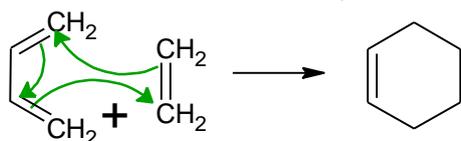
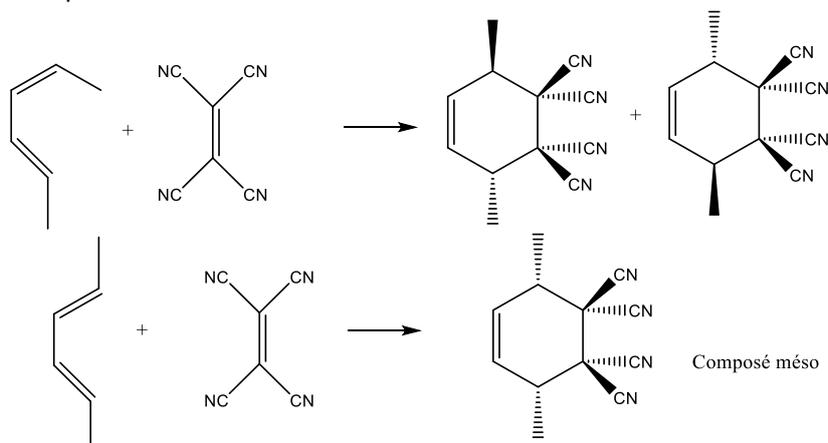


## PREMIERE PARTIE : REACTION DE DIELS-ALDER (D'APRES MINES-PONTS)

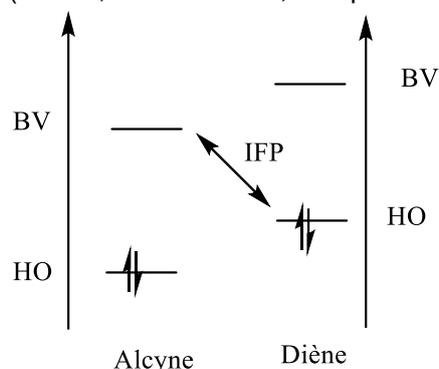
1. Mécanisme concerté, formant le cyclohexène



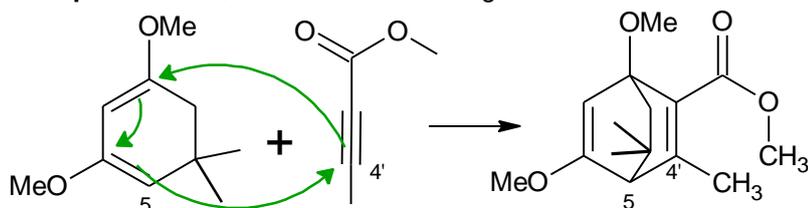
2. La règle d'Alder stipule que la réaction s'effectue plus rapidement entre un diène enrichi en électrons et un diéophile appauvri en électrons.
3. Sur l'exemple choisi, il se forme deux carbones asymétriques et on obtient deux stéréoisomères sur les trois possibles (ici on a un composé méso) pour la première réaction et un seul pour la seconde. La réaction est stéréosélective. De plus, la configuration des produits dépend de celle des réactifs. La réaction est diastéréospécifique.



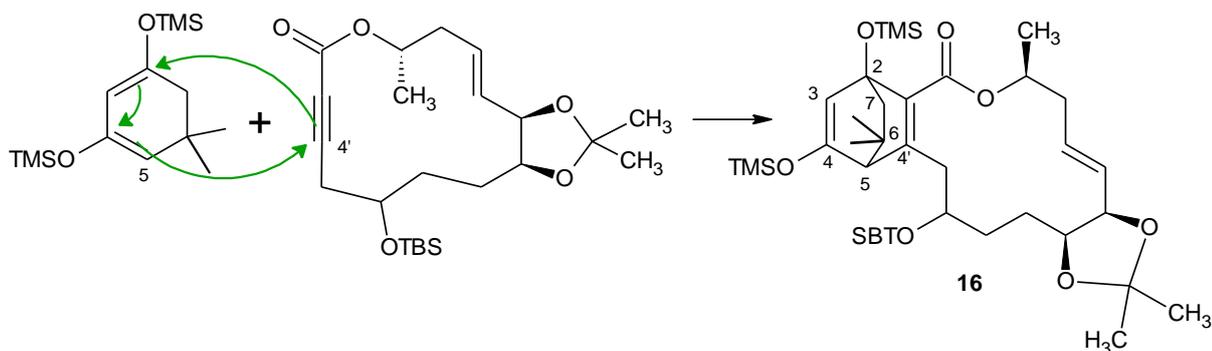
4. On utilise les OM fournies qui correspondent aux 2 systèmes modèle de **12** et **15**. D'après le th. De FUKUI, l'interaction frontalière principale est celle de plus petite différence d'énergie HO/BV : **ici HO(diène)/BV(diéophile)** ( $\Delta E = 8,2$  eV contre 11,3 eV pour l'autre interaction).



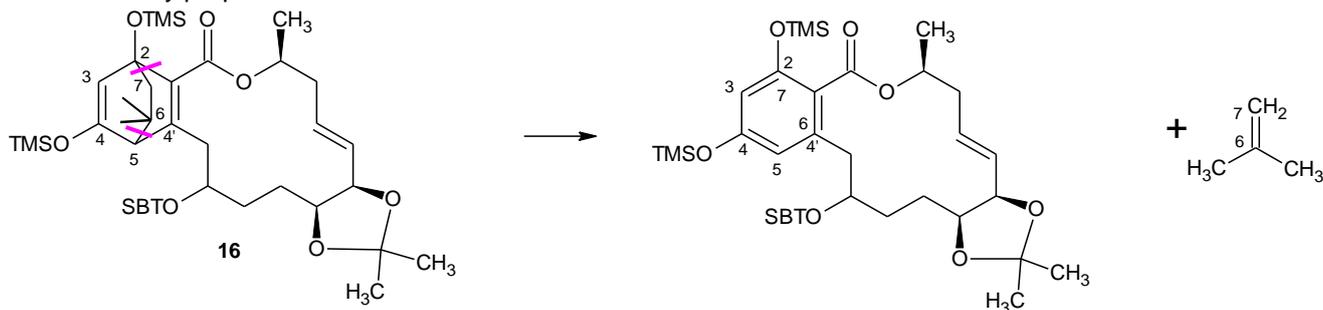
On applique ensuite le principe de Smax : la **HO du diène est plus développée sur C<sub>5</sub>**, et la **BV du diéophile sur C'<sub>4</sub>** : l'une des liaisons sigma créées est la C<sub>5</sub>-C'<sub>4</sub> :



On peut alors appliquer ce raisonnement à **13** et **15** :



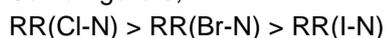
5. On effectue la rétro-Diels-Alder sur le cyclohexène 234567. Le sous-produit obtenu est le méthylpropène.



