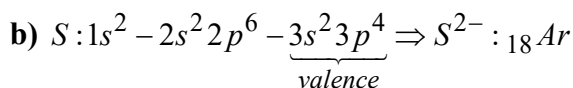


La notation $\bullet^*$ indique un point de cours, de méthode ou de rédaction à maîtriser.

A1.a) $\bullet^*$ Deux noyaux isotopes ont le même nombre de protons (même Z donc même élément chimique) mais des nombres de neutrons différents (A différents).

En notant x , l'abondance isotopique de ${}_{32}S$, on a $32,1 = x32 + (1-x)34 \Rightarrow x =$



c) $X : 1s^2 - 2s^2 2p^4$ est l'oxygène. En descendant dans une famille (colonne), $\alpha, r \nearrow$, $\chi \searrow$.

d) $Y : 1s^2 - 2s^2 2p^6 - 3s^1$ est le sodium. Vers la droite dans une période (ligne), $\alpha, r \searrow$, $\chi \nearrow$

A2. $\bullet^*$ Les liaisons multiples sont plus courtes et plus fortes que les liaisons simples.

a) La liaison $O-O$ de O_2 est double, elle est donc la plus courte. Pour O_2^- et O_2^{2-} elle est simple donc plus longue (pour O_2^{2-} la longueur de liaison est augmentée par la répulsion des charges « - »).

Les deux formes mésomères équivalentes de O_3 justifient l'existence d'une seule longueur de liaison $O-O$, cette liaison est intermédiaire entre simple et double et la longueur de liaison est bien comprise entre la longueur de liaison $O=O$ (121 pm) et la longueur de liaison $O-O$ (132 ou 149 pm).



Rq : O_3 AX_2E est une molécule coudée, son moment dipolaire est donc non nul (barycentres des charges + et - non confondus)

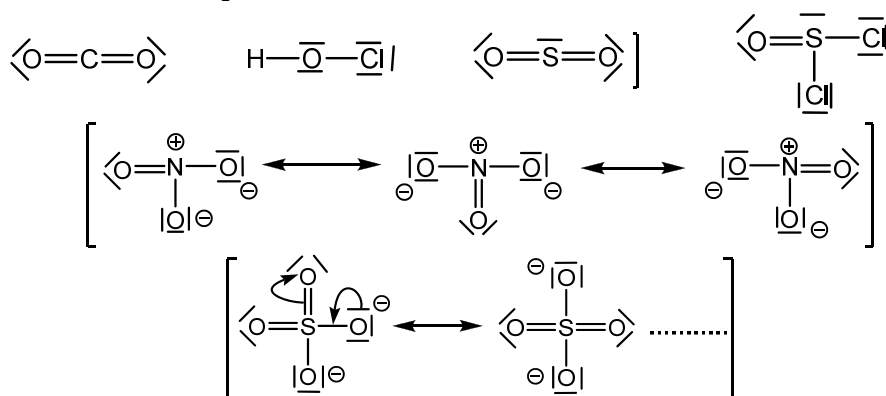
b) $\bullet^*$ Mésomère de plus fort poids en respectant ① respect de la règle de l'octet (atome ligne $n=2$) ② minimum de charges formelles ③ charges en accord avec l'électronégativité ④ poids équivalents si mésomères équivalents.

La forme la plus représentative est celle qui possède la charge moins sur O (plus électronégatif que N). Géométrie linéaire AX_2 .

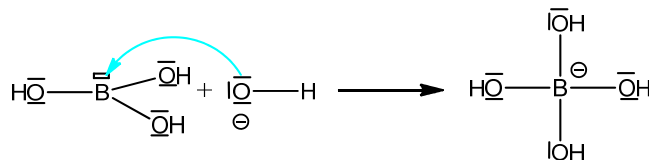
c) e^- non apparié $\Rightarrow$ dimérisation aisée : $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$. NO_2 AX_2E coudée 120°



d) CO_2 AX_2 linéaire ; $HOCl$ AX_2E_2 coudée 109° ; SO_2 AX_2E coudée 120° , NO_3^- AX_3 trigonal plan ; SO_4^{2-} AX_4 tétraédrique ; $SOCl_2$ AX_3E pyramide à base trigonale.



