# CORRIGÉ DE L'ÉPREUVE 2023 DE L'AGRÉGATION SPÉCIALE DE PHYSIQUE-CHIMIE OPTION CHIMIE

Ce corrigé est proposé par Thibault FOGERON. La partie physique n'est pas encore disponible mais est en cours de réadaction. Il peut rester des coquilles mais j'espère aucune erreur scientifique. La partie physique est en cours de rédaction et devrait arriver sous peu.

Si vous voyez des erreurs, envoyez un mail à agregationchimie#free.fr avec un @ à la place du #. J'essaierai de les corriger le plus vite possible. Pour contacter l'auteur, vous pouvez envoyer un mail à thibault.fogeron#ens-lyon.fr (avec un @ à la place du #).

Cette correction est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 non transposé.

#### Partie à dominante chimie

# 1 Le sévoflurane et le desflurane, des agents fluorés d'anesthésie par inhalation

# 1. A. La liaison carbone-fluor au coeur des propriétés des composés organiques fluorés

- 1. La configuration électronique du fluor est :  $1s^2$   $2s^2$   $2p^5$ . Pour la trouver on utilise la règle de Klechkowski en classant les sous-couches électronique par énergie croissante (l'énergie augmentant avec la somme  $n+\ell$ , n étant le nombre quantique principal et  $\ell$  le nombre quantique secondaire) et le principe d'exclusion de Pauli qui interdit deux électrons d'avoir le même ensemble de nombres quantiques.
- 2. Le fluor est l'élément le plus électronégatif, c'est un atome de petite taille qui attire énormément les électrons de la liaison C-F. La différence de taille entre le fluor et le chlore explique la différence de longueur de liaisons entre CCl<sub>4</sub> et CF<sub>4</sub>.
  - De par la grande électronégativité du fluor, plus l'atome de carbone porte d'atomes de fluor plus il est appauvri en électrons. Ainsi, il attire plus les atomes de fluor vers lui d'où des longueurs de liaison courtes. Pour la même raison l'énergie de la liaison C-F augmente car les interactions électrostatiques entre C et F augmentent.
- 3. Pour cette réaction on peut s'intéresser aux paramètres physiques d'influence sur l'équilibre et au calcul des grandeurs standards de réaction associées. On peut par exemple proposer les trois questions suivantes :

**Question a :** Donner l'influence d'une augmentation de pression extérieure sur l'avancement de cette réaction.

**Solution :** D'après le principe de modération de Le Chatelier, un système évolue en s'opposant aux perturbations extérieures apportées. Ainsi une augmentation de la pression extérieure va engendrer un déplacement du système vers la diminution de la quantité de gaz, l'avancement de la réaction va donc diminuer.

**Question b :** Donner l'influence d'une augmentation de la température sur l'avancement de cette réaction.

Solution : Il faut calculer l'enthalpie standard de cette réaction. En appliquant la loi Hess, on a :

$$\begin{split} \Delta_r H^{\circ}(298 \text{ K}) &= \Delta_f H^{\circ}(\text{CHClF}_{2(\text{liq})}) + 2 \Delta_f H^{\circ}(\text{HCl}_{(\text{g})}) - 2 \Delta_f H^{\circ}(\text{HF}_{(\text{g})}) - \Delta_f H^{\circ}(\text{CHCl}_{3(\text{liq})}) \\ &= -482 - 2 \times 92, 3 + 2 \times 273 + 134 \\ &= +13,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{split}$$

Or d'après la relation de Van't Hoff,  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}$ . Ainsi la réaction est favorisée dans le sens direct lorsque la température augmente.

