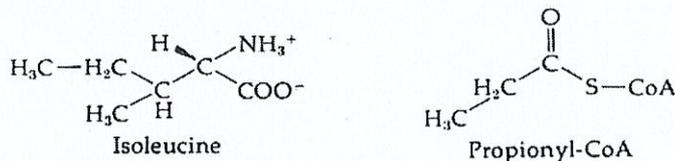
Durée: 2 h **Polycopiés et notes de cours personnelles autorisés**

A: Dans certaines circonstances particulières, des adipocytes humains peuvent contenir une glycérol kinase fonctionnelle. Dans ce cas, on peut parfois observer un cyclage des TAG, c'est-à-dire l'hydrolyse d'un TAG en glycérol et acides gras puis sa re-synthèse.

- 1) Faire un schéma simplifié (sans dessiner les structures moléculaires) de ce processus.
- 2) Tirer le bilan d'un cycle et le commenter.
- 3) ~~Comparer ce bilan au contenu énergétique approximatif (ordre de grandeur en équivalents ATP) d'un tripalmitylglycérol (palmitate = C16:0).~~

B: Catabolisme de l'isoleucine chez l'animal supérieur

Ce processus est mitochondrial et aérobie.



- 1) La première étape catabolique est la transamination de l'isoleucine en α -céto- β -méthyl-valériate avec l' α -cétoglutarate comme accepteur. Faire un schéma détaillé de la réaction avec les structures et proposer un nom pour l'enzyme.
- 2) Puis l' α -céto- β -méthyl-valériate subit une décarboxylation oxydative analogue à celle du pyruvate ou de l' α -cétoglutarate. Faire un schéma détaillé de la réaction avec les structures et proposer un nom pour l'enzyme.
- 3) Le dérivé CoA subit un tour complet de β -oxydation pour former entre autre du propionyl-CoA. Faire un schéma des quatre réactions nécessaires (avec les structures mais sans nommer les intermédiaires et seulement donner un nom générique à chaque enzyme impliquée). Il est à noter que la présence du groupe méthyle supplémentaire ne gêne pas les enzymes impliquées dans la β -oxydation.
- 4) Le propionyl-CoA est transformé en trois étapes en succinyl-CoA. Nous considérons maintenant le sort du succinyl-CoA: De quelle voie le succinyl-CoA est-il un intermédiaire? Quel peut être son destin métabolique?
- 5) L'isoleucine est à la fois cétogène et glucogène. Qu'est-ce que cela veut dire et pourquoi c'est le cas de l'isoleucine?

C: Défauts innés de l'élimination d l'azote

Il y a différentes maladies génétiques qui affectent l'élimination de l'azote. Sans traitement, l'hyperammoniémie résultante mène rapidement à des dégâts neurologiques.

- 1) Expliquer brièvement comment l'azote en excès est éliminé chez les mammifères.
- 2) Dans un cas concret, des mesures chez un nouveau-né indiquent des concentrations anormalement élevées d'ornithine et de carbamoylphosphate et des concentrations anormalement basses de citrulline, d'argininosuccinate et d'arginine. A quel niveau se situe le défaut métabolique?
- 3) Proposer un traitement diététique de ce défaut.
- 4) Est-ce qu'une supplémentation avec de la citrulline pourrait permettre de gérer ce problème? Si oui, expliquez comment l'élimination de l'ammonium se ferait alors.
- 5) Est-ce qu'une supplémentation avec de l'argininosuccinate pourrait permettre de gérer ce problème? Si oui, expliquez comment l'élimination de l'ammonium se ferait alors.



Licence Mention Chimie – L3-Semestre 6
Parcours Chimie

Méthodes électrochimiques d'analyses
Session 1 – mercredi 8 janvier 2020
8h15-10h15

L'usage d'une calculatrice, d'un téléphone portable ou de tout autre document n'est pas autorisé

Dosage d'ions Ag^+ par les ions halogénures

On donne :

Potentiels standards	E° (V/ENH)	Constantes	
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,23	$\text{AgCl}_{\text{solide}}$	$K_s = 10^{-10}$
H^+/H_2	0,00	RT/F à 25°C	0,06
Ag^+/Ag	0,8	$K_x = F \cdot K_i^d$ pour toutes les espèces électroactives	0,01
Cl_2/Cl^-	1,36		
Surtensions liées au solvant			
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	Réduction sur Pt Oxydation surPt	0V/ENH à pH = 7 1,6V/ENH à pH =7	
H^+/H_2	Réduction sur Pt Réduction/ surAg	-0,4V/ENH -0,5V/ENH	

- ✓ Tous les systèmes électrochimiques sont considérés rapides, hormis les systèmes du solvant.
- ✓ Toutes les expériences sont conduites à 25°C.
- ✓ Les ions chlorure ne sont pas électrochimiquement actifs sur le platine

On considère 100 mL d'une solution aqueuse désaérée, contenant LiClO_4 , à la concentration de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. LiClO_4 est un sel soluble et totalement dissocié, qui n'est pas électroactif. Un régime de diffusion convective stationnaire sera assuré par l'utilisation d'une électrode à disque tournante.