## DEUXIEME PARTIE : LIAISON HYDROGENE ET LIAISON HALOGENE (CENTRALE)

- fluor ( $Z = 9$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^5$ .
- Les halogènes forment la **17ème colonne** de la classification périodique. Ils ont tous une configuration se terminant en  $np^5$  et vont donc **se stabiliser au degré d'oxydation (-I)**, sous forme d'ion halogénure isoélectronique du gaz noble qui les suit.
- Lorsqu'on descend le long d'une colonne de la classification périodique, les électrons de valence occupent **des couches de plus en plus externes**, ce qui explique l'augmentation de la taille donc de du rayon de Van der Waals. Or la polarisabilité étant la capacité d'un nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique croît avec la taille de l'atome : car plus les e- les plus externes sont éloignés du noyau, moins ils sont soumis au champ attractif du noyau. Donc  **$\alpha$  évolue de la même manière que les rayons de Van der Waals.**
- Par analogie avec la liaison hydrogène, on peut définir **le donneur de liaison halogène** comme **étant le composé qui porte l'halogène** qui pourra interagir avec un site nucléophile d'une autre molécule («a nucleophilic region in another»), ce site **Nu sera alors accepteur de liaison halogène**. Dans le cas de l'interaction entre le diiode et l'ammoniac, le diiode est donneur de liaison halogène et l'ammoniac est accepteur de liaison halogène, car l'ammoniac présente un **doublet non liant sur l'azote** ce qui en fait un nucléophile.
- Le dioxane est un accepteur dit ditopique car il possède **2 atomes présentant des doublets non liants (les atomes d'oxygène)** pouvant former des liaisons halogènes avec un composé halogéné.
- L'énoncé indique que « la directionnalité de la liaison halogène est analogue à celle de la liaison hydrogène », les **3 atomes impliqués sont donc alignés**. La liaison halogène présente une géométrie linéaire.

Sur la figure 5, on observe l'ordre suivant pour les rapports de réduction :



**Or plus RR est faible plus la liaison halogène est forte** puisque la liaison X...N est plus courte que la somme des rayons de VdW associés.

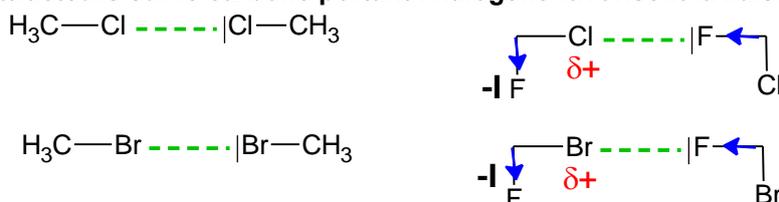
On en conclut que l'ordre des pouvoirs donneurs s'explique par la **polarisabilité** des atomes d'halogènes.

La liaison halogène est d'autant plus forte que le site donneur est fort c'est-à-dire si la charge partielle  $\delta+$ , associée à la zone «  $\sigma$ -hole » est élevée. Il faut donc que **la polarisabilité de l'halogène soit la plus grande possible** pour que le nuage électronique puisse bien se déformer : la force augmente selon  $F < Cl < Br < I$ .

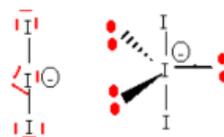
NB : La polarité n'est pas le bon critère puisque  $\mu(\text{C-F}) > \mu(\text{C-Cl}) > \mu(\text{C-Br}) > \mu(\text{C-I})$ , alors que I établit des liaisons halogène plus fortes (bien que plus la liaison est polaire, plus le site nucléophile donc l'accepteur sera *a priori* bon).

12. - On peut vérifier grâce aux valeurs pour  $\text{CH}_3\text{Br}$  et  $\text{CH}_3\text{Cl}$  que la liaison halogène est plus forte pour Br que pour Cl, de même avec  $\text{CH}_3\text{FBr}$  et  $\text{CH}_3\text{FCl}$ . C'est donc conforme aux précédentes observations.

- Pour les molécules présentant un atome de fluor, l'énergie de la liaison halogène est plus grande que pour les molécules homologues non fluorées. L'atome de fluor, très électronégatif, induit peut-être une forte déformation du nuage électronique de la liaison C-X (X=Br ou Cl), accroissant le «  $\sigma$ -hole » et donc la liaison halogène. De manière générale, **les groupes électroattracteurs sur le carbone portant l'halogène favorisent la liaison halogène.**



13. La forme de Lewis la plus représentative présente un atome central de type  $\text{AX}_2\text{E}_3$ . Cela correspond à une géométrie de l'environnement électronique bipyramidal à base triangulaire dont on substitue 3 groupements par des dnl qu'il faut éloigner le plus possible. Ainsi la géométrie moléculaire est **linéaire**.



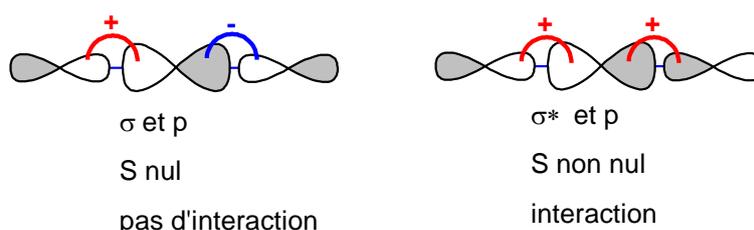
14. - L'orbitale  $\sigma$  est bien liante ( $S > 0$ ), tandis que la  $\sigma^*$  est antiliante, elle présente un plan nodal (ou un  $S < 0$ ).

- L'ion triiodure étant linéaire, les orbitales sont étiquetées  $\sigma$  car les orbitales présentées sur le diagramme sont de **symétrie de révolution par rapport à l'axe internucléaire** ce qui correspond à un **recouvrement axial**.

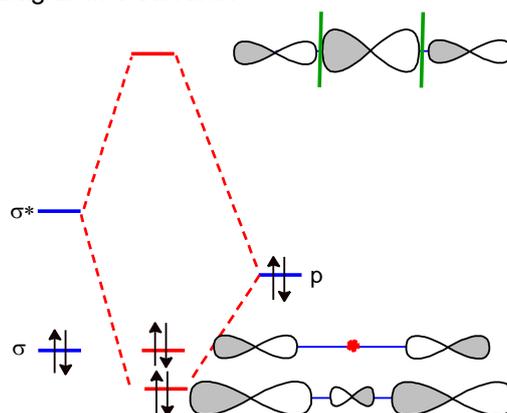
On peut s'étonner que les OM proposées ne présentent aucune contribution des OA 5s des atomes d'iode.

- Diagramme d'interaction

Si on fait soi-même le bilan des interactions, on remarque que l'intégrale de recouvrement entre les orbitales  $\sigma$  et p est nulle, car l'OM  $\sigma$  est symétrique par rapport au plan Oxy (avec le point O sur l'atome d'iode central et l'axe Oz sur l'axe internucléaire) alors que l'OA p est antisymétrique. **On considérerait alors plutôt une interaction à deux orbitales entre  $\sigma^*$  et p.**



On aurait donc pu s'attendre au diagramme suivant :



Le schéma donné dans l'Actualité chimique semble faux.