**Question c** : Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K.

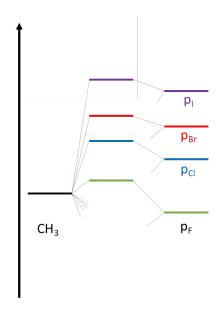
**Solution :** Il faut maintenant calculé l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K,  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ . On a déjà calculer l'enthalpie standard, on peut obtenir l'entropie standard en appliquant également la loi de Hess. On trouve :  $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) = 116 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

On a donc  $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = 13,4 - 298 \times 0,116 = -21,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Finalement, la constante d'équilibre de la réaction vaut  $K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{21.2 \cdot 10^3}{8,31 \times 298}\right) = 5,2 \cdot 10^3$ .

- 4. On remarque que plus le composé présente de liaisons C-F plus la température d'ébullition baisse. Cela signifie que les interactions intermoléculaires sont plus faibles pour CHClF<sub>2</sub>. Le fluor étant plus électronégatif que le chlore, CHClF<sub>2</sub> doit présenter un moment dipolaire plus important, les interactions de Keesom sont donc plus importantes pour ce composé. En revanche, le fluor étant plus petit que le chlore les interactions de London sont plus faibles.
  - Ainsi, c'est l'évolution des interactions de London qui est prépondérante et qui permet d'expliquer cette évolution de température d'ébullition.
- 5. Ces orbitales peuvent être construites en considérant l'interaction entre les orbitales p des halogènes et les orbitales du fragment CH<sub>3</sub>.

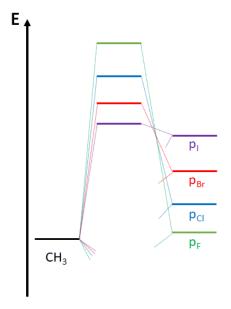
Pour les orbitales les plus hautes occupées on constate qu'il s'agit d'orbitales anti-liantes avec des recouvrements  $\pi$ . Du fluor à l'iode l'orbitale est de plus en développée sur l'halogène et son énergie augmente.

Or, lors de l'interaction de deux orbitales, l'orbitale est plus développée sur l'atome (ou fragment) dont l'orbitale est initialement la plus proche en énergie. De plus, plus un atome est électronégatif plus ces orbitales ont une énergie faible. On doit donc avoir l'évolution décrite ci-dessous qui permet de retrouver à la fois l'évolution en énergie et l'évolution de la forme des HOMO.



Pour les orbitales les plus basses vacantes (LUMO), du chlore à l'iode on constate également qu'il s'agit d'orbitales antiliantes mais avec des recouvrements σ. Au niveau de la forme des orbitales on peut faire le même constat, les orbitales sont de plus en développées sur l'halogène. En revanche, les énergies évoluent de façons opposées.

L'ordre des orbitales p des halogènes est inchangé, en revanche vu qu'il s'agit d'interactions de type  $\sigma$ , l'énergie de déstabilisation due à l'interaction est beaucoup plus grande. Cette énergie de déstabilisation est d'autant plus importante que les orbitales initiales sont proches en énergie. On doit donc avoir la situation suivante :



Dans le cas du fluor l'orbitale issue de cette interaction doit monter tellement haut en énergie qu'il ne s'agit pas de la LUMO, une autre orbitale (celle représentée dans la figure) s'intercale en énergie d'où la forme totalement différente de la LUMO pour la molécule de CH<sub>3</sub>F.

**6**. Pour les substitutions nucléophiles, les halogénoalcanes jouent le rôle d'électrophile et interagissent donc par leur BV. Plus celle-ci est haute en énergie moins la molécule est un bon électrophile. Ainsi, au vu des énergies données on comprend que sous contrôle cinétique orbitalaire, les fluoroalcanes réagissent très lentement. De plus, comme nous l'avons vu à la question précédente la forme de la BV n'est pas la même dans le cas du fluor, ce qui défavorise l'approche des réactifs pour une S<sub>N</sub>.