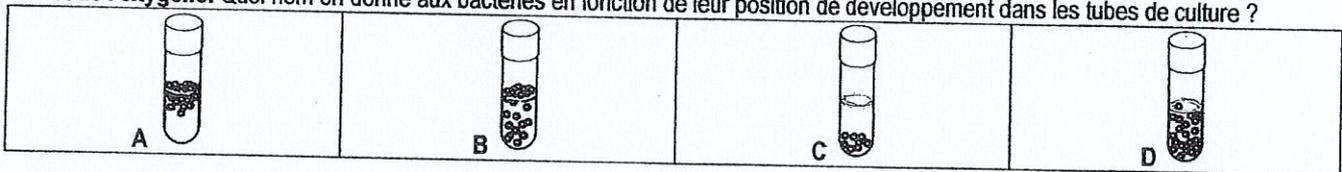
- 1) Donner un schéma simplifié d'une cellule électrochimique à trois électrodes et indiquer les caractéristiques et le rôle de chaque électrode.
- 2) A quoi sert le sel de lithium ? Sur quelle base est-il choisi pour son rôle ?
- 3) Quel est l'intérêt de désaérer la solution ?
- 4) Tracer sur un même graphe les courbes $i = f(E)$ sur électrode de platine et sur électrode d'argent en balayages anodique et cathodique.
 - a) Indiquer par une flèche sur le graphe :
 - Le sens de balayage anodique
 - Le sens de balayage cathodique
 - b) Préciser les parties anodique et cathodique
 - c) Indiquer sur le graphe les systèmes électrochimiques mis en jeu. Justifier.
 - d) Quel est l'intérêt de conduire ce type d'expérience ?
 - e) Expliquer la phrase des données « Les ions chlorure ne sont pas électrochimiquement actifs sur le platine »
- 5) A la solution précédente, on ajoute des ions Ag^+ de telle sorte que leur concentration en solution soit égale à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On effectue alors le dosage par ajout d'une solution d'ions chlorures plus concentrée. Le suivi du titrage se fait alors au moyen de méthodes électrochimiques sur **électrode d'argent**.
 - 5a) Donner les formules des ions chlorure et perchlorate
 - 5b) Écrire la réaction de dosage.
 - 5c) Les ions chlorure ne sont pas électroactifs dans les conditions de l'expérience. Pourquoi ?
 - 5d) Pour chaque ajout (correspondant à 0 - 0,5 - 1 et 2 équivalents), faire le bilan des espèces électroactives présentes en solution.
 - 5e) Déterminer le potentiel standard du nouveau couple mis en jeu apparu après l'ajout de la solution d'ion Cl^- .
 - 5f) Donner l'équation $i = f(E)$ que l'on obtiendrait à cette électrode d'Argent pour ce nouveau couple mis en jeu.
 - 5g) Donner l'expression de son potentiel de demi vague $E_{1/2}$ en fonction de la concentration d'ions Cl^- . Comment varie ce potentiel avec la concentration d'ions Cl^- ?
 - 5h) Tracer sur le même graphe l'ensemble des courbes $i = f(E)$ (correspondant à 0 - 0,5 - 1 et 2 équivalents) obtenues sur l'électrode d'argent en expliquant les courants limite de diffusion.
 - 5i) On décide de suivre l'analyse par potentiométrie à courant nul. Donner l'allure de la courbe correspondante en justifiant le(s) paramètre(s) expérimental(aux) fixé(s).
 - 5j) Critiquer la faisabilité de cette méthode pour analyser avec précision la solution d'ions Ag^+ .
 - 5k) Proposer d'autres méthodes d'analyse pour doser la solution d'ions Ag^+ . Expliquer.

Utilisez votre copie pour réaliser les calculs, les graphiques et les schémas. Utilisez exclusivement la feuille annexe, ci-jointe, pour y noter les réponses et les résultats précis aux différentes questions posées.

- Bifidobacterium bifidum* : A) À quel domaine du vivant appartient ce microorganisme ? B) Quelle est sa morphologie particulière ? C) Quel métabolite primaire excrète-t-il dans le milieu ? D) Comment appelle-t-on un microorganisme dont l'apport alimentaire est considéré comme bénéfique pour la santé de l'homme outre son apport nutritionnel ?
- Saccharomyces cerevisiae* : A) À quel domaine du vivant appartient ce microorganisme ? B) Quel est son nom commun ? C) A quel règne appartient-il ? D) Quel métabolite primaire excrète-t-il en anaérobiose ?
- Ces formes existaient déjà il y a 3,42 milliards d'années, l'étymologie de leur nom veut dire « roche en couches » A) Comment appelle-t-on ces formes ? B) Quels microorganismes ont permis leur formation ? C) Quel type de métabolisme réalisaient-ils ? D) Quel élément a-t-on vu apparaître dans l'atmosphère grâce à leur action ?
- A) Ce sont les deux principaux constituants de la paroi des bactéries à Gram positif. B) Ce sont des bactéries naturellement dépourvues de paroi. C) Ce sont des bactéries possédant d'acides mycoliques dans leur paroi. D) Ce sont les appendices qui permettent la mobilité aux bactéries.
- Un microorganisme du genre *Yersinia* provoque une maladie très grave. Cette maladie peut se présenter sous la forme bubonique, peu contagieuse, mais suivie d'une forme septicémique souvent fatale ou se présenter sous la forme pneumonique, très contagieuse, provoquant des grandes épidémies mortelles. A) De quelle bactérie s'agit-il et quelle est la maladie en question ? B) Pendant quelle période de l'histoire a-t-elle fait d'énormes ravages ? C) Quel est le nom du chercheur de l'Institut Pasteur qui l'a isolée ? D) Quelle serait la couleur de ces bactéries après l'application de la coloration différentielle de Gram ?
- Comment appelle-t-on : A) les bactéries se développant à une température entre -8 et 19°C. B) les bactéries se développant à une température entre 10 et 48°C. C) les bactéries se développant à une température entre 40 et 72°C. D) les bactéries se développant à une température entre 66 et 110°C.
- Comment appelle-t-on un milieu de culture : A) comportant les éléments chimiques strictement nécessaires à la croissance des bactéries n'ayant pas d'exigence particulière ? B) comportant des mélanges de molécules dont la proportion exacte est difficile à établir ? C) Comment appelle-t-on les substances qu'on doit impérativement ajouter pour la croissance des microorganismes exigeants ? D) A quels groupes (2) de molécules appartient-ils le plus fréquemment ces substances ?
- Dénombrement.** En utilisant le tableau ci-dessous calculez le nombre de bactéries par mL pour chaque dilution. Réalisez un graphique du nombre de bactéries/mL en fonction de la dilution et indiquez quelle dilution est la plus représentative de la concentration de bactéries dans la suspension originale.

