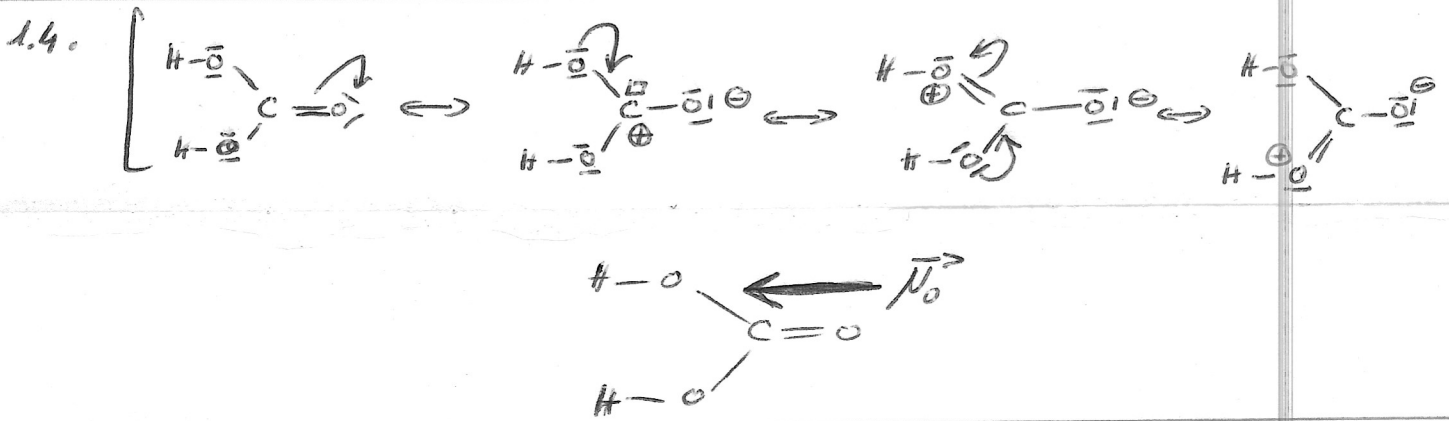
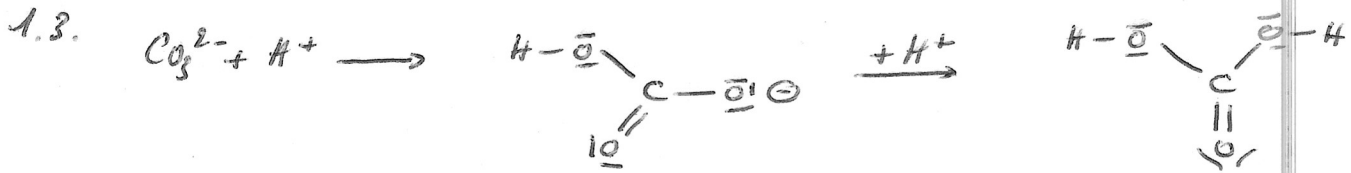
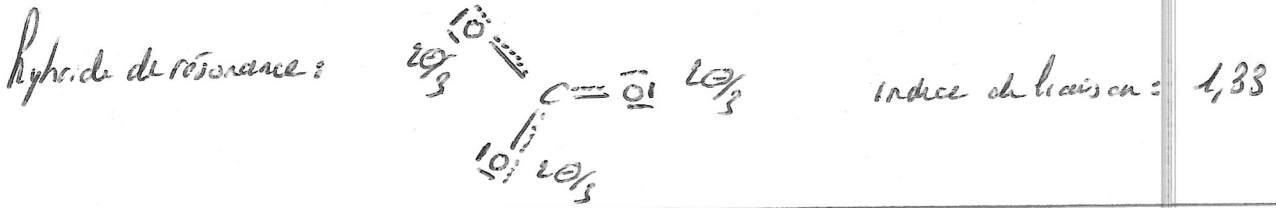
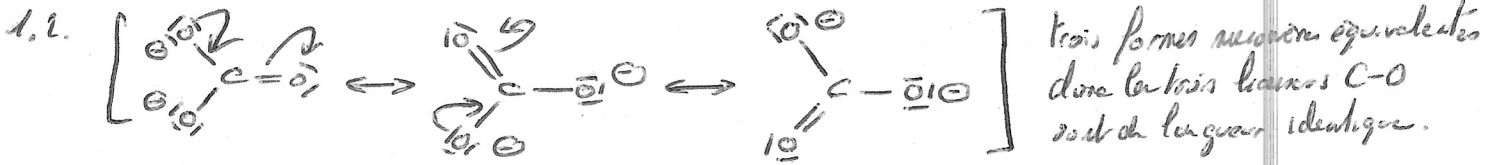
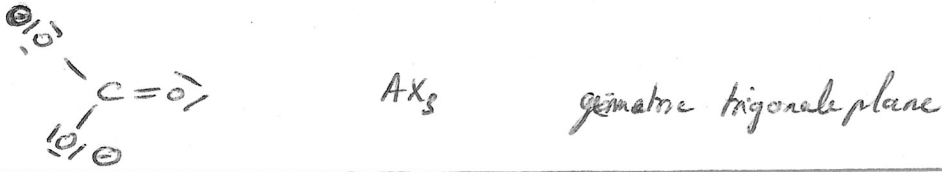