#### 1. B. Dosage d'un métabolite du sévoflurane par RMN

- 7. Pour qu'un isotope puisse être étudié par RMN il faut qu'il possède un spin nucléaire non nul.
- 8. En RMN <sup>1</sup>H, Le déplacement chimique, δ, est défini par la différence entre la fréquence de résonance de l'atome d'hydrogène étudié et celle d'une référence. Il s'exprime en partie par million et est défini par la formule :

$$\delta = \frac{\nu_{r\acute{e}sonance} - \nu_{r\acute{e}f\acute{e}rence}}{\nu_{r\acute{e}f\acute{e}rence}} \times 10^6$$

Pour déterminer une constante de couplage il faut calculer la différence, en Hertz, entre deux pics consécutifs d'un même massif.

9. En utilisant les intégrations des signaux RMN on trouve que celui à 5,12 ppm correspond au groupement CH<sub>2</sub> et que celui à 4,16 ppm correspond au groupement CH.

Les massifs en RMN sont dus à la présence d'atome de spin nucléaire (noté I) non nul dans l'environnement proche. Cela donne lieu à la présence de 2I + 1 pics. Ainsi, dans la molécule de sévoflurane, le groupement  $CH_2$  donne un doublet car il est voisin d'un atome de fluor et le groupement CH donne un septutlet car il possède 6 atomes de fluor équivalents dans son voisinage. En plus de la présence de la fonction ether, les carbones liés au fluor sont très appauvris en électrons de par la grande électronégativité du fluor. Ceci va entraîner un déblindage des atomes d'hydrogènes d'où les déplacements chimiques élevés pour les protons étudiés. Cet effet est d'autant plus fort pour le groupement  $CH_2$  car l'atome de fluor est lié au même atome de carbone que les hydrogènes étudiés. Pour la même raison la constante de couplage hydrogène-fluor observée est élevée, il s'agit d'un couplage en  $J_1$ . Dans le cas du groupement CH, le couplage est en  $J_3$ , il est donc plus faible.

10. De même en utilisant les intégrations on peut attribuer les signaux à - 76,77 ppm aux atomes de fluor équivalents des groupements  $CF_3$  et ceux à -157,13 ppm au fluor du groupement  $CH_2F$ . Dans le cas de la RMN du fluor, il semblerait qu'on observe le couplage fluor-fluor en  $J_4$ . En effet, en prenant en compte seulement le couplage fluor-hydrogène le signal à - 76,77 ppm devrait être un doublet. La présence du doublet de doublet est donc due au couplage supplémentaire avec le fluor du groupement  $CH_2F$ .

Pour le groupement groupement CH<sub>2</sub>F le couplage hydrogène-fluor donne lieu à un triplet. Celuici est redivisé en 7 par la couplage F-F avec les groupements CF<sub>3</sub>.

**11**. La réaction décrite correspond à celle qui se produit dans le test caractéristique du dioxyde de carbone à l'eau de chaux. On a :

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

**12**. La cartouche de traitement des gaz est un milieu très basique. Par ailleurs, les groupements CF<sub>3</sub> présentent un caractère inductif attracteur, le proton lié à ces groupements est donc relativement acide. Il peut donc y avoir une réaction d'élimination qui se produit et conduit au composé A :

$$HO = H_2O + |F|^{\circ} + A$$

$$H_2O + |F|^{\circ} + A$$

On propose ici un mécanisme de type E2 car la présence des groupemets CF<sub>3</sub> doit déstabiliser le carbocation qui se formerait lors d'un mécanisme E1.

**RQ**: On pourrait proposer un mécanisme de type E1cb car les groupements CF<sub>3</sub> stabiliseraient le carbanion formé.