Les OF données par ORBIMOL correspondent bien à la combinaison antiliante entre la  $\sigma^*$  du fragment  $I_2$  étiré et la  $p$  de  $I^-$  et la HO est bien une OM non-liante correspondant à la  $\sigma^*$  du fragment  $I_2$  étiré.

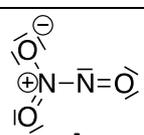
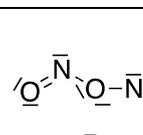
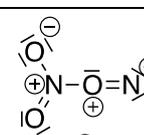
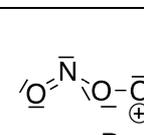
- Il y a donc un **désaccord entre la HO fournie par l'Actualité Chimique et celle fournie par ORBIMOL**. Dans l'actualité chimique, il semble y avoir une interaction à 3 orbitales.

15. Si on calcule l'indice de liaison moyen  $i(I_2) = (2-0)/2 = 1$  : 1 liaison simple. On peut aussi procéder par analogie avec le diagramme des OM de  $F_2$  semblable à celui de  $O_2$ .

Et  $i(I_3^-) = (2-0)/2 = 1$  (la non liante ne contribue pas à la liaison chimique) répartie sur 3 atomes, il n'y aurait donc qu'une liaison simple sigma et un doublet non liant pour 3 atomes. Or plus l'indice de liaison est petit, plus la liaison est longue.

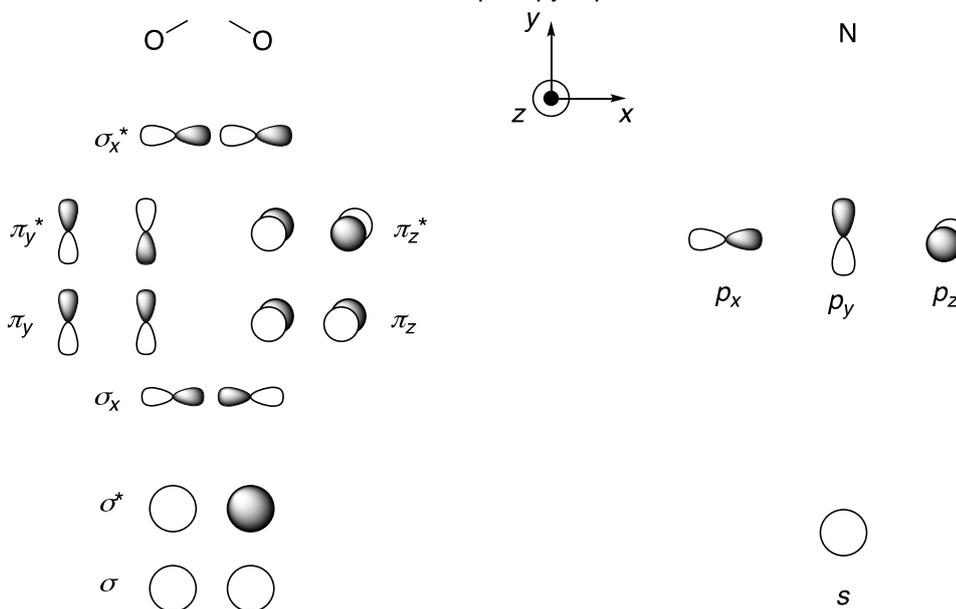
**TROISIEME PARTIE : ÉTUDE DE LA REACTION ENTRE LE MONOXYDE D'AZOTE NO ET LE DIOXYDE D'AZOTE NO<sub>2</sub> (X-ENS-ESPCI)**

16.

	A	B	C	D
Nombre de doublets à placer	$Nv = 3 \times 6 + 2 \times 5 = 28$ soit 14 doublets			
Structure de Lewis	 <b>A</b>	 <b>B</b>	 <b>C</b>	 <b>D</b>

17. Le diagramme de  $O_2$  est le **diagramme décorrélé** (ou simple) des molécules homonucléaires diatomiques de la 2<sup>nd</sup>e période :  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\sigma_x$ ,  $\pi_y$ ,  $\pi_z$ ,  $\pi^*_y$ ,  $\pi^*_z$ ,  $\sigma^*_x$ , l'axe internucléaire de  $O_2$  donné dans l'énoncé est l'axe x.

Pour N : on prend ses OA de la couche de valence : 2s, 2px, 2py, 2pz.



18.

	$\sigma$	$\sigma^*$	$\sigma_x$	$\pi_y$	$\pi_z$	$\pi_y^*$	$\pi_z^*$	$\sigma_x^*$	s	$p_x$	$p_y$	$p_z$
xOy	S	S	S	S	A	S	A	S	S	S	S	A
yOz	S	A	S	S	S	A	A	A	S	A	S	S

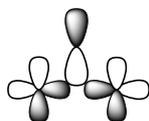
19. Des orbitales peuvent interagir si :

- Elles ont un recouvrement non nul, c'est-à-dire si elles ont tous leurs éléments de symétrie identiques
- Elles ont une différence d'énergie raisonnable (ordre de grandeur  $\Delta E < 10eV$ )

On en conclut d'après le tableau que l'on a :

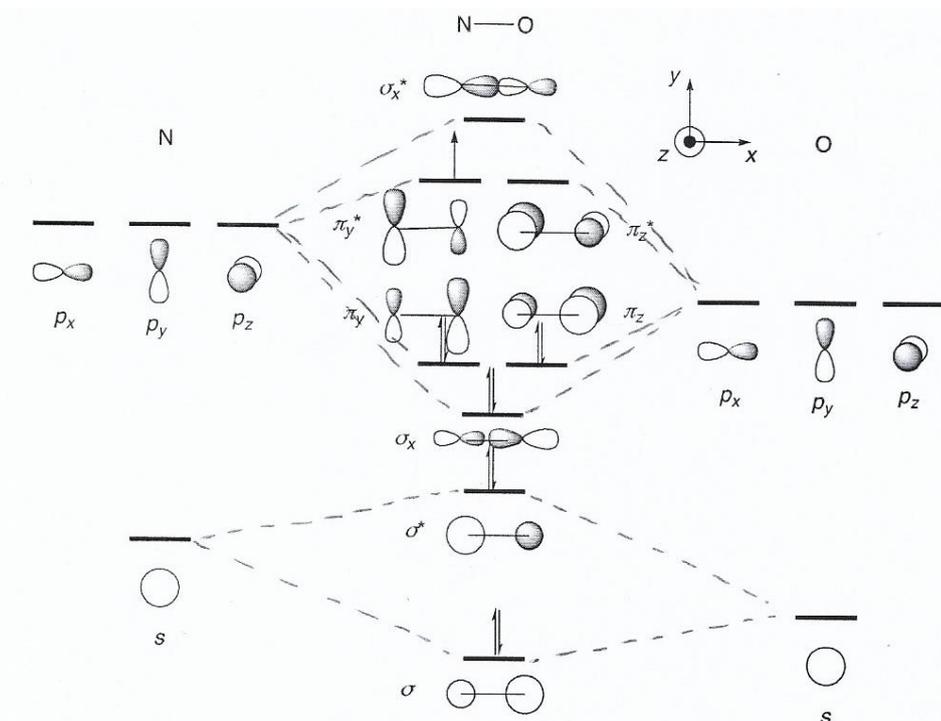
- 1 interaction à cinq orbitales SS :  $\sigma - \sigma_x - \pi_y - s - p_y$
- 1 interaction à quatre orbitales SA :  $\sigma^* - \pi_y^* - \sigma_x^* - p_x$
- 1 interaction à deux orbitales AS :  $\pi_z - p_z$
- 1 orbitale non liante AA :  $\pi_z^*$