Dilution	1·10 ⁻²	1·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵
V inoculé (mL)	0,2	0,2	0,2	0,2
UFC/boîte	840	276	15	1
[bactéries/mL]	A	B	C	D

9. **Effet de l'oxygène.** Quel nom on donne aux bactéries en fonction de leur position de développement dans les tubes de culture ?



10. Compléter le tableau suivant :

Souche	X (b·ml ⁻¹)	X ₀ (b·ml ⁻¹)	t (h)	n	μ (h ⁻¹)	G (min)	inoculum (%)
<i>L. bulgaricus</i>	5,5·10 ⁶	A	3	3,2	B	C	D
<i>S. thermophilus</i>	5,0·10 ⁶	E	F	G	H	50,09	9,00
<i>B. bifidum</i>	I	3,0·10 ⁵	3,1	J	K	L	17,96

Abréviations : X = Biomasse finale ; X₀ = Biomasse initiale ; b = bactéries ; t = temps de croissance ; n = nombre de générations ; μ = taux de croissance spécifique ; G = temps de génération.

11. Réalisez un graphique, avec des points tous les 25 min, du $\ln(X/X_0)$ en fonction de t avec les informations suivantes : inoculum = 7,5·10⁵ b·ml⁻¹, pendant 25 min il n'y a pas de croissance, G = 0,833 h, biomasse finale = 3,0·10⁶ b·ml⁻¹, temps total de culture = 3h20. Nommez les différentes phases dans l'ordre chronologique et donnez leur durée. A) En utilisant le graphique et la partie linéaire de la croissance calculez le taux de croissance spécifique. B) Calculez le nombre de générations.

12. Représentez schématiquement et nommez les 4 types de structures observées chez les virus.

1.	A)	B)	C)	D)
2.	A)	B)	C)	D)
3.	A)	B)	C)	D)
4.	A)	B)	C)	D)
5.	A)	B)	C)	D)
6.	A)	B)	C)	D)
7.	A)	B)	C)	D)
8.	A)	B)	C)	D)
REALISEZ LE GRAPHIQUE SUR VOTRE COPIE				
9.	A)	B)	C)	D)
10.	A)	B)	C)	D)
	E)	F)	G)	H)
	I)	J)	K)	L)
11.	A)	B)	REALISEZ LE GRAPHIQUE SUR VOTRE COPIE	
12.	REALISEZ LES SCHEMAS SUR VOTRE COPIE			

Licence Sciences, Technologies et Santé – S5
Techniques Chromatographiques

Vendredi 24 janvier 2020 Durée totale 2h

Sans document ni téléphone portable – Calculatrice autorisée

Pour chaque question, il n'y a qu'une réponse juste. Au stylo noir, noircir complètement la case correspondant à la bonne réponse sur la première ligne. En cas d'erreur, vous pouvez utiliser la deuxième ligne, mais si elle est utilisée seule la deuxième ligne sera prise en compte. **Barème** : 1 point par question. Si aucune case n'est cochée ou si plus d'une seule case est cochée, 0/1 à la question.

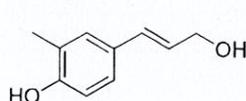
Question 1

La chromatographie sur couche mince est une technique qui permet la séparation d'analytes sur une phase stationnaire de type SiO₂.

- a- Les analytes sont élués uniquement en fonction de la polarité de la phase stationnaire, de la phase mobile et de leurs structures.
- b- Les analytes sont élués uniquement en fonction de leurs structures et de la polarité de la phase stationnaire.
- c- Les analytes sont élués uniquement en fonction de leurs structures et de la polarité de la phase mobile.
- d- Les analytes sont élués en fonction de leur rapport frontal.

Question 2

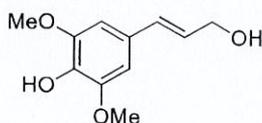
Classer les molécules par ordre de la plus retenue à la moins retenue sur une phase inverse.