- **13**. La diastéréotopie désigne la relation entre deux groupements d'une molécule qui, lorsqu'ils sont remplacés séparément par un même substituant, donnent lieu à des diastéréoisomères. C'est bien le cas pour le HFIP-glucuronide qui possède des carbones asymétriques. En conséquence, les deux groupements ne sont plus équivalents en RMN et devraient donner deux massifs de même aire mais de déplacement chimique légèrement différents en RMN du <sup>19</sup>F.
- 14. Le traitement par la β-glucuronidase permet d'hydrolyser la position anomérique du glucose et ainsi de libérer la molécule de HFIP contenue dans la HFIP-glucuronide. Ainsi, les atomes de fluor sont tous équivalents et on obtient donc un doublet au lieu de deux doublets de quadruplets. Le signal obtenu est ainsi plus fin et donc plus facile à intégrer ce qui réduit la rapport signal/bruit. De plus, cela permet d'avoir tout le HFIP sous une unique forme s'il y a un mélange de HFIP libre de HFIP-glucuronide dans l'échantillon.
- 15. Il s'agit d'un dosage par étalon interne. On introduit une quantité connue d'une molécule de référence (ici du TFA) qui sert de référence. Les intégrations en RMN étant proportionnelles aux moles d'atomes étudiés, le calcul du rapport de l'aire du signal d'intérêt sur celui du TFA doit donner le double du ratio entre la quantité de matière de HFIP et celle de TFA. De plus, dans l'expérience un étalonnage a été réalisé afin de valider le principe de l'expérience.

# 1. C. Modélisation thermodynamique de l'effet des anesthésiques sur les membranes cellulaires

**16**. Comme indiqué dans l'énoncé, la membrane cellulaire est constituée d'une bicouche phospholipideue. Un phospholipide est constitué d'un acide phosphorique en tant que mono ou di-ester et de longues chaînes carbonées (figure ??) . Les différents esters vont s'organiser en micelles, les chaînes carbonées vont se regrouper à l'intérieur de la bicouche de par leur hydrophobicité :

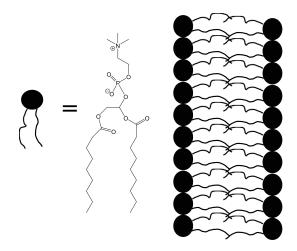


FIGURE 1 – Représentation schématique d'une bicouche lipidique.

- 17. La présence d'un médicament dans la couche lipidique va diminuer la force des interactions de van der Waals entre les différentes chaînes carbonées. Ainsi, la couche devrait se fluidifier plus facilement, à plus basse température.
- 18. L'équilibre se traduit par l'égalité des potentiels chimiques, ainsi on a  $\mu_{L(rigide)} = \mu_{L(fluide)}$ .

**19**. En supposant que l'on a un mélange idéal, le potentiel chimique de L en phase fluide peut s'exprimer par :

$$\mu_{\text{L(fluide)}}(\text{T, P}, x_L) = \mu_{\text{L(fluide)}}^{\circ}(\text{T}) + R\text{T}\ln(x_L^f) = \mu_{\text{L(fluide)}}^{\circ}(\text{T}) + R\text{T}\ln(1 - x_A^f)$$

**20**. On a ainsi:

$$\begin{split} \mu_{L(rigide)}(T,P) &= \mu_{L(rigide)}^{\circ}(T) = \mu_{L(fluide)}^{\circ}(T) + RT \ln{(1-x_A^f)} \\ &\rightarrow RT \ln{(1-x_A^f)} = \mu_{L(rigide)}^{\circ}(T) - \mu_{L(fluide)}^{\circ}(T) \end{split}$$

On utilise la relation de Gibbs-Helmholtz, pour exprimer cette différence de potentiel chimique des corps purs et l'enthalpie de fusion. On a en effet :

$$\left. \frac{\partial \frac{\mu_{\text{L(rigide)}}^{\circ}(p,T) - \mu_{\text{L(fluide)}}^{\circ}(p,T)}{T}}{\partial T} \right|_{p} = - \frac{\overline{H_{m}(\text{rigide}) - H_{m}(\text{fluide})}}{T^{2}}$$

Par ailleurs, pour les corps purs on a égalité des potentiels chimiques à la température de fusion,  $\mu_{L(rigide)}^{\circ}(T_m^*) = \mu_{L(fluide)}^{\circ}(T_m^*)$ .