20.  $\text{NO}_2$  :  $N_v = 5 + 2 \times 6 = 17$  électrons de valence, la **SO est donc OM 9**, majoritairement issue de  $\sigma_x$ ,  $\pi_y$  et  $p_y$ , en bon accord avec le dessin de la figure 10 :



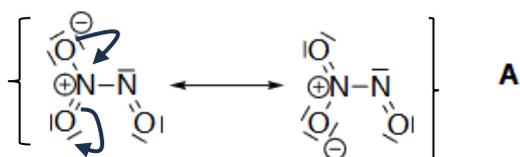
Superposition de  $\sigma_x$ ,  $\pi_y$  et  $p_y$ , avec les signes adaptés

21.



O est plus électronégatif que N, donc ses orbitales atomiques sont d'énergie plus basse (le noyau attire davantage les électrons). Les OM liantes sont davantage développées sur O et les antiliantes sur N.

22. NO : 11 électrons de valence, d'où le remplissage, l'orbitale SO est  $\pi_y^*$  ou  $\pi_z^*$ , antiliante, l'atome où la probabilité de présence de **l'électron non apparié est la plus élevée est donc N**.
23. Dans NO et  $\text{NO}_2$ , l'électron non apparié a une probabilité plus élevée d'être sur l'atome N, la liaison formée est donc la NN : **l'isomère formé serait donc A**.
24. Il faut qu'il y ait une liaison N–N dans la molécule et A est le seul dans ce cas, c'est donc cohérent, avec l'étude orbitale.
25. La liaison N=O « de droite » est « purement double » alors que les deux « de gauche » sont intermédiaires entre simple et double. La liaison N=O de droite est donc plus courte.



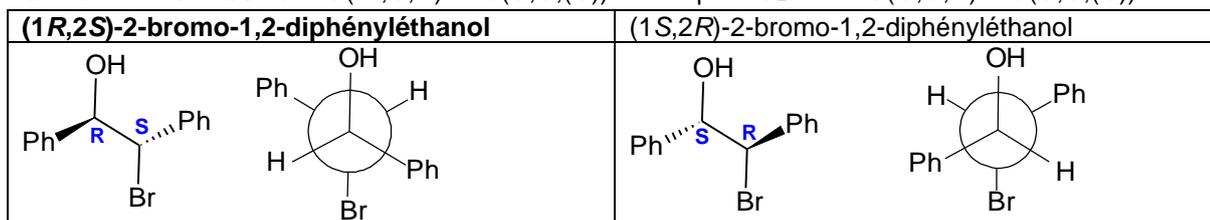
À cause de la forme coudée au niveau de l'atome N de droite, les deux liaisons N–O de gauche ne sont pas équivalentes : l'une est en cis du doublet non liant de N de droite, l'autre est en cis de la liaison N=O. Il est donc plausible qu'elles n'aient pas exactement la même longueur.

NB : La structure est plane à cause de la mésomérie et la rotation bloquée.

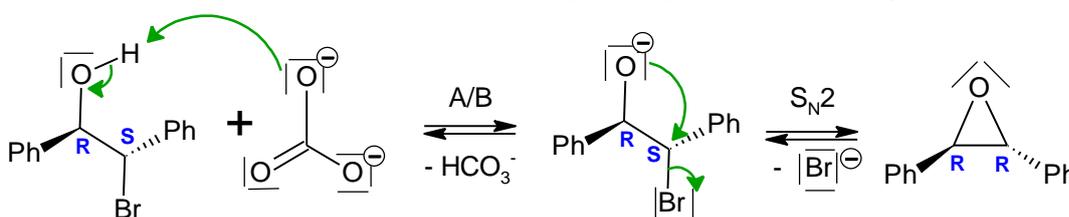
## QUATRIEME PARTIE : SUBSTITUTIONS NUCLEOPHILES, ELIMINATION ET ADDITION NUCLEOPHILE SUR LA CARBONYLE

26. Pas de liaison H intramoléculaire qui favoriserait une conformation décalée gauche, on favorise donc la conformation décalée anti pour les groupes les plus volumineux : -Ph.

Classement CIP  $C_1$  :  $O > C(Br, C, H) > C(C, C, (C)) > H$  et pour  $C_2$  :  $Br > C(O, C, H) > C(C, C, (C)) > H$



27. Une  $S_N1$  intramoléculaire est contradictoire avec la stéréochimie du produit composé d'un mélange racémique. En effet la réaction serait NON stéréosélective (passage par un carbocation) et à partir du mélange racémique réactif, on aurait obtenu : le composé F (RR), son énantiomère (SS) et son diastéréoisomère méso (RS=SR). Donc on penche pour une  **$S_N2$  compatible avec les produits.**



Et à partir du (1S,2R), on obtient le produit (S,S).

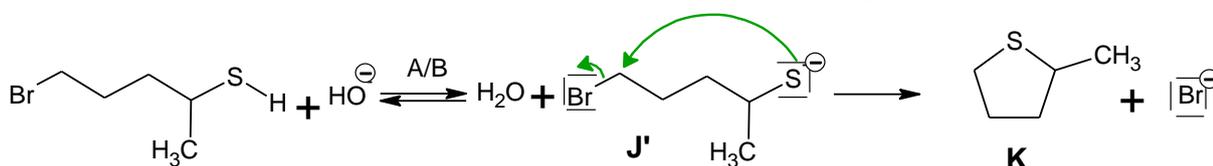
28. Choix du mécanisme :

- le carbocation est stabilisé par effet +M de -Ph ; cela oriente vers une  $S_N1$  mais le carbocation est déstabilisé par effet -I du  $O^-$  ;
- le nucléophile, l'alcoolate est un bon nucléophile car chargé ; même s'il est présent en très faible quantité ;
- la proximité des sites réactifs (entre le  $O^-$  et le  $C^{\delta+}$ ) fait que la réaction sera rapide ;
- la conformation des réactifs impose l'alcoolate en anti du nucléofuge : géométrie favorisant la  $S_N2$  (cf. projection de Newman) ;
- enfin le solvant aprotique polaire favorise aussi la  $S_N2$ .