# Carbonate, acide carbonique, dioxyde de carbone et champagne

- 1.1. C (Z=6) :  $1s^2 2s^2 2p^2$  4 électrons de valence  
 O (Z=8) :  $1s^2 2s^2 2p^4$  6 électrons de valence



2.1. Variétés allotropiques

2.2. Par lecture calculée possible à 10°C et 1 bar; il faut augmenter P pour obtenir l'aragonite

2.3. Pour 10 km de profondeur θ au pti de 30 °C et P de 3 kbar ce qui correspond sur le graphique ce une droite de pente 0,1 kbar par °C soit la droite tracée sur le graphique propre en partant de 20°C, 1 bar passe par le point 20°C, 18 kbar. La transformation devrait avoir lieu vers 4,5 kbar soit à une profondeur de  $\frac{3,5}{2} \times 10 \approx 17,5$  km. Cela n'a pas lieu par blocage cinétique

$$2.4. Q = \frac{a_{\text{CaCO}_3(\text{aragonite})}}{a_{\text{CaCO}_3(\text{calcite})}} = \frac{1}{1} = 1$$

$$2.5. \text{À l'équilibre } K^0 = Q = 1 \text{ soit } T_i = \frac{170}{4,19} = 40,6 \text{ K.}$$

2.6. \* si  $T > T_i$ , comme  $\ln K^0 = -\frac{4,19}{R} + \frac{170}{R} \frac{1}{T}$ ,  $K^0$  est une fonction décroissante de la température donc  $K^0(T) < K^0(T_i) = 1$ , donc  $Q > K^0$  donc la réaction sera rompue vers la gauche et la calcite et la forme stable pour  $T > T_i$ .

\* si  $T < T_i$ ,  $K^0(T) > K^0(T_i) = 1 = Q$  donc la réaction sera rompue vers la droite et l'aragonite sera la forme stable.

$$2.7. \text{ Si } \alpha = 1 \quad -\frac{dm}{dt} = km \text{ soit } \int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -k \int_0^t dt \text{ soit } \ln m = \ln m_0 - kt$$

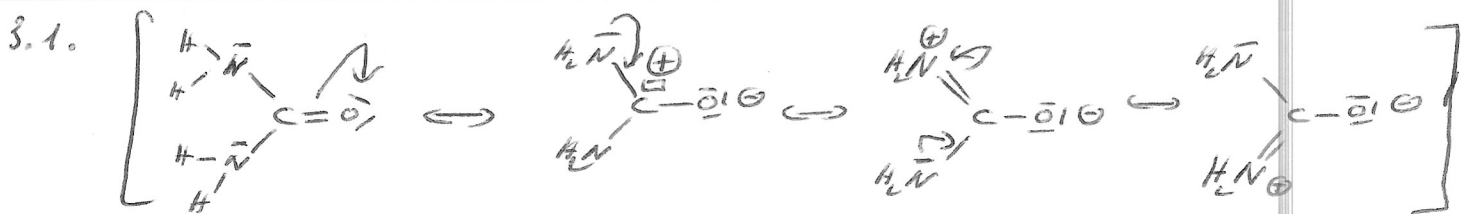
or  $m = \frac{m}{M_{\text{calcite}}}$  donc  $\ln m = \ln m_0 - kt$