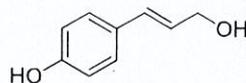
A

a- B D C A

b- A C D B



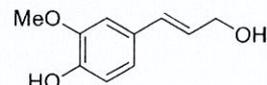
B



C

c- A D C B

d- D B C A



D

Question 3

Dans le cas d'une CCM, la phase mobile est mise en mouvement :

- a- Par une pompe qui la met sous pression
- b- Par une pompe qui crée une dépression
- c- Par un gaz vecteur sous pression
- d- Par capillarité

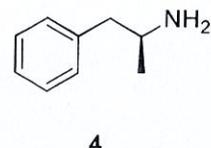
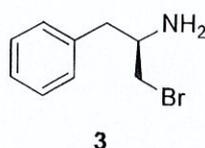
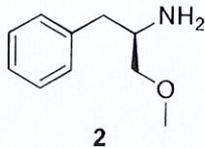
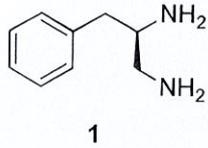
Question 4

Dans le cas d'une CCM, si la phase stationnaire est polaire, les molécules les plus polaires ont:

- a- un R_f plus élevé que les molécules apolaires et elles ont une forte affinité pour la phase stationnaire
- b- une faible affinité pour la phase mobile et elles ont une forte affinité pour la phase stationnaire
- c- une forte affinité pour la phase mobile et elles ont une faible affinité pour la phase stationnaire
- d- un R_f plus faible que les molécules apolaires et elles ont une forte affinité pour la phase stationnaire

Question 5

Classer les molécules suivantes de la plus polaire à la moins polaire



- a- 2>1>3>4
- b- 2>1>4>3
- c- 1>2>3>4
- d- 1>2>4>3

Question 6

Lorsque la surface spécifique de la phase stationnaire polaire augmente :

- a- La polarité de la phase stationnaire augmente et la séparation est de meilleure qualité
- b- Le temps d'analyse est plus court et la qualité de la séparation diminue
- c- La surface de contact entre analytes / phase stationnaire augmente et la séparation est de meilleure qualité.
- d- Le temps d'analyse augmente et la qualité de la séparation diminue

Question 7

Voici les conditions utilisées pour une analyse HPLC

Column: Discovery C18, 15 cm x 4.6 mm, 5 µm particles

Temp: 30°C

Mobile Phase: méthanol/eau (60:40)

Det: 254 nm UV

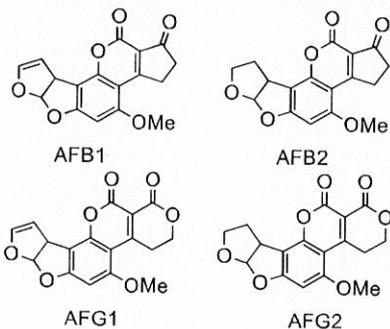
Flow Rate: 1 mL/min

Inj: 10 µL, 1 µg/mL each analyte

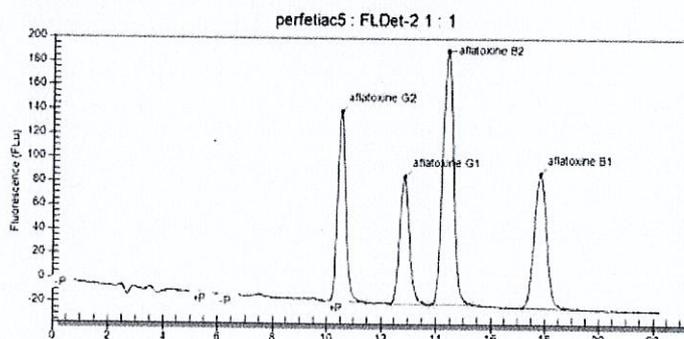
- a- Il s'agit d'une chromatographie d'adsorption avec une phase stationnaire type C18
- b- Il s'agit d'une chromatographie de partage en phase normale
- c- La longueur d'onde du détecteur est monochromatique.
- d- Le détecteur est un DAD (Diode Array Detector) spécifique des molécules portant des groupements chromophores

Question 8

Dosage des aflatoxines dans le lait infantile par chromatographie HPLC.



Etalon extrait sur IAC (4 aflatoxines à 210 pg/mL chacune)



D'après les structures des aflatoxines et le chromatogramme de sortie de ces composés, on peut affirmer que :

- a- la phase stationnaire est apolaire, le composé minoritaire est AFB1
- b- la phase stationnaire est polaire et concentration en aflatoxine AFB1 est la plus élevée
- c- la phase mobile et la phase stationnaire sont utilisées en gradient
- d- la phase stationnaire est une phase inverse qui retient les molécules apolaires

Question 9

Le détecteur DEDL qui est utilisé en:

- a- HPLC, il est très sélectif et basé sur l'ionisation des analytes
- b- HPLC, il est très sensible et repose entre autre sur l'évaporation de la phase mobile
- c- GC, il est universel mais moins efficace pour les analytes lourds et peu volatiles
- d- GC, il est très sélectif et basé sur l'ionisation des analytes

Question 10

Pour la chromatographie gazeuse, la phase mobile :

- a- est inerte et peut être de l'azote, de l'argon, de l'oxygène ou de l'hydrogène
- b- est inerte et assure seulement le convoyage des molécules gazeuses
- c- doit être de la même polarité que la phase stationnaire
- d- est mise en mouvement par capillarité pour les colonnes capillaires

Question 11

Le bromoforme (A), le chloroforme (B), le dibromochlorométhane (C) et le bromodichlorométhane (D) sont analysés en GC. La phase stationnaire est apolaire. Les composés sortent dans l'ordre suivant :

- a- B puis D, C et A
- b- A puis B, D et C
- c- C puis A, B et D
- d- D puis C, A et B

Question 12

Pour effectuer la séparation d'espèces ioniques, les résines échangeuses d'ions sont utilisées.