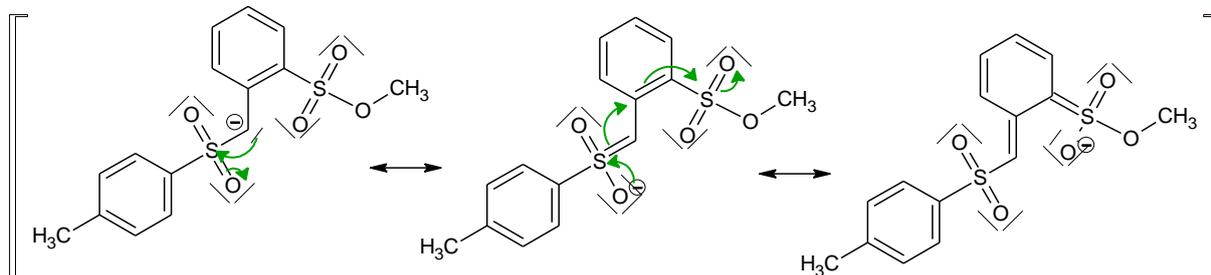
29. Le thiolate  $RS^-$ , base conjuguée du thiol, est mieux stabilisé que l'alcoolate  $RO^-$ , la base conjuguée de l'alcool, car la taille de l'anion est grande. Le soufre est en-dessous de l'oxygène dans la classification périodique et il **est plus polarisable**. Plus la charge négative se répartit sur un grand volume et meilleure est sa stabilisation. Or plus la base est stable, plus l'acide est fort et plus son pKa est faible. Donc le thiol est plus acide que l'alcool correspondant.

NB : La liaison S-H est plus polarisable et plus longue que la liaison O-H, la liaison S-H est donc plus fragile, elle aura tendance à se rompre plus facilement.

30. Formation du thiolate **J** par réaction A/B puis  $S_N2$  puisque l'halogénoalcane est primaire.



31. Le carbanion est stabilisé par **2 effets -M** comme en témoigne les formules mésomère suivantes :



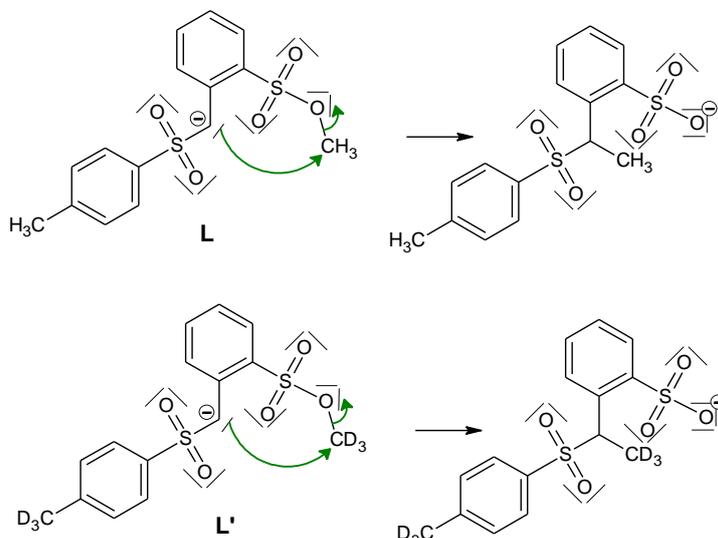
## DS2 correction

Or plus la base est stable, plus l'acide est fort et plus son pKa est faible. Donc les 2 H indiqués sont bien acides.

32. L'acide conjugué de  $\text{H}^-$  est le gaz  $\text{H}_2$ .

33. Si on envisage une  $\text{S}_{\text{N}}1$ , le carbocation serait  $\text{CH}_3^+$ , cad un **carbocation nullaire, très instable**. Le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}1$  est donc inenvisageable. C'est donc **une  $\text{S}_{\text{N}}2$** .

34. Si la réaction a lieu en intra-moléculaire, L ne conduirait qu'au 1<sup>er</sup> produit, et L' au 2<sup>nd</sup>.



Or on observe 4 produits dont le 3<sup>ème</sup> et le 4<sup>ème</sup> qui montre un croisement  $\text{CH}_3 \text{CD}_3$  qui ne peut provenir que d'une réaction entre L et L'.

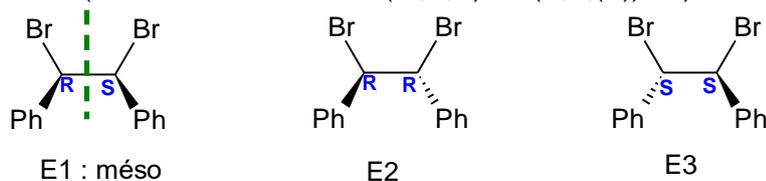
Les proportions 1/1/1/1 indique que le mécanisme n'est que intermoléculaire, car en cas de mélange inter/intra, les deux 1<sup>er</sup> produits seraient formés majoritairement.

La réaction est **donc intermoléculaire**.

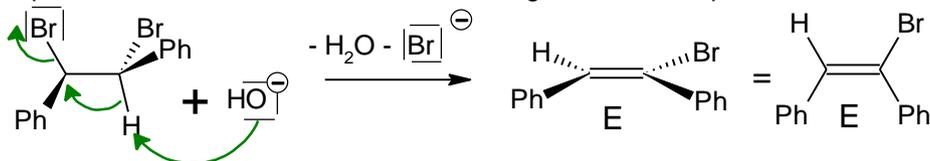
35. La  $\text{S}_{\text{N}}2$  nécessite **une attaque dorsale**, or les contraintes d'angle (une grosse partie du squelette des réactifs est plan pour pouvoir avoir des e-  $\pi$  et dnl délocalisables) montre qu'il est difficile d'avoir le  $\text{C}^-$ , le  $\text{C}^{\delta+}$  et O alignés dans la même molécule. Les contraintes stéréochimiques de la réaction impose donc une **réaction intermoléculaire**.

36. L'énoncé stipule que l'on a une  $\text{E}2$ , il faut donc **une base forte** ( $\text{HO}^-$  ou  $\text{EtO}^-$  ou  $^t\text{BuO}^- \dots$ ) et **chauffer** pour favoriser l'élimination devant une  $\text{S}_{\text{N}}$ .

37. E possède 2  $\text{C}^*$  mais un plan de symétrie donc n'a que 3 stéréoisomères de configuration,  $\text{E}_1$  étant le composé méso : (Classement CIP :  $\text{Br} > \text{C}(\text{Br}, \text{C}, \text{H}) > \text{C}(\text{C}, \text{C}, (\text{C})) > \text{H}$ )



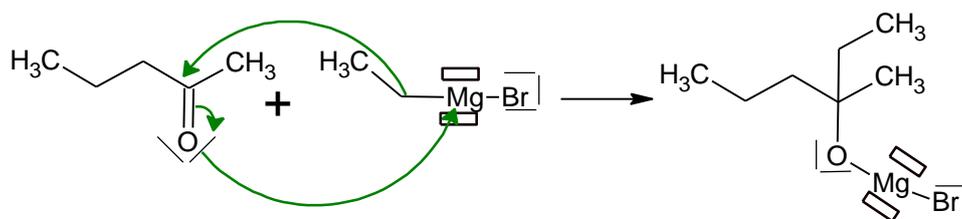
L'énoncé stipule que l'on a une  $\text{E}2$ , donc le H et le nucléofuge doivent être positionnés en ANTI



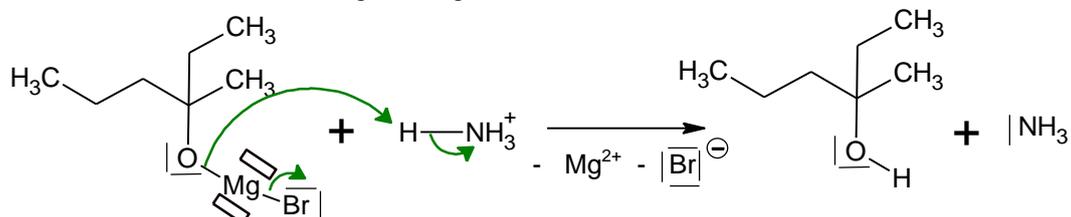
Rmq : peu importe le Br arraché, on obtient le même produit.