On trace  $\ln m = f(t)$  et par régression linéaire on obtient avec un coefficient de corrélation de  $-0,9936$ ,  $k = 0,012 \text{ h}^{-1}$

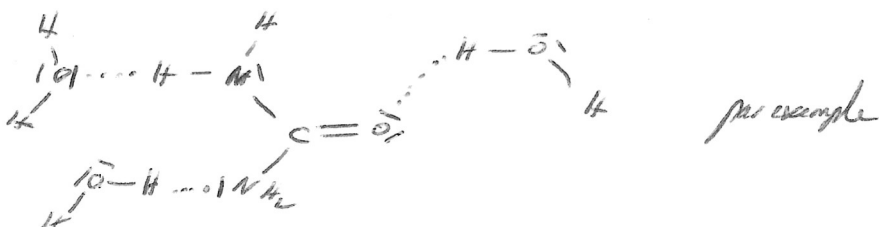
$$2.8. \text{ Si } \alpha = 0 \text{ on obtient } m = m_0 - kt \text{ soit } m = m_0 - k M_{\text{CaCO}_3} t$$

On trace  $m = f(t)$  et par régression linéaire, on obtient avec un coefficient de corrélation de  $-1,0$ ,  $k M_{\text{CaCO}_3} = 0,090 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ . Le coefficient de corrélation est bien meilleur par l'hypothèse d'ordre 0 donc: ( $M_{\text{CaCO}_3} = 100,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$$2.9. \text{ La réaction est d'ordre 0 et } k = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$$



3.2. L'eau et l'urée développent des liaisons hydrogènes donc ces deux molécules donnent le même type d'interactions faibles donc elles sont miscibles en toutes proportions.



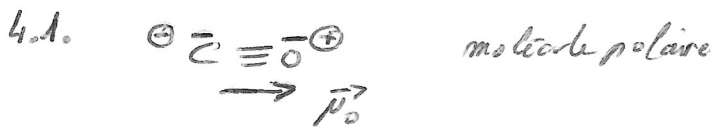
3.3.  $v = k [Curee]^p [eau]^q$

3.4. En solution diluée  $v = k_{app} [Curee]^p$ ;  $k_{app} = k_1$  et en  $s^{-1}$  donc  $p=1$

3.5.  $-\frac{dC}{dt} = k_1 C$  soit  $C = C_0 \exp(-k_1 t)$

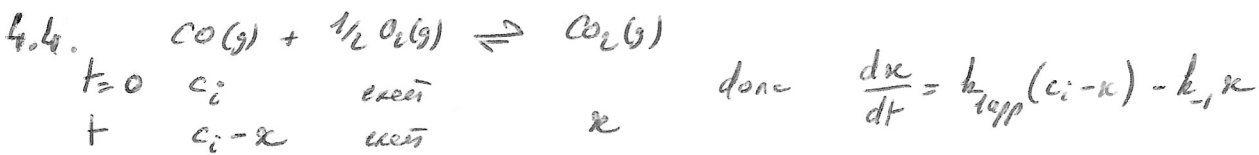
3.6. On veut  $C = 0,20 C_0$  soit  $t_1 = \frac{\ln 0,2}{-k_1} = 11,2 \text{ h}$

3.7. D'après la loi d'Arrhenius  $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$  donc  $\frac{k_2}{k_1} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$   
 donc  $k_2 = 3,0 \cdot 10^{-9} s^{-1}$  et  $t_2 = 17,2 \text{ ans}$



4.2.  $v_{\text{exp CO}} = -\frac{d[CO]}{dt} = k_1 [CO][CO_2]^{1/2} - k_{-1} [CO_2]$