e) Réaction acide-base de Lewis :



- f) ☛ Une molécule est **aromatique** (forte stabilité et réactivité spécifique) comme le benzène si elle est cyclique, complètement conjuguée et possède $4n+2$ ($n \in \mathbb{N}$) $e^- \pi$ délocalisés (règle de Hückel). Le furane est donc aromatique ($n=1$, un seul dnl de O est engagé dans la délocalisation).
- g) ☛ Toujours raisonner sur la stabilité de l'espèce acido-basique chargée (ici la base). Plus la base est stable, plus l'acide est fort et le pK_A faible, stabilisation du phénolate par mésomérie (écrire les formes mésomères) $\Rightarrow pK_A(PhOH / PhO^-) = 10$

A3. a) ☛ Liaison covalente $\approx 300 >$ hydrogène $\approx 30 >$ Van der Waals ≈ 3 kJ.mol.L⁻¹

b) ☛ Représentation de Lewis $\Rightarrow$ géométrie (VSEPR) $\Rightarrow$ polarité (le moment dipolaire est la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison).

H_2O (AX2E2 coudée 120°) a un moment dipolaire non nul. Les moments dipolaires de BF_3 (AX3 trigonal plan) et CO_2 (AX2 linéaire) sont nuls par symétrie.

c) ☛ Mettre en évidence les forces intermoléculaires qui diffèrent.

☛ Les semblables dissolvent les semblables

Ethanol associé par liaison H $\Rightarrow$ cohésion intermoléculaire plus forte $\Rightarrow T_{eb}$ plus élevée.

Ethanol polaire + accepteur et donneur de liaison H comme H_2O d'où la solubilité.

L'hexan-1-ol a une chaîne carbonée plus longue

$\Rightarrow$ hydrophobie $\nearrow \Rightarrow$ solubilité dans l'eau $\searrow$

$\Rightarrow$ polarisabilité $\nearrow \Rightarrow$ interactions de London $\nearrow \Rightarrow T_{eb} \nearrow$

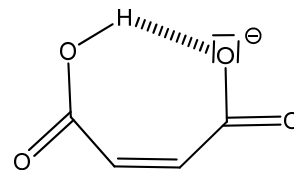
c) ☛ Deux diastéréoisomères ont des propriétés physico-chimiques différentes.

☛ Les liaisons H intermoléculaires augmentent les constantes physiques, tandis que les intramoléculaires (chélation) diminuent les constantes physiques

Ac maléïque liaison H intramoléculaire (chélation) et Ac fumarique liaison H intermoléculaire.

$\Rightarrow$ cohésion intermoléculaire plus forte pour l'acide fumarique et T_{fus} plus élevée.

$\Rightarrow$ interactions avec l'eau plus forte pour l'acide fumarique et solubilité plus grande.



Stabilisation de la forme basique de l'acide maléïque par chélation $\Rightarrow$ première acidité plus forte.

A4. ☛ Un solvant doit solubiliser (les semblables dissolvent les semblables), être inerte, avoir un faible impact environnemental.

a) Les ions sont très solubles dans l'eau solvant polaire protique et dissociant.

b) L'éthanoate d'éthyle est un solvant organique moyennement polaire, aprotique et peu dissociant qui solubilise bien le diphénylméthanol mais pas les ions. Un solvant organique de type alcool aurait été oxydé et ne peut donc pas être utilisé.

c) Les réactifs ne sont pas dans la même phase (diphénylméthanol en phase organique et hypochlorite en phase aqueuse) : la réaction n'a pas lieu.

$(C_4H_9)_4N^+$ est une espèce amphiphile, soluble dans l'eau car c'est un ion et soluble en phase organique à cause de ses quatre chaînes carbonées. $(C_4H_9)_4N^+$ est un **catalyseur de transfert de phase** : il passe facilement d'une phase à l'autre entraînant avec lui un anion comme ClO^- . Cela permet à une certaine quantité d'ions ClO^- de se trouver présents dans la phase organique et à la réaction d'avoir lieu.

d) ☛ Le lavage par une phase aqueuse permet d'éliminer les traces d'ions de la phase organique. Cette solution aqueuse est saturée en chlorure de sodium pour minimiser la solubilité des produits organiques en phase aqueuse (relargage).