Ainsi, en intégrant la relation entre la température de fusion,  $T_m^*$ , du composé pur et celle du mélange,  $T_m$  on a :

$$\frac{\mu_{\text{L(rigide)}}^{\circ}\left(p,T_{m}\right)-\mu_{\text{L(fluide)}}^{\circ}\left(p,T_{m}\right)}{T_{m}}-\frac{\overbrace{\mu_{\text{L(rigide)}}^{\circ}\left(p,T_{m}^{*}\right)-\mu_{\text{L(fluide)}}^{\circ}\left(p,T_{m}^{*}\right)}^{0}}{T_{m}^{*}}=-\Delta H_{L}^{\circ}\left(\frac{1}{T_{m}}-\frac{1}{T_{m}^{*}}\right)$$

On suppose que le soluté est largement minoritaire donc  $x_A^f \ll 1$  donc  $\ln\left(1-x_A^f\right) \approx -x_A^f$ .

De plus la température d'ébullition est peu modifiée donc  $\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^*}\right) \approx \frac{T_m^* - T_m}{T_m^{*\,2}}$ :

$$Rln(1x_A^f) = -Rx_A^f = \Delta H_L^{\circ} \times \frac{T_{\rm m} - T_m^*}{T_{\rm m}^{*2}}$$

On retrouve bien la formule voulue.

- **21**. Application numérique : On trouve  $\Delta T = -2$ , 1°C.
- **22**. Comme indiqué dans l'énoncé on voit que l'abaissement de température ne dépend pas de la nature de l'espèce dans la membrane mais seulement de sa concentration, le modèle est donc compatible avec les observations.

#### 2 Le rocuronium et son antidote

#### 2. A. Synthèse du rocuronium

**23**. Il s'agit de la réaction d'époxydation d'un alcène. En nommant **1** et **2** les deux premières molécules du schéma réactionnel on a :

$$1 + H_2O_2 = 2 + H_2O$$

Le dichlorométhane est le solvant de la réaction. L'eau oxygénée joue le rôle d'oxydant, cependant elle est en phase aqueuse. Anisi, l'acide formique est un catalyseur et permet la formation d'un peracide *in situ* qui en passant en phase organique permet l'oxydation et régénère l'acide.

**24**. La substitution nucléophile peut se former sur l'autre carbone lors de l'ouverture de l'époxyde. On formerait alors :

- 25. Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile avec inversion de configuration. La réaction passe donc par un mécanisme de type  $S_N2$ . L'acétonitrile est un solvant polaire aprotique qui favorise ce type de mécanisme en évitant de favoriser la formation du carbocation qui se formerait lors d'une  $S_N1$  et n'entrave pas la nucléophilie de l'amine par liaison hydrogène.
- **26**. On veut réaliser la réduction d'une cétone en alcool. On peut la réaliser en utilisant du NaBH $_4$  dans l'éthanol à 0°C. Le mécanisme de réaction est un mécanisme à 6 centres :

La stéréosélectivité de la réaction peut s'expliquer par l'encombrement important de la *re* de la cétone favorisant ainsi l'approche du borohydrure par le "dessous" (ou face *si*).