38. Sur  $\text{E}_2$  ou  $\text{E}_3$ , on obtiendrait le **diastéréoisomère Z**, car la réaction est **diastéréospécifique**.

39.

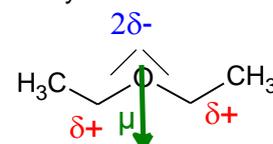


40. Réaction A/B entre  $\text{NH}_4^+$  et l'organomagnésien formé



Cette réaction **n'est pas stéréosélective**, car le carbonyle étant localement plan, l'AN de l'organomagnésien peut se faire de manière équiprobable des 2 côtés du plan du carbonyle. On obtient un mélange racémique.

41. L'éthoxyéthane est **polaire, aprotique** (absence de H lié à O, N ou F), **NON dispersant** ( $\epsilon_r$  faible).



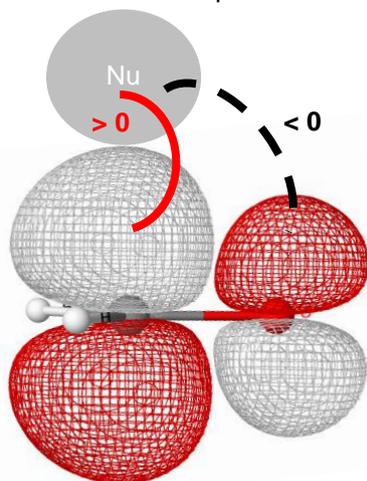
42.

OM	Liaison CO	Liaison CH	Type
A	recouvrement latéral et plan nodal au milieu de la liaison $\Rightarrow \pi^*_{CO}$	recouvrement axial et grande probabilité au milieu de la liaison $\Rightarrow \sigma_{CH}$ liant	$\pi^*_{CO}$ $\sigma_{CH}$ liant
B	recouvrement latéral et plan nodal au milieu de la liaison $\Rightarrow \pi^*_{CO}$	Pas développé sur les H	$\pi^*_{CO}$

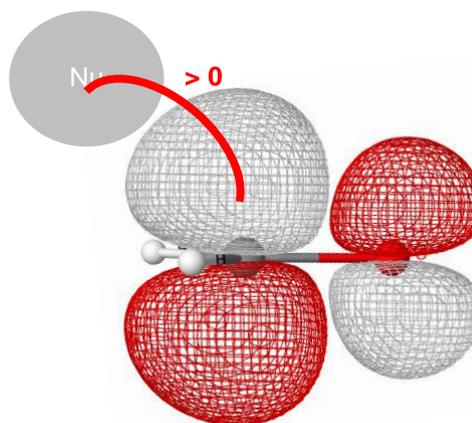
43. Les  $e^-$   $\pi$  étant perpendiculaire au plan du carbonyle, la BV correspond donc à l'OM B.

44. D'après le Th. De FUKUI, l'IP est  $\text{HO}(\text{Nu})/\text{BV}(\text{E})$  soit  $\text{HO}(\text{Nu})/\text{OM B}$ .

Et d'après le principe de Smax, le nucléophile arrive de manière à maximiser le recouvrement avec l'OM B. L'attaque se fait donc sur le C et avec un angle plus ouvert que  $90^\circ$  pour ne pas avoir un recouvrement défavorable avec la  $2p$  située sur O : d'où l'angle de  $107^\circ$  :

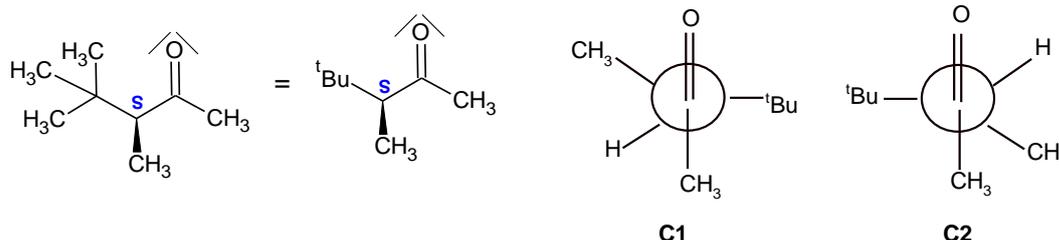


Attaque à  $90^\circ$

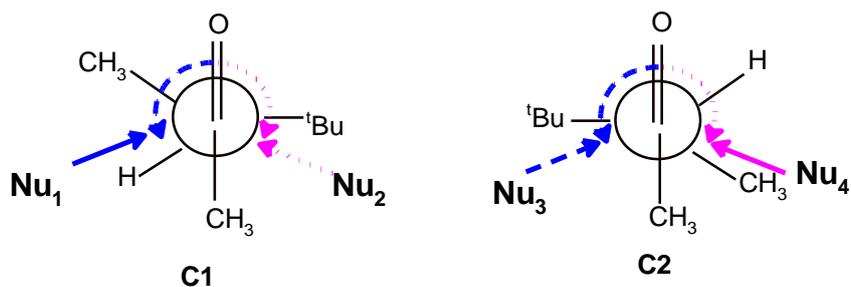


Attaque à  $107^\circ$

45. Classement CIP :  $\text{C}(\text{O},(\text{O}),\text{C}) > \text{C}(\text{C},\text{C},\text{C}) > \text{C}(\text{H},\text{H},\text{H}) > \text{H}$



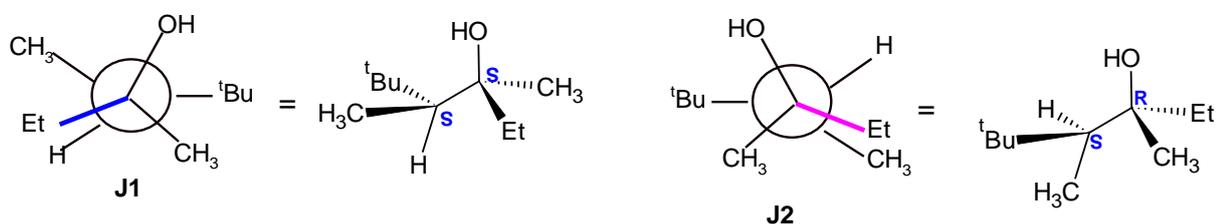
46. On peut donc envisager 4 orientations d'attaque possibles :



En supposant que le groupe  $t\text{Bu}$  est trop volumineux pour qu'une attaque se fasse de son côté, il ne reste que les approches **Nu<sub>1</sub>** et **Nu<sub>4</sub>** qui soient envisageables : soit les faces opposées à  $t\text{Bu}$ .