Pour séparer des espèces cationiques on utilise :

- a- une résine acide
- b- une résine basique
- c- une résine neutre
- d- une résine de cannabis

Question 13

Pour effectuer un gradient d'électrolyte sur une chromatographie échangeuse d'anions, il faut :

- a- augmenter le pH et la concentration de contreion
- b- augmenter le pH ou la concentration de contreion
- c- diminuer le pH et la concentration de contreion
- d- diminuer le pH ou la concentration de contreion

Question 14

Les détecteurs doivent avoir d'une manière générale :

- a- un faible bruit de fond et un domaine de linéarité restreint
- b- un rapport signal sur bruit élevé et un seuil de détection le faible possible
- c- un grand domaine de linéarité et un seuil de détection le plus élevé possible
- d- une bonne reproductibilité dans le temps uniquement

Question 15

La relation qui lie un composé de masse m_i , de masse molaire M_i à la concentration C_i et son aire A_i sur le chromatogramme est la suivante :

- a- $K_i = M_i \cdot A_i$
- b- $C_i = M_i / V_i$
- c- $m_i = K_i \cdot A_i$
- d- $n_i = C_i \cdot A_i / M_i$

Question 16

Dans la question 15, le K_i correspond :

- a- au coefficient de réponse de i , il dépend du composé i mais ne dépend pas des conditions expérimentales
- b- au coefficient de réponse de i et varie en fonction du détecteur
- c- à la constante de vitesse de dissociation des liaisons de Van Der Waals et ne varie jamais
- d- est une valeur constante intrinsèque à chaque composé i .

Question 17

L'étalonnage interne permet de déterminer la concentration :

- a- d'une substance connue et de concentration inconnue grâce à une substance étalon dont les ajouts sont dosés successivement
- b- d'une substance connue et de concentration inconnue grâce à une substance étalon dont la concentration est inconnue
- c- d'une substance inconnue et de concentration connue grâce à une substance étalon dont les ajouts sont normalisés
- d- d'une substance connue et de concentration inconnue grâce à une substance étalon dont la concentration peut varier.

Question 18

La méthode des ajouts dosés est une méthode de dosage :

- a- spécifique à la technique HPLC et donne une valeur absolue de la composition d'un échantillon
- b- permet de donner la composition relative des composés qui sont présents dans un échantillon uniquement en GC
- c- est plus efficace si les structures des composés absorbent en UV.
- d- nécessite de connaître la concentration d'un composé (A) et permet de déduire la concentration d'un autre composé (B) en ajoutant une masse connue de B

Question 19

En chromatographie d'exclusion/diffusion :

- a- Les molécules de petite taille sont éluées en dernier
- b- La phase stationnaire peut être constituée d'un gel de silice
- c- Les molécules de petite taille sont éluées avec le volume mort
- d- Les molécules les plus grosses sont éluées en dernier

Question 20

On veut déterminer la masse moléculaire (MM) d'une protéine P par chromatographie d'exclusion. La limite d'exclusion du gel se situe entre 40000 et 400000 de MM. L'étalonnage du gel se fait par diverses substances, dont les MM (exprimées en Daltons) et les volumes d'élution (V_e , exprimés en ml) sont indiqués dans le tableau suivant. Quelle est la masse molaire de la protéine P ($V_e=113$ mL) ?

	MM (Da)	V_e (ml)	
Dextran	2000000	45	a- \cong 85115 Da
Fibrinogène	340000	60	b- \cong 62879 Da
Catalase	230000	75	c- \cong 42557 Da
Lactoglobuline	19000	132	d- \cong 49687 Da

Exercice à rédiger sur votre feuille et à remettre avec votre grille de QCM

Analyse quantitative

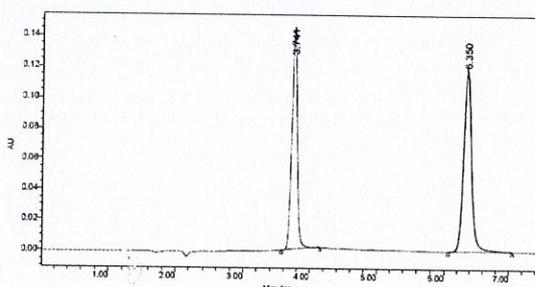
On se propose de doser un mélange de phénol et de 4-chlorophénol par Chromatographie Liquide Haute Performance. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

- **Column:** Alltech Appolo C18.
 - **Dimensions:** 150×4.6 mm
 - **Mobile Phase:** eau/acétonitrile/acide acétique (65/35/0,5)
 - **Flow rate:** 1,2 mL/min
 - **Detection:** UV at 272 nm

Afin d'effectuer le dosage, 3 injections sont réalisées. Les résultats suivants sont obtenus :