27. Il faut acétyler l'alcool et alkyler l'amine tertiaire, tout en gardant une fonction alcool secondaire intacte. Or la fonction alcool qui est conservée est moins encombrée et est donc probablement plus nucléophile que la fonction alcool acétylée. Il va donc falloir commencer par une réaction de protection qui pourrait être peu chimiosélective, on peut essayer de choisir un groupement protecteur encombrant pour réduire ce problème. On peut alors proposer la séquence suivante :

#### 2. B. Étude de l'association entre le rocuronium et son antidote

**28**. Au vu des p $K_a$  donnés, il s'agit d'une solution composée essentiellement de  $H_2PO_4^-$  et de  $HPO_4^{2-}$ . On a de plus, la relation :

$$pH = pKa_2 + log \left( \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^{-}]} \right)$$

On a donc,

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^{-}]} = 10^{\text{pH}-\text{pKa}_2} = 10^{-0.2} = 0.63$$

En considérant la concentration totale on trouve :

$$[HPO_4^{2-}] = 18 \text{ mmol} \cdot L^{-1} \text{ et } [H_2PO_4^{-}] = 32 \text{ mmol} \cdot L^{-1}.$$

- **29**. On peut s'attendre à ce que les élèves sachent que le pH d'une solution tampon est invariant par dilution et varie peu lors de l'ajout de base ou d'acide. Une première application de ces solutions, sont les solutions d'étalonnage des pH-mètres qui doivent avoir un pH fixe pour remplir leur rôle. On peut également citer le sang dont le pH est régulé par la présence de  $H_2PO_4^-$  et de  $HPO_4^{2-}$ .
- **30**. Pour passer de la courbe (a) à la courbe (b) il faut intégrer les pics obtenus après chaque ajout pour obtenir le transfert thermique puis se ramener au nombre de mol de composé R introduit à chaque ajout.
- 31. On voit que lors de la réaction l'échantillon doit recevoir moins de transfert thermique que la référence pour être maintenu à la même température. Ainsi, la réaction libère du transfert thermique, elle est donc exothermique.

- **32**. Après un certain nombre d'ajouts, il n'y a plus de transfert thermique libéré par la réaction. Ainsi, il n'y a plus de réaction entre les réactifs. On trouve que la réaction s'arrête après l'ajout de environ 1 R pour 1 S, soit une complexation équimolaire.
- 33. L'enthalpie standard de la réaction correspond directement à la valeur lue à la figure 8b, car le transfert thermique reçu par le système correspond à l'enthalpie standard de réaction. On a ainsi une enthalpie standard de réaction d'environ -6 kcal  $\cdot$  mol $^{-1}$  soit -25 kJ  $\cdot$  mol $^{-1}$ . Cette valeur est compatible avec l'établissement d'interaction de Van der Waals entre le médicament et la cyclodextrine.
- 34. À 25 °C l'enthalpie libre standard de la réaction est :

$$\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r H^{\circ} - T \Delta_r S^{\circ} = -RT \ln K^{\circ}$$

Ainsi, on retrouve la valeur de l'entropie standard à 25 °C :

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} + R \ln K^\circ \approx \frac{-25 \cdot 10^3}{298} + 8{,}314 \ln(9{,}4 \cdot 10^6) \approx 50 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

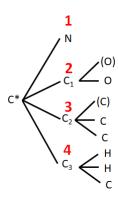
La valeur positive correspond à une augmentation du désordre du système et est donc bien compatible avec la libération de nombreuses molécules d'eau lors de la complexation d'un médicament.

35. La molécule de rocuronium possède une partie apolaire qui aura de bonnes interactions avec l'intérieur de la cavité. Cependant, elle possède aussi une partie chargée positivement qui elle sera stabilisé par des interactions électrostatiques avec les groupements carboxylates. La longueur des chaînes carbonées doit être importante pour que les charges soient proches lorsque la partie apolaire de la molécule est dans la cavité.

### 3 Étude de la synthèse de l'eskétamine

**36**. La structure de la (S)-kétamine est :

En effet, en appliquant les règles de Cahn, Ingold et Prelog on peut établir l'arborescence suivante à partir du carbone asymétrique (noté par une \* ci-dessus) et classer les groupements par ordre de priorité :



En regardant dans l'axe de la liaison  $C^*$ - $C_3$  on a donc en projection de Newman :

La molécule représentée est donc bien la (S)-kétamine.