47. On voit que dans la conformation 1, Nu<sub>1</sub> sera proche de H alors que dans C2 Nu<sub>4</sub> sera proche de CH<sub>3</sub> plus volumineux. On s'attend à ce que le produit issu de la conformation C1, attaque Nu<sub>1</sub> soit donc majoritaire (J<sub>1</sub>).

48.



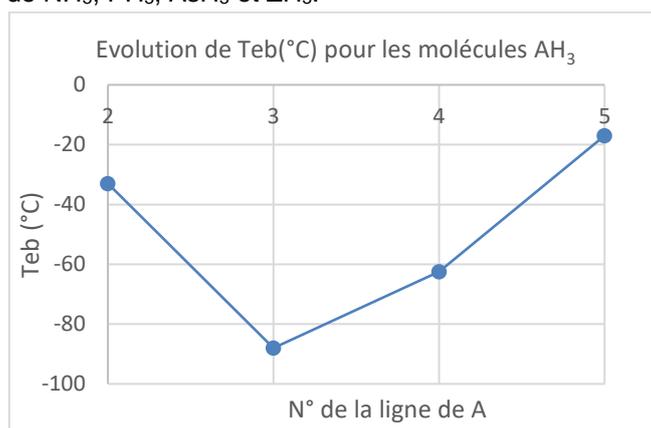
Rmq : Le « C<sub>3</sub> » ne doit pas changer de configuration dans J<sub>1</sub> et J<sub>2</sub> puisqu'il n'est pas impliqué dans la réaction.

#### CINQUIEME PARTIE : AUTOUR DES INTERACTIONS FAIBLES

49. As :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$

Donc As est dans la 3<sup>ème</sup> colonne du bloc p, on peut donc en déduire les atomes X et Y (puisque les 3 1<sup>ères</sup> ligne de la classification périodique sont exigibles !) : X est l'azote N alors que Y est le phosphore P.

On compare donc les T<sub>eb</sub> de NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> et ZH<sub>3</sub>.



- On observe une augmentation de T<sub>eb</sub> lorsqu'on descend dans la classification périodique, à l'exception de NH<sub>3</sub>.
- Les espèces chimiques étudiées sont **polaires et aprotiques (sauf NH<sub>3</sub>)**. Il existe 3 forces de Van der Waals, basées sur la valeur du moment dipolaire permanent  $\mu$  pour les forces de Keesom et Debye, et sur la polarisabilité  $\alpha$  pour les forces de Debye et de London. **La force de London est souvent la plus forte.**

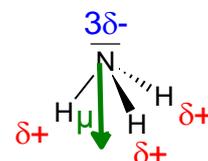
Or **plus on descend dans la classification périodique, plus l'atome central est volumineux donc polarisable. Donc les forces de London sont plus grandes** pour ZH<sub>3</sub> que pour AsH<sub>3</sub> et que pour PH<sub>3</sub>. La température d'ébullition est alors plus grande pour ZH<sub>3</sub> que pour AsH<sub>3</sub> et que pour PH<sub>3</sub>.

## DS2 correction

- Cas particulier de l'ammoniac. Au sein d'un liquide  $\text{NH}_3$ , ce sont des **liaisons hydrogène** beaucoup plus énergétiques qui assure la cohésion principale entre molécules de  $\text{NH}_3$ . Aussi  $\text{NH}_3$  a une  $T_{\text{eb}}$  plus haute que celle attendue.

50. La liaison X-H, soit N-H est polaire contrairement à As-H. Ainsi  $\text{NH}_3$  est une molécule polaire alors que  $\text{AsH}_3$  est quasi apolaire. Comparons les interactions possibles entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{AsH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  :

Forces intermoléculaires	$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$	Comparaison des forces	$\text{AsH}_3/\text{H}_2\text{O}$
<b>Hydrogène</b>	<b>oui</b>	<b>&gt;</b>	<b>NON</b>
VdW de type Keesom	oui	>	NON
VdW de type Debye	oui	$\approx$	oui
VdW de type London	oui	<	oui



Donc la **solubilité de  $\text{NH}_3$  dans l'eau est beaucoup plus grande** grâce aux liaisons hydrogène qui peuvent s'établir entre les 2 molécules.

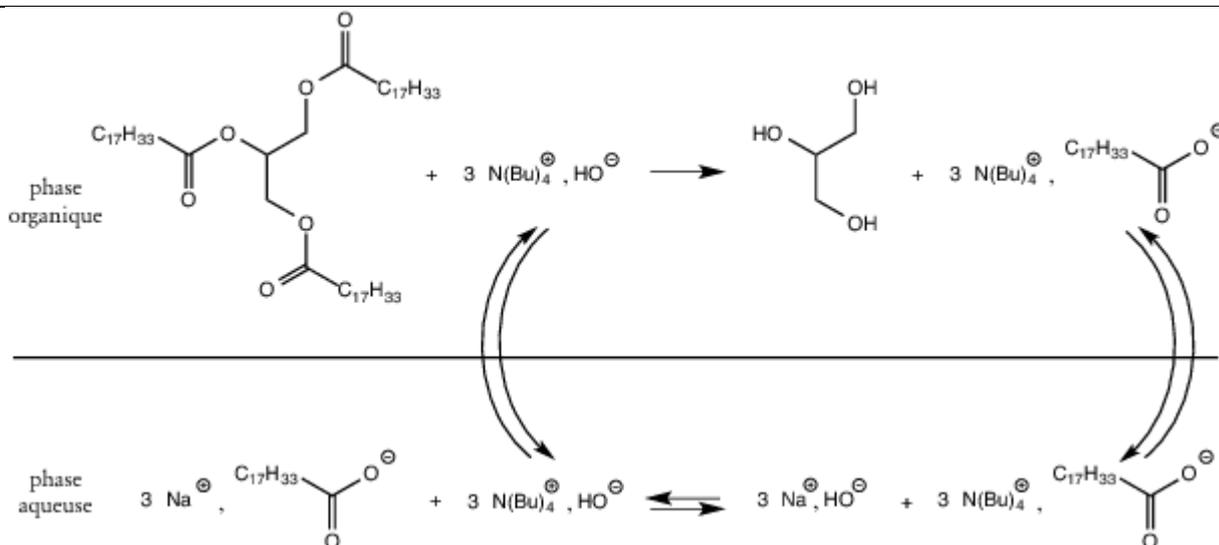
51. Le chauffage du ballon permet d'accélérer la réaction, le réfrigérant permet d'éviter la perte de matière.

52. L'ion tétrabutylammonium est une molécule **amphiphile** : soluble en phase aqueuse grâce à sa partie ionique  $\text{N}^+$  et soluble en phase organique grâce à ses 4 chaînes carbonées.

L'ion tétrabutylammonium passe facilement d'une phase à l'autre. Lorsqu'il passe dans la phase organique, il entraîne avec lui un anion, qui peut être l'ion  $\text{HO}^-$  ou l'ion oléate.

Une partie des ions  $\text{HO}^-$  passent en phase organique et peuvent réagir avec le triglycéride.