4.3. La réaction ne modifie pas la concentration en  $O_2(g)$  de l'atmosphère !! donc il y a dégénérescence de l'ordre :  
 $-\frac{d[CO]}{dt} = k_{1,app} [CO] - k_{-1} [CO_2]$  avec  $k_{1,app} = k_1 [CO_2]^{1/2}$



soit  $\frac{dx}{dt} + (k_{1,app} + k_{-1})x = k_{1,app} c_i$  solution générale de l'équation dans second membre:  $\propto \exp(-kt)$   
 solution particulière de l'équation:  $\frac{k_{1,app} c_i}{k}$

donc  $x(t) = \alpha \exp(-kt) + \frac{k_{1,app} c_i}{k}$  or  $\alpha t=0$   $x=0$  donc  $\alpha = -\frac{k_{1,app} c_i}{k}$

donc  $[CO_2] = x = \frac{k_{1,app} c_i}{k} (1 - \exp(-kt))$   
 $[CO] = c_i \left[ 1 - \frac{k_{1,app}}{k} (1 - \exp(-kt)) \right] = \frac{c_i}{k} (k_{-1} + k_{1,app} \exp(-kt))$

4.5.  $A = \sum_i E_i c_i$  avec  $E_i$  en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

Les bandes correspondent à une concentration pas trop élevée pour éviter la formation d'agregats ou une valeur de  $\nu$  trop faible (sensibilité de l'absorbance)

$A \ll 2$

$$4.6. \quad \frac{A}{c} = E_{CO} [CO] + E_{CO_2} [CO_2]$$

$$\frac{Ak}{c c_i} = E_{CO} (k_{-1} + k_{1app} e^{-kt}) + E_{CO_2} k_{1app} (1 - e^{-kt})$$

$$\frac{A_\infty k}{c c_i} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{Ak}{c c_i} = E_{CO} k_{-1} + E_{CO_2} k_{1app}$$

$$\text{donc } (A - A_\infty) \frac{k}{c c_i} = (E_{CO} k_{1app} - E_{CO_2} k_{1app}) e^{-kt}$$

$$A - A_\infty = \frac{k_{1app}}{k} c c_i (E_{CO} - E_{CO_2}) e^{-kt}$$

$$\text{Soit } \left\| \ln(A - A_\infty) = c t - kt, \text{ avec } c t = \ln\left(\frac{k_{1app} c c_i}{k} (E_{CO} - E_{CO_2})\right)\right.$$

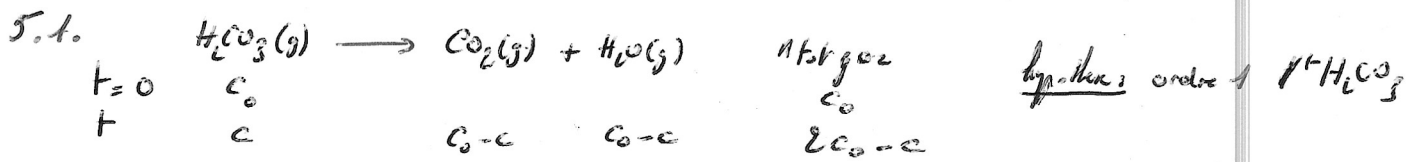
4.7. On trace  $\ln(A - A_\infty) = f(t)$  et par régression linéaire on obtient, avec un coefficient de corrélation de  $-0,996$  :  $k = 0,11 \text{ min}^{-1}$

$$4.8. \quad K = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}} \text{ or } P_{O_2} = x_{O_2} P^o \text{ avec } x_{O_2} = 0,20$$

$$\text{donc } K = \frac{[CO_2]_{eq}}{[CO]_{eq} x_{O_2}^{1/2}} \text{ or à l'équilibre } \frac{d[CO]}{dt} = 0 = k_{1app} [CO]_{eq} - k_{-1} [CO_2]_{eq}$$

$$\text{Soit } \left\{ \begin{array}{l} K = \frac{k_{1app}}{k_{-1} x_{O_2}^{1/2}} = 1,2 \\ k = k_{1app} + k_{-1} = 0,11 \text{ min}^{-1} \end{array} \right.$$

$$\text{donc } \left\{ \begin{array}{l} k_{1app} = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \\ k_{-1} = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \end{array} \right.$$



soit  $-\frac{d[\text{H}_2\text{CO}_3]}{dt} = k[\text{H}_2\text{CO}_3]$  donc  $\ln c = \ln c_0 - kt$

$$P = (2c_0 - c)RT = 2c_0RT - c_0e^{-kt}RT = P_0(2 - e^{-kt}) = P$$

5.2. Linearisons cette expression  $2P_0 - P = P_0e^{-kt}$  soit  $\ln(2P_0 - P) = \ln P_0 - kt$   
 On trace  $\ln(2P_0 - P) = f(t)$  et par régression linéaire on obtient avec un coefficient de corrélation de  $-0,992$   $k = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$