1^{ère} injection

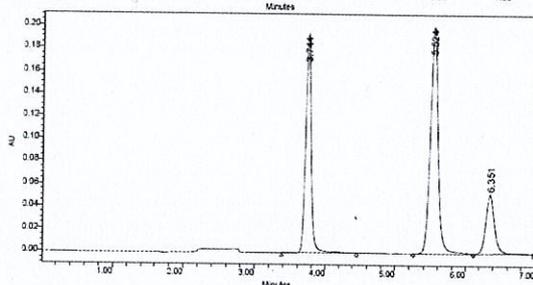
solution inconnue à doser



	RT (min)	Area (V *sec)
1	3.741	805562
2	6.350	1013072

2^{ème} injection

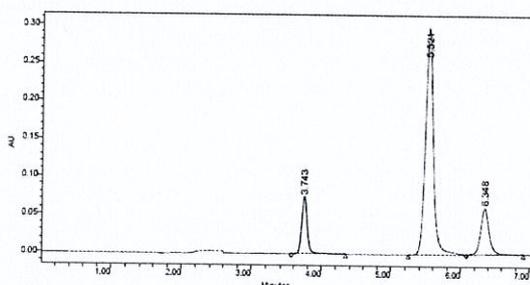
1 mL de phénol (184 mg/L)
 + 1 mL d'o-crésol (275 mg/L)
 + 1 mL de 4-chlorophénol (152 mg/L)



	RT (min)	Area (V *sec)
1	3.744	1115498
2	5.524	1516573
3	6.351	461587

3^{ème} injection

1 mL de solution inconnue + 1 mL d'o-crésol (275 mg/L)

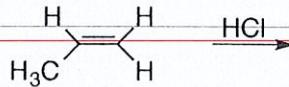


	RT (min)	Area (V *sec)
1	3.743	428266
2	5.521	2311461
3	6.348	541832

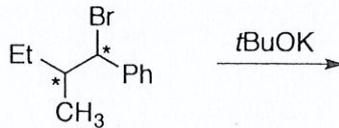
- Quel est le temps de rétention de chaque composé ?
- Justifier l'ordre de sortie des 3 composés.
- Quel est le rôle de l'o-crésol ? Pourquoi ce produit a-t-il été choisi ?
- En détaillant tous les calculs, donnez les concentrations en phénol et 4-chlorophénol en mg/L dans la solution inconnue ?
- Proposez une composition d'éluant eau/acétonitrile/acide acétique qui permette d'accélérer l'élution des analytes.
- Quel sera l'effet sur le chromatogramme si on remplace l'acétonitrile par du méthanol.

Note : l'o-crésol s'appelle aussi le 2-méthylphénol.

I- Représenter le produit issu de l'action de l'acide chlorhydrique sur le propène sachant que cette réaction obéit à la règle de Markovnikov.



II- Représenter les deux produits issus de la réaction de *t*BuOK avec les 2 composés de configuration (S,S) et (R,S) (NB : le carbone asymétrique gauche est de configuration S ou R et celui de droite uniquement de configuration S). Quelle est la relation qui unit les 2 produits finaux ? Quelle est la loi de vitesse de cette réaction ? Ecrire cette équation.



* représente les carbones asymétriques

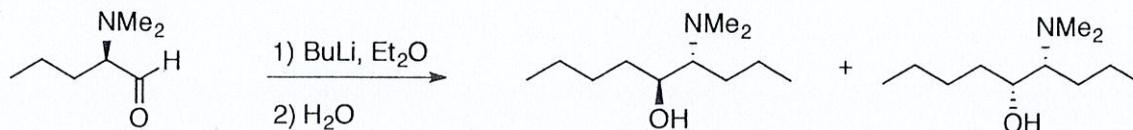
III- Le produit ci-dessous en présence de *t*BuOK conduit à une élimination de type E₂. Représenter le produit attendu sachant que la réaction est sous contrôle cinétique. Expliquer.



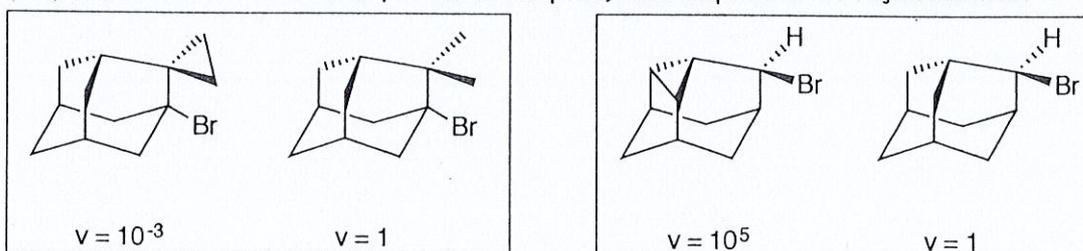
IV- Représenter le produit issu de la réaction du propan-2-one et du 2-phényléthanoate d'éthyle en présence de NaNH₂ suivie d'une hydrolyse. Sachant que le pKa des protons en α du carbonyle est égal à 20 pour la cétone et le pKa = 25 pour l'ester. Représenter l'énolate formé et le mécanisme d'addition.

V- Préciser le produit majoritairement obtenu lors de la réaction du dérivé organolithié BuLi sur le dérivé aldéhyde ? Représenter les différents états de transition. Préciser si le produit majoritaire est de configuration *syn* ou *anti*.

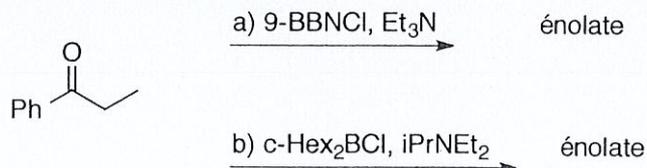
Quelle serait la sélectivité de la réaction si BuLi était remplacé par Bu₂Zn ? Comment appelle-t-on ce modèle ?