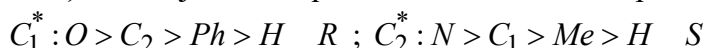
e) ☛ La **CCM** est une technique d'analyse basée sur la différence d'affinité des espèces à séparer entre une phase stationnaire (plaque de silice) et une phase mobile (l'éluant qui monte par capillarité).

Le diphénylméthanol possède un groupe OH capable de réaliser des liaisons H avec les atomes d'oxygène en surface de la silice, ce qui n'est pas le cas de la diphénylcétone. Cette dernière est donc moins retenue par la silice et migre davantage.

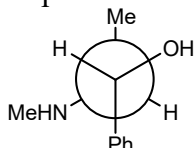
f) ☼ Purification d'un solide par recristallisation (le produit à purifier doit être soluble à chaud et peu soluble à froid dans le solvant de recristallisation).

☼ Caractérisation d'un solide par mesure de la température de fusion au banc Kofler.

A5. a) ☼ Toujours indiquer l'ordre CIP avant de préciser R ou S

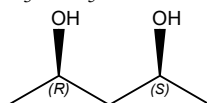
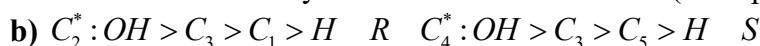


☼ Pour une projection de Newman, il faut impérativement préciser l'axe de projection.



☼ Un composé à n centres stéréogènes possède **au plus** 2^n stéréoisomères. En l'absence de plan ou de centre de symétrie il existe exactement 2^n stéréoisomères.

2 C^* sans élément de symétrie $\Rightarrow$ 4 stéréoisomères (2 couples d'énantiomères, tous chiraux).

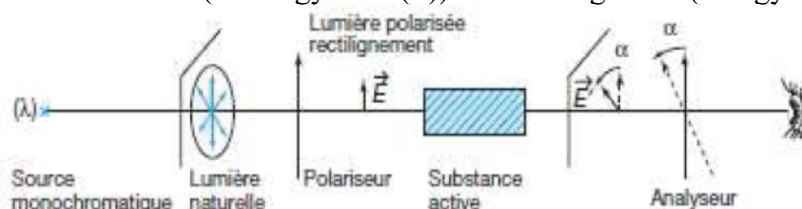


L'isomère R,S est achiral (méso). Il existe également les deux énantiomères R,R/S,S chiraux tous les deux.

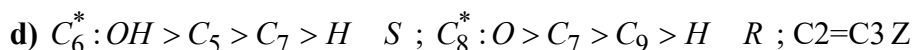
A6. a) Ester b) ☼ A est chirale car non superposable à son image par un miroir.

☼ (+) dextrogyre = pouvoir rotatoire spécifique positif.

☼ Expérimentalement, on utilise un polarimètre de Laurent, le plan de polarisation de la lumière polarisée est dévié vers la droite (dextrogyre ou (+)) ou vers la gauche (lévogyre ou (-)).



c) 7 centres stéréogènes (6 C^* + 1 $C=C$) au max 2^7 stéréoisomères. Contrainte dans le cycle $C=C$ Z et jonction bicycle cis (C_7 et C_8) $\Rightarrow$ 2^5 stéréoisomères



e) ☼ Seule la chiralité peut générer la chiralité. Pour préparer une molécule énantio pure, on peut

- préparer un racémique (réaction non stéréosélective) puis le dédoubler,
- partir de substrat du *pool chiral* (acides α -aminés, sucres...)
- utiliser un catalyseur chiral (comme en catalyse enzymatique).

A7.a) ☼ L'énergie d'une onde électromagnétique est $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\sigma$ ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s cste de Planck, ν fréquence Hz, λ longueur d'onde m, σ nombre d'onde m^{-1})

b) ☼ absorbance $A = \log \frac{I_{\text{incidente}}}{I_{\text{transmise}}}$; loi de Beer-Lambert $A = \epsilon_{\lambda,T} \ell$ s'applique pour une radiation monochromatique et une solution homogène, pas trop concentrée.