5.3  $-\frac{dc}{dt} = kc^2$  soit  $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$  or  $P = (2c_0 - c)RT$  soit  $c = 2c_0 - \frac{P}{RT}$   
 $c = \frac{2P_0 - P}{RT}$  donc  $\left\| \frac{1}{2P_0 - P} = \frac{1}{P_0} + \frac{k}{RT}t \right.$  donc  $(2P_0 - P)^{-1}$  est une fonction affine de  $k$  en  $P$

5.4 On trace  $(2P_0 - P)^{-1} = f(P)$ , avec les pressions en Pa, et par régression linéaire, on obtient avec un coefficient de corrélation de  $0,994$   $\frac{k}{RT} = 2,36 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$   
 (un peu bizarre !!)

donc il s'agit bien de  $k_2$  d'ordre 2 et  $k = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

5.5. On remarque que tous les 2 jours la moitié du  $\text{CO}_2$  diminue et dégazé donc le temps de demi-réaction est indépendant de la quantité initiale ce qui laisse présager un ordre 1 :

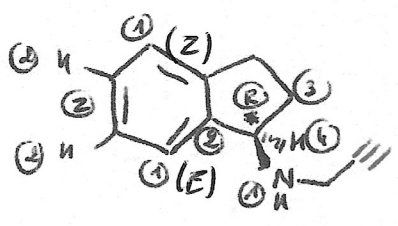
$$-\frac{d[\text{CO}_2(\text{aq})]}{dt} = k[\text{CO}_2(\text{aq})] \text{ soit } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\left\| k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 0,35 \text{ j}^{-1} \right.$$

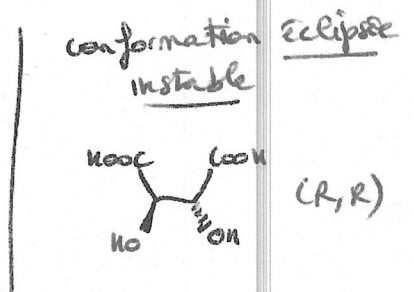
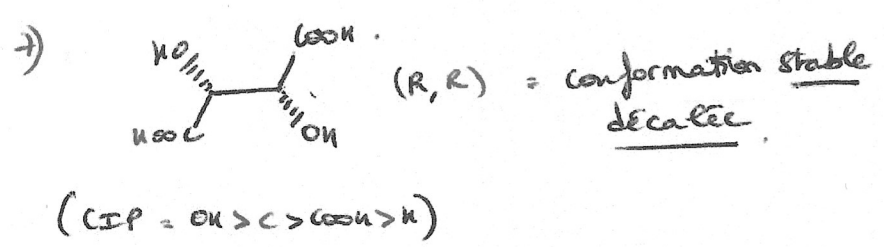
Problème n° 2 : Rasagiline

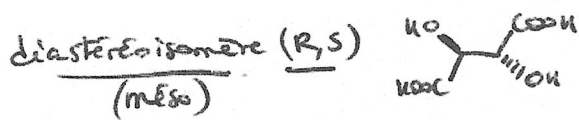
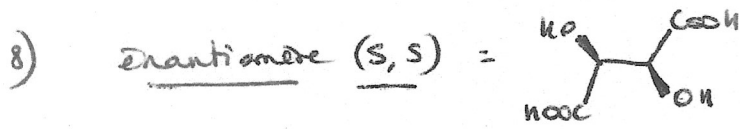
1) Groupes fonctionnels présents = amine  $-NH$   
alcène  $C=C$   
alcyne  $-C\equiv C$

2)  $1 C^* (R)$   
 $3 C=C$  dont  $1 C=C (Z)$



- 3) Les liaisons  $C=C$  sont bloquées par le cycle donc seul le  $C^*$  peut générer 2 stéréoisomères de configuration
- 4)  $Bu_4N^+$  est un catalyseur par transfert de phase car étant amphiphile (hydrophile avec  $N^+$  et hydrophobe avec  $Bu_4$ ), il peut mettre en contact les réactifs qui sont présents dans deux solvants non miscibles.
- 5) mélange racémique = mélange équimolaire de deux énantiomères.  
Seul la (R)-rasagiline semble biologiquement active car les récepteurs biologiques sont chiraux et reconnaissent spécifiquement un énantiomère.  
La (S)-rasagiline pourrait même avoir un autre effet potentiellement détérioré.  
donc on ne doit pas utiliser le mélange racémique
- 6) Les énantiomères ayant les mêmes propriétés physicochimiques en milieu achiral (sauf leur activité optique), les  $R_f$  seront identiques, rendant impossible la séparation par chromatographie.