VI- Commentez les couples de réaction ci-dessous sachant que les vitesses de réaction d'acétolyse (action de l'acide acétique sur le composé) sont exprimées de façon relative.



VII- Représenter les deux énolates obtenus dans chacun des cas. Quel est l'intérêt des dérivés de Bore dans le contrôle des énolates ?

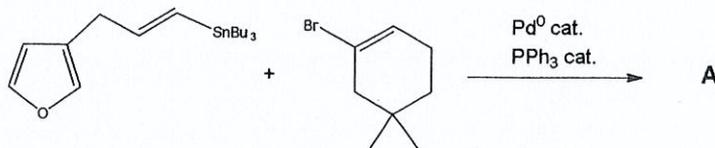


Synthèse organique 1

Session 1 2019-2020

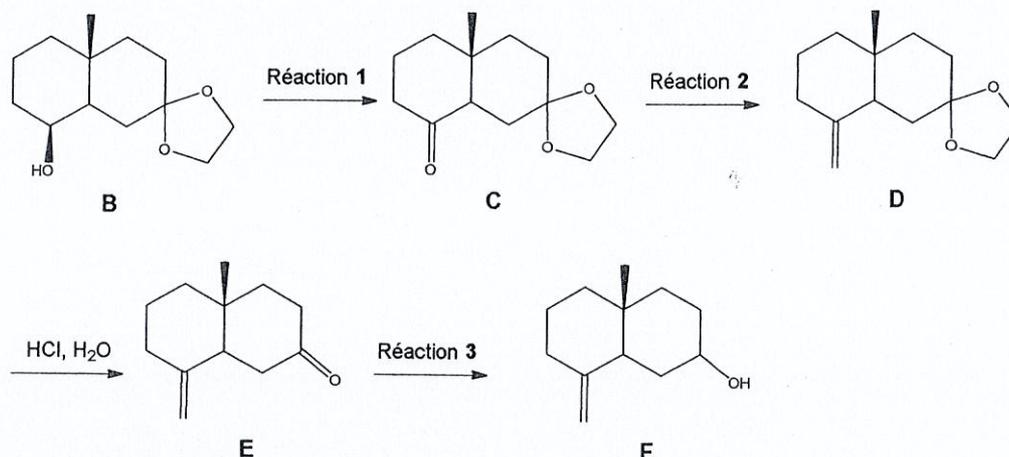
Partie 1

Exercice 1 Voici l'étape finale de la synthèse de la plerapsyline-1, composé **A** (Scott, W. et al., J. Am. Chem. Soc., 1984).



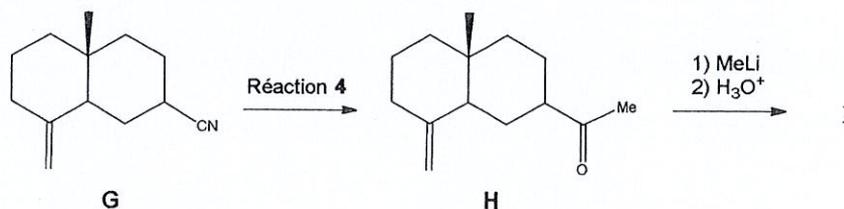
- 1) Quel est le nom de la réaction impliquée ?
- 2) Ecrire la structure de **A**.
- 3) En simplifiant le catalyseur par l'écriture suivante PdL_2 , vous rappellerez le mécanisme de cette réaction.

Exercice 2 Voici la synthèse du β -Eudesmol (Marshall, J. Org. Chem., 1966).



- 1) Proposez des conditions réactionnelles pour la réaliser la réaction 1. Si c'est une réaction à nom que vous utilisez, nommez là.
- 2) Quelle réaction doit-on utiliser pour transformer **C** en **D** (réaction 2) ? Vous donnerez les conditions réactionnelles et détaillerez les mécanismes impliqués. Quelle est le nom de cette réaction ?
- 3) Détaillez le mécanisme du passage de **D** à **E**.
- 4) Quel réactif doit être utilisé pour la réaction 3 ?

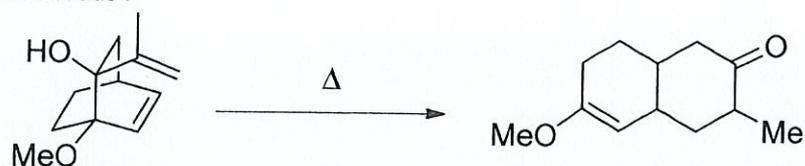
F est ensuite converti en **G** par une série de transformations dont nous ne tiendrons pas compte ici. Voici la suite de la synthèse :



- 5) Précisez les conditions réactionnelles pour la réaction 4 (Nom du réactif ?), donnez le mécanisme impliqué.
- 6) Donnez la structure de **I**.

Exercice 3

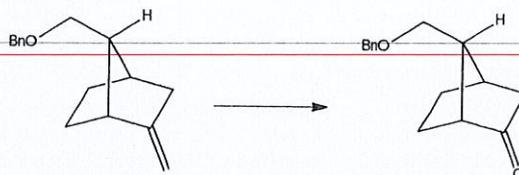
Soit la réaction ci-dessous :



- Nommez ce réarrangement.
- Proposez le mécanisme de cette transformation.