Rq : Faire un blanc (à chaque changement de λ) permet de s'affranchir de l'absorption par la cuve et le solvant.

c) ☼ Les molécules conjuguées absorbent en UV-visible (Plus la délocalisation électronique $\nearrow$ plus $\lambda \nearrow$).

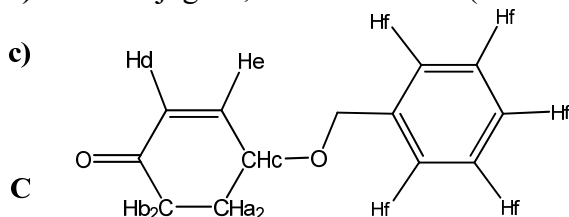
Le PABA est une molécule conjuguée dont on peut prévoir une absorption en UV-visible. Il y a bien absorption dans l'UV, le maximum d'absorption étant à 310 nm.

d) ☼ Titration par spectrophotométrie : ① Spectre d'absorption $A(\lambda)$ et repérage $\lambda_{\max}$ (pour maximiser la précision) ② gamme étalon et courbe d'étalonnage $A(C)$ ③ Mesure pour la solution inconnue.

A8. a) IR : dans A, C=O (ester) 1740 cm^{-1} et dans B, O-H 3400 cm^{-1} .

b) C=O conjuguée, liaison affaiblie (écrire les formes mésomères) et nombre d'onde diminue.

c)

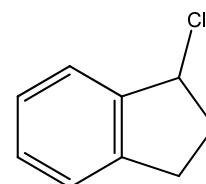


δ	6,9 - 7,2 ppm	6,83 ppm	5,92 ppm	4,53 ppm	2,50	2,00
intégration	5H	1H	1H	1H	2H	2H
allure	m	d	multiplet	multiplet	triplet	multiplet
couplé à	x	1Hd	1He+1Hc	1He+1Ha	1Ha	2Hb+1Hc
attribution	Hf (H aromatiques)	He	Hd	Hc	Hb	Ha

A9. a) ☼ Pour prévoir la régiosélectivité d'une AdE sur C=C, il faut étudier la stabilité du carbocation intermédiaire (effets M puis I). Réaction *régiosélective* (C^+ le plus stable) et *non stéréosélective* (C^+ plan)

☼ Pas d'AdE sur cycle aromatique (il perdrait son aromaticité).

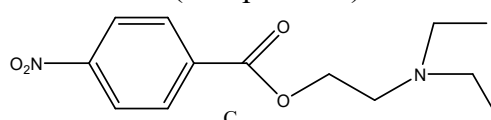
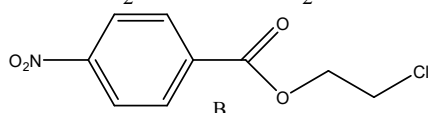
Le H au pied du Cl est couplé à 2H donc triplet. Carbocation le plus stable stabilisé par mésomérie.



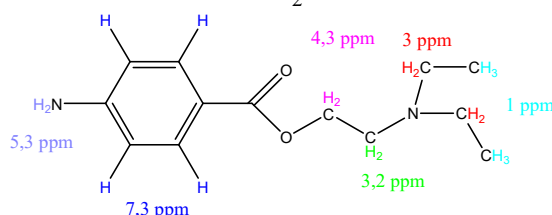
b) $Br-CH_2-CH_2-CH=O$
 $\quad\quad\quad 2H,t \quad 2H,t^*d \quad 1H,t$

passage par le carbocation le plus stable (ici le moins instable, CHO exerce un effet -I qui déstabilise le carbocation, cet effet est d'autant moins fort que C^+ est éloigné de CHO)

A10. 1. $ROH + SOCl_2 \rightarrow RCl + SO_2 + HCl$. 2. AdN+E 3. S_N2 (RCl primaire)