L'ion tétrabutylammonium est appelé **catalyseur de transfert de phase** car il n'intervient pas dans l'équation bilan et permet d'accélérer la réaction en permettant aux réactifs de se rencontrer.



53. L'**oléate de sodium est moins soluble dans la solution saturée en chlorure de sodium** que dans l'eau pure, ce qui permet d'obtenir une quantité plus importante d'oléate de sodium solide (savon).

54. Le rinçage à l'eau glacée permet **d'éliminer les traces de catalyseur par transfert de phase**.

55. Les quantités de matière de réactifs sont les suivantes :

$$n_{\text{triglycéride}} = \frac{m_{\text{triglycéride}}}{M_{\text{triglycéride}}} = \frac{40}{57 \times 12,0 + 6 \times 16,0 + 104 \times 1,0} = \frac{40}{896,0} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{10}{23,0 + 16,0 + 1,0} = \frac{10}{40,0} = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

Rmq : Le bromure de tétrabutylammonium n'intervient pas dans le bilan, donc sa quantité de matière n'intervient pas dans le calcul du rendement.

Compte-tenu des coefficients stœchiométriques **le trioléate de glycérol est le réactif limitant**. Nous nous attendons donc à la formation de  $3 \times 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  soit  $13,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  d'oléate de sodium. Cela correspond à la masse suivante :  $n_{\text{savon}} = m_{\text{savon}}/M_{\text{savon}} = 24,1 / 304 = 7,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Le rendement vaut  $\rho = \xi/\xi_{\text{max}} = n_{\text{savon}}/n_{\text{triglycéride}} = 7,93/13,5 = 0,59$ , soit **59% de rendement**.

Ce rendement est assez faible pour une réaction sensé être totale. Ceci peut être du à la cinétique assez lente car la réaction nécessite des transferts de phase, on n'aurait alors pas atteint l'équilibre

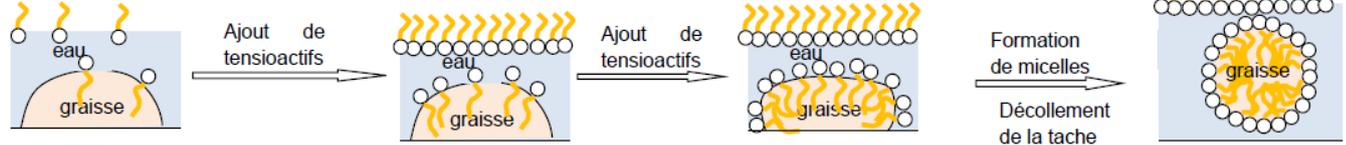
**DS2 correction**

thermodynamique. De plus l'huile d'olive est assimilée ici à du trioléate de glycérol pur, or en réalité c'est un mélange plus complexe avec plusieurs triglycérides (le trioléate de glycérol étant le composé majoritaire).

56. L'ion oléate est **amphiphile** car il possède une tête hydrophile constituée de l'ion carboxylate et une grande chaîne carbonée hydrophobe ou lipophile. Il peut alors jouer le rôle de **tensioactif**.

57. L'oléate va s'organiser en micelle en encapsulant les taches graisseuses ou organiques grâce à leur chaîne carbonée et exposant leur tête polaire pour les rendre soluble dans l'eau :

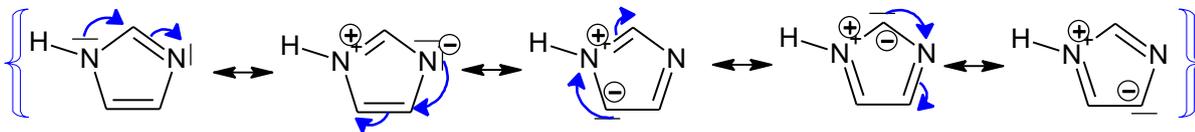
Micelle : illustration de l'effet du détergent sur une tache grasse :



**SIXIEME PARTIE : STRUCTURE DE LA CAFEINE (MINES-PONTS)**

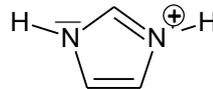
58. En méthode V.S.E.P.R., l'atome d'azote noté  $N_d$  est du type  $AX_3E_1$ , l'environnement électronique de cet atome devrait donc être tétraédrique et la **géométrie locale devrait être pyramidale à base triangulaire** ce qui n'est pas en accord avec le fait que la molécule d'imidazole soit plane.

59. Les formules mésomères envisageables pour l'imidazole sont représentées ci-dessous :



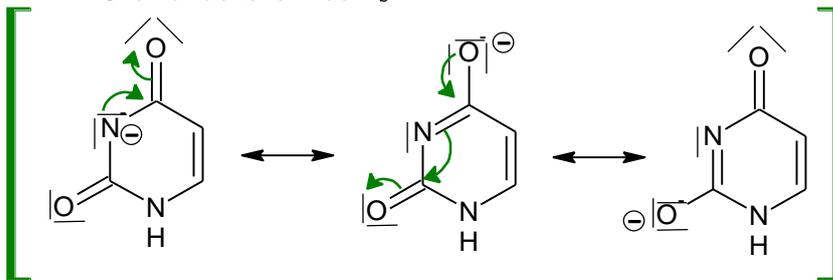
On identifie donc 6 électrons délocalisés (les 4 des liaisons doubles + le dnl de  $N_d$ ).

60. La protonation de l'atome d'azote noté  $N_d$  aurait pour conséquence de réduire l'extension du système conjugué, facteur de stabilité, identifié à la question précédente, l'atome d'azote constituant le **site préférentiel de protonation de l'imidazole est donc l'atome d'azote noté  $N_c$** . Le cation imidazolium a donc pour structure suivante. Les 2 N jouent alors des rôles identiques (formes mésomères).

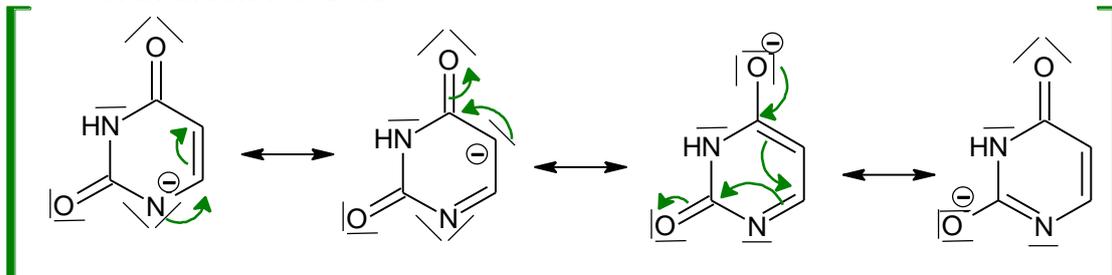


61. L'atome d'hydrogène le plus acide dans la molécule d'uracile est celui qui conduira à la base la plus stable, cad celle entourée des groupes les plus attracteurs :

- Si on arrache le H de  $N_b$



- Si on arrache le H de  $N_a$



La base associée au H de  $N_b$  est la plus stable, donc le H de  $N_b$  est le plus acide.