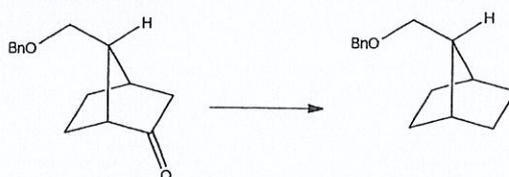
Exercice 4

1) Soit la réaction suivante :



- Pour cette transformation, quelle réaction à nom devez-vous utiliser ?
- Donnez les réactifs nécessaires à cette réaction à nom.
- Quelles autres conditions réactionnelles permettent la même transformation ?

2) Voici une seconde transformation :



- Pour cette transformation, quelle réaction à nom en milieu basique devez-vous utiliser ?
- Donnez les conditions nécessaires à cette réaction à nom.
- Précisez le mécanisme impliqué dans la transformation.
- Quelles autres conditions réactionnelles permettent la même transformation ?

Partie 2

Exercice 1 Réaction de substitution nucléophile

Nous allons comparer la réaction de SN de l'ion cyanure sur 3 dérivés halogénés primaires différents.

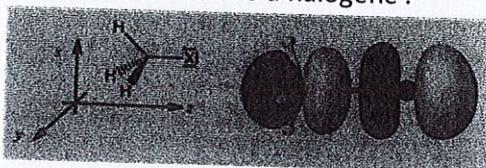
- 1) Dessiner le diagramme d'OM sachant que les données d'énergie des OF de l'ion cyanure ($E_1 = 10,2\text{eV}$ et $E_2 = -3,1\text{eV}$).
- 2) L'ion cyanure va-t-il réagir suivant un mécanisme SN1 ou SN2 avec un dérivé halogéné de la forme CH_3X ? Expliquer.

Nous allons comparer les réactivités des 3 dérivés halogénés suivants CH_3Br , CH_3Cl , CH_3I .

Energie (eV)	CH_3I	CH_3Br	CH_3Cl
HO	-10,5	-10,8	-11,3
BV	0,5	0,9	1,6

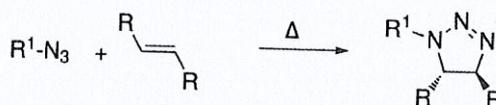
- 3) Quelle OF du dérivé halogéné est à prendre en compte pour la réaction avec l'ion cyanure? En déduire quel dérivé halogéné est le plus réactif.

La forme de l'orbitale moléculaire des dérivés halogénés qui réagit avec l'ion cyanure est la même pour les 3 dérivés halogénés. En notant X l'atome d'halogène :

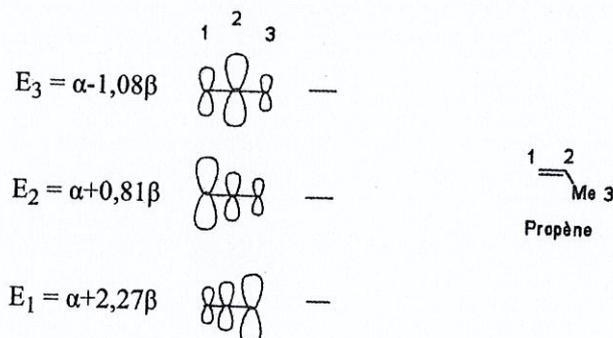


- 4) Dessiner l'approche de l'ion cyanure la plus favorable et expliquer pourquoi.

Exercice 2 Etude de la réaction de cycloaddition de Huisgen



Cette cycloaddition [4+2] peut être considérée sous contrôle cinétique et le mécanisme est voisin de celui de la réaction de Diels-Alder. Le diagramme d'OM du système π du propène est donné ci-dessous :



- 1) Rappeler l'approximation des orbitales frontières et les identifier dans le cas du propène.
- 2) Ecrire R^1N_3 en formule de Lewis et proposer un mécanisme pour cette cycloaddition entre R^1N_3 et le propène.

On considère maintenant des réactions de Huisgen impliquant l'azidobenzène.

On donne les énergies et les coefficients normalisés des orbitales Hautes Occupées (HO) et Basses Vacantes (BV) de l'azidobenzène, du méthoxyéthène, du propénoate de méthyle.

Molécule	Ph-N ₃ Azidobenzène	
	HO	BV
Energie (eV)	-11,1	3,1
N(1) N terminal	0,42	-0,50
N(2)	0	0,53
N(3) N lié au phényle	-0,60	-0,17

Tableau 1

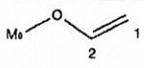
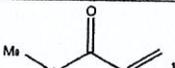
Molécules	 méthoxyéthène		 propénoate de méthyle	
	HO	BV	HO	BV
Energie (eV)	-13,6	5,5	-13,9	2,7
C(1)	0,58	-0,68	0,33	0,61
C(2)	0,37	0,72	0,26	-0,41

Tableau 2

- 3) Sachant que les orbitales frontières du propène ont des énergies de -13,6 eV et 4,9 eV, indiquer l'interaction principale dans le cas d'une réaction entre le propène et l'azidobenzène.
- 4) En justifiant votre réponse, donner la structure du produit formé majoritairement.
- 5) En justifiant par un diagramme votre réponse, classer les trois alcènes (propène, méthoxyéthène et propénoate de méthyle) par ordre de réactivité croissante vis-à-vis de l'azidobenzène.
De par la nature des groupements portés par les différents alcènes, ce classement était-il prévisible? Justifiez.
- 6) Donner la structure des produits majoritaires formés dans chaque cas en discutant la sélectivité de la réaction.