- 37. Pour l'utilisation d'un organomagnésien il faut utiliser un solvant aprotique et sec afin d'éviter la destruction du réactif par réaction acide-base. On peut par exemple utiliser du THF sec qui permet également de stabiliser l'organomagnésien en agissant en tant que base de Lewis. On utilisera également une verrerie sèche et une garde à CaCl<sub>2</sub> pour ne pas introduire d'eau dans le milieu. Il faudra également réaliser la réaction sous atmosphère inerte afin d'éviter les réactions parasites avec le dioxygène ou le dioxyde de carbone de l'air.
  - Lorsque l'addition de l'organomagnésien est terminée il faut hydrolyser le produit obtenu, on peut par exemple ajouter une solution de HCl au milieu réactionnel.
- 38. On veut former une imine à partir d'une cétone. Pour cela on peut faire réagir 4 avec la méthylamine en utilisant un montage de Dean-Stark afin d'éliminer l'eau libérée lors de la réaction (ainsi que celle introduite par la solution de méthylamine) et ainsi déplacer l'équilibre de la réaction.
- 39. On peut proposer le mécanisme suivant :

**40**. Dans l'ensemble de cette synthèse, il n'y a ni réactif ni catalyseur énantiopur, il ne peut donc pas y avoir d'induction de la chiralité et l'on obtient un mélange racémique en fin de synthèse.

#### 3. A. Étude de la synthèse de l'eskétamine

**41**. De même qu'à la question 36 l'utilisation des règles de Cahn, Ingol et Prelog donne la représentation suivante pour l'acide (2R,3R)-dihydroxybutanedioïque :

En plus, de la molécule représentée ci-dessus il existe deux autres stéréoisomères de l'acide tartrique : l'acide (2S,3S)-dihydroxybutanedioïque son énantiomère et l'acide (2R,3S)-dihydroxybutanedioïque, composé meso qui n'est donc pas chiral.

**42**. Il s'agit d'un dédoublement de racémique. Cela consiste à faire une réaction avec une molécule énantiopure, ici une réaction acido-basique avec l'acide tartrique, afin de transformer la paire d'énantiomères en paire de diastéréoisomères. Ceux-ci peuvent être alors séparés par des techniques classiques. On réalise finalement la transformation inverse afin de réobtenir les fonctions

chimiques d'origine pour chacun des énantiomères. On réalise la série de réactions/séparations suivantes :

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$$

- 43. Il s'agit d'étapes de lavages lors d'une extraction liquide-liquide. Le premier lavage à l'eau permet d'enlever les traces de NaOH qui pourraient rester après le traitement basique. Le lavage avec la solution de NaCl saturée sert de pré-séchage, et va permettre de diminuer la quantité d'eau dans le solvant oragnique. Le séchage au sulfate de sodium anhydre de la phase organique isolée permet d'éliminer toutes traces d'eau qui aurait pu être récupérée lors de l'extraction. La filtration permet d'enlever le sulfate de sodium (éventuellement hydraté) que l'on a ajouté. Enfin, l'évaporateur rotatif permet d'évaporer efficacement le solvant sous pression réduite.
- **44**. Pour le calcul du rendement, noté *r*, on prend en compte que seule la moitié du mélange racémique initial nous intéresse. On a donc :

$$r = \frac{2 \, m_{obtenue}}{m_{initiale}} = 86\%$$

**45**. La mesure du point de fusion permet de vérifier la pureté du produit obtenu. En général, on considère que l'on a une incertitude de 2 °C sur ces mesures (cela dépend bien entendu de l'appareil de mesure utilisé), on peut donc considérer que le produit obtenu est pur.

Le pouvoir rotatoire mesuré permet de vérifier la pureté énantiomérique du produit obtenu. On trouve ici un excès énantiomérique de 99 % ce qui est très satisfaisant.

## Partie à dominante physique

### Océan, ondes acoustiques ... et crevettes claqueuses