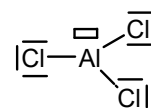


4. Le signal des NH_2 disparaît dans l'eau lourde D_2O



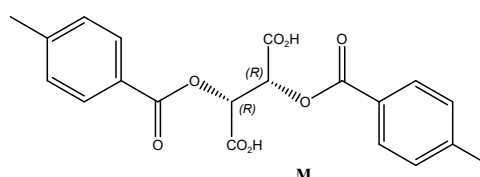
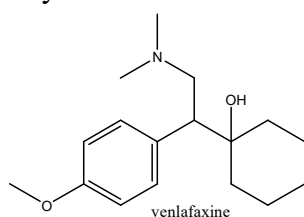
A11.a) AX_3 trigonal plan.

b) S_N, l'excès de diméthylamine neutralise le HCl formé.



c) $C \xrightarrow{NaBH_4, EtOH} D$; $D \xrightarrow{SOCl_2} E$; $E \xrightarrow{Mg(s), Et_2O} F$

d) Ad_N sur carbonyle

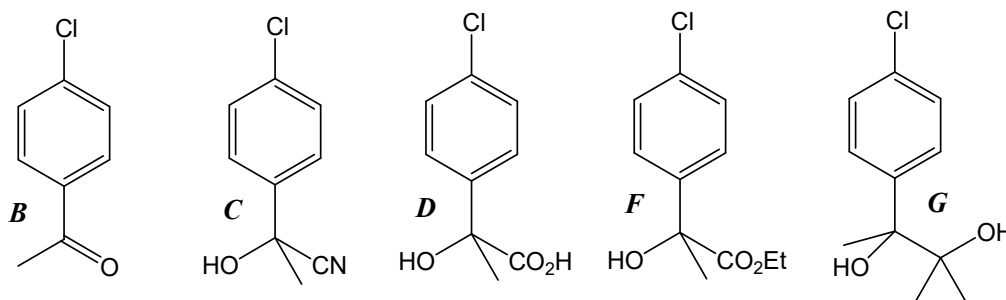


e) (-) lévogyre ; polarimètre de Laurent.

Résolution d'un racémique (la venlafaxine possède 1 C* et est obtenue sous forme racémique) en formant deux sels diastérisomères (propriétés physicochimiques différentes).

$$ee = \frac{[d] - [\ell]}{[d] + [\ell]} = \frac{|C(1-x_-) - Cx_-|}{C(1-x_-) + Cx_-} = |1 - 2x_-| \Rightarrow x_- = 0,01$$

A12. ☼ Pas de S_N sur le cycle aromatique

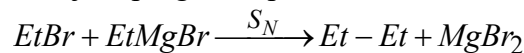


A13.a) - $Et - Br + Mg_{(s)} \rightarrow Et - MgBr$

☼ $CaCl_2$ sel hygroscopique qui protège le milieu de l'humidité ambiante.

- Mg est écrasé pour éliminer la couche de $MgO_{(s)}$ en surface.

☼ Ajout progressif pour maintenir $EtBr$ en défaut et limiter la réaction de Wurtz :



☼ Solvant base de Lewis (solvation $EtMgBr$) non protique et anhydre ($EtMgBr$ base forte) et non électrophile ($EtMgBr$ nucléophile).

b) - Mécanisme Ad_N puis hydrolyse acide.

- L'hydrolyse permet le passage de l'alcoolate de magnésium à l'alcool; elle est acide pour éviter la précipitation de $Mg(OH)_{2(s)}$.

- L'extraction permet de récupérer le pentan-3-ol restant en phase aqueuse. Pour un volume de solvant donné, une extraction multiple est plus efficace qu'une extraction simple.

- Le lavage à l'hydrogénocarbonate de sodium permet la neutralisation de la phase organique qui contenait des traces

acides : $HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$. Le lavage à l'eau permet d'éliminer les dernières traces d'ions en phase organique.

☼ Le sulfate de magnésium est un sel hygroscopique qui permet le séchage de la phase organique.

☼ L'éther est éliminé grâce à un évaporateur rotatif.

c) ☼ Le pentan-3-ol liquide peut être purifié par distillation fractionnée et caractérisé par la mesure de son indice de réfraction.

En IR (Transmittance/nombre d'onde) bande 3400 cm^{-1} = liaison $O-H$.