(pas de SR car superposable à RS)

9)  $[\alpha]_{RR} > 0$  = ce stéréoisomère est dextrogyre = sa solution dévie le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement vers la droite.

10) L'enantiomère (SS) est chiral donc optiquement actif contrairement au diastéréoisomère (RS) achiral (car il possède un centre de symétrie).

11) Soit  $x$  le pourcentage de l'isomère (R,R) et  $c_{tot}$  la concentration totale

$$\begin{aligned} \hookrightarrow \alpha &= \sum [\alpha]_i \cdot c_i = [\alpha]_{RR} \cdot x \cdot c_{tot} + [\alpha]_{SS} \cdot (1-x) \cdot c_{tot} \\ &= [\alpha]_{RR} \cdot x \cdot c_{tot} - (x)_{RR} \cdot (1-x) \cdot c_{tot} \\ &= [\alpha]_{RR} \cdot c_{tot} \cdot (2x-1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{tot} &= \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} \\ &= \frac{2,0 \times 150}{1,0103} \\ &= 0,30 \text{ g/mL} \end{aligned}$$

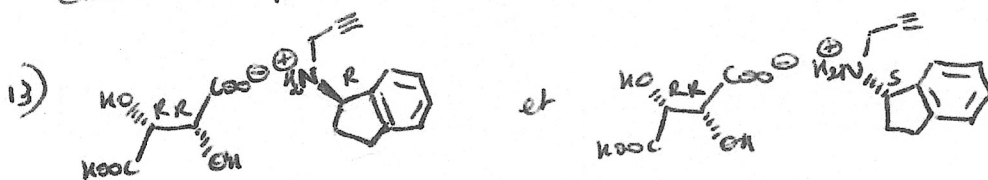
$$\Rightarrow x = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\alpha}{[\alpha]_{RR} \cdot c_{tot}} \right) = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{5,2}{12,5 \times 2,0 \times 0,30} \right) = 0,85$$

$\Rightarrow$  85% de (RR) et 15% de (SS)

12) Un mélange d'acides (RR) et (SS) mis en réaction avec le mélange racémique de rasagiline (R) et (S) formerait quatre sels isomères = (RRR), (RRS), (SSR), (SSR)

$\hookrightarrow$  (RRR) et (SSS) sont enantiomères donc non séparables facilement et contiennent les diastères de la rasagiline qui ne seront donc pas séparés non plus.

(même chose pour les sels SSR et RRS)



$\hookrightarrow$  diastéréoisomères (1 C\* différent sur les 3)

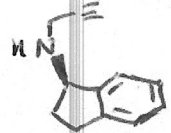
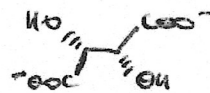
14) Un sel solide et l'autre solubilisé  $\Rightarrow$  séparation par essorage sur filtre Büchner avec lavage hors vide avec titration dans un solvant froid puis séchage à l'étuve.

15) Les sels étant diastéréoisomères, ils présentent des températures de fusion différentes qui permettent de les identifier contrairement aux énantiomères de la racémite.

$$16) \alpha = [\alpha]_D^{20} = 34,3 \times 1,0 \times 0,250 = 6,9^\circ$$

$$\hookrightarrow \frac{\alpha_{\text{mesuré}}}{\alpha_{\text{pur}}} = \frac{6,6}{6,9} = 0,96 \Rightarrow \underline{96\%}$$

17) Pour séparer la racémite du sel, il faut casser la paire d'ion en faisant réagir une base (NaOH) et obtenir :



qui seront solubles dans des solvants différents et donc séparés par extraction liquide-liquide.