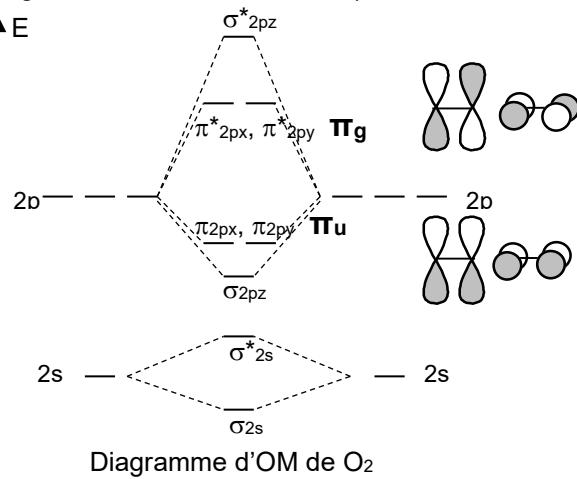


1. Principes de construction utilisés pour construire un diagramme d'orbitales moléculaires :

- **Méthode CLOA :**
- mise en jeu uniquement des **OA de valences** (ici 2s et 2p) ;
- seules interagissent les OA de **recouvrement NON nul** cad de même de symétrie ;
- les interactions entre OA **d'énergies trop différentes sont négligées** (ici les interactions entre 2s et 2p, car le diagramme de O<sub>2</sub> est décorrélé) ;

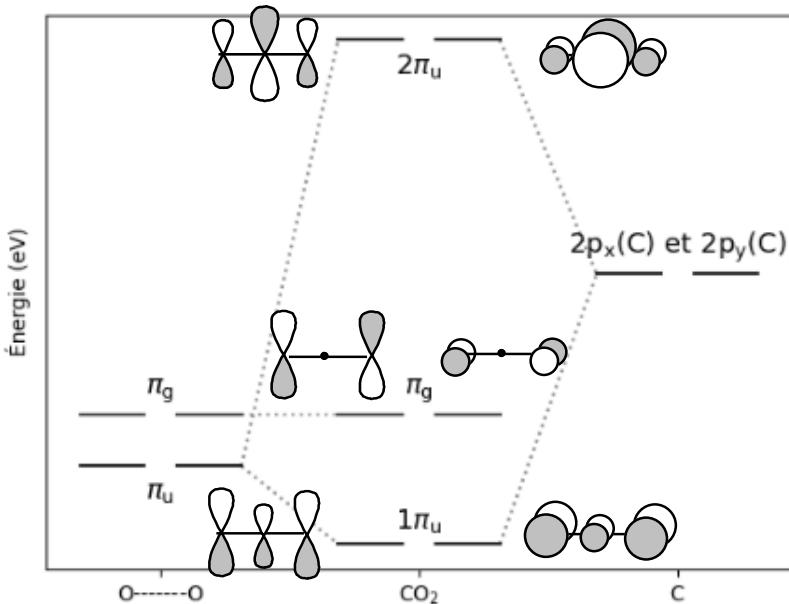
2.



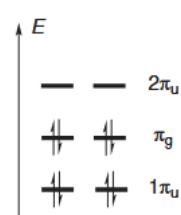
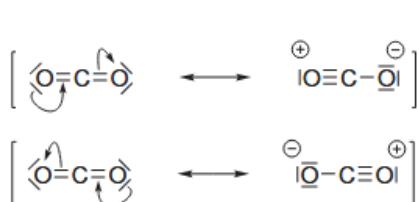
3. Les 3 plans xOy, xOz et yOz sont plan de symétrie

	Fragment O <sub>2</sub>			Fragment C		
xOy	S	S	A	A	S	S
xOz	S	A	S	A	S	A
yOz	A	S	A	S	A	S

Les OM Tt<sub>u</sub> interagissent avec les 2px et 2py



4. Les électrons du système  $\pi$  sont les électrons délocalisables : On en compte donc **8 : 2 doublets  $\pi_{CO}$  + 1dnl par O**.

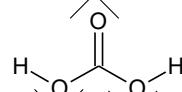


## DS2 corr

5. La configuration électronique fondamentale de
- $\text{CO}_2$  est donc  $1\pi_u^4 \pi_g^4 \Rightarrow i_\pi = (4-0)/2 = 2$
  - $\text{CO}_2^-$  est donc  $1\pi_u^4 \pi_g^4 2\pi_u^1 \Rightarrow i_\pi = (4-1)/2 = 3/2$ , on ajoute une e- ANTI-liant  
 $\Rightarrow$  la liaison est affaiblie donc allongée

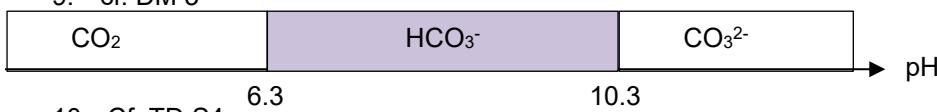
- 6.
- $\text{CO}_2^+$  est donc  $1\pi_u^4 \pi_g^3 \Rightarrow i_\pi = (4-0)/2 = 2$ , on enlève un e- NON-liant  
 $\Rightarrow$  la liaison reste quasi-inchangée

7.  $Nv=4+3\times 6+2\times 1=24 \Rightarrow 12$  doublets



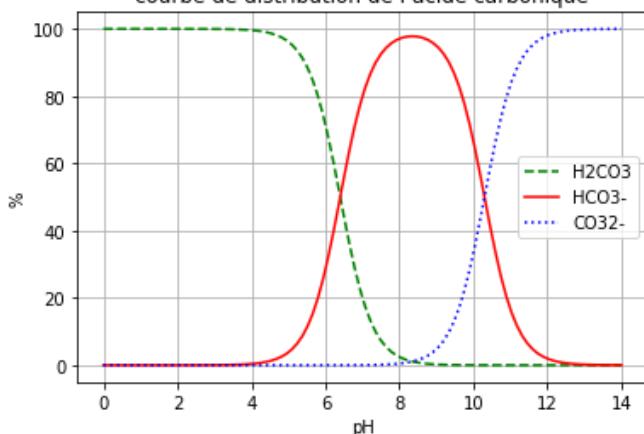
8.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est une forme hydratée de  $\text{CO}_2$  comme le montre la réaction d'hydratation :  
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ .

9. cf. DM 3



10. Cf. TD S4

courbe de distribution de l'acide carbonique



11. On a un diacide :

$$[\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{2-}] = C$$

$$[\text{AH}_2] = \frac{C}{1 + \frac{\text{K}_{\text{A}1}}{h} + \frac{\text{K}_{\text{A}1}\text{K}_{\text{A}2}}{h^2}} = \frac{C}{1 + 10^{pH - pK_{\text{A}1}} + 10^{2 \times pH - pK_{\text{A}1} - pK_{\text{A}2}}}$$

$$\text{K}_{\text{A}1} = \frac{[\text{AH}^-]h}{[\text{AH}_2]}$$

$$\Rightarrow [\text{AH}^-] = \frac{CK_{\text{A}1}}{h + \frac{\text{K}_{\text{A}1}\text{K}_{\text{A}2}}{h}} = \frac{C}{10^{pK_{\text{A}1} - pH} + 1 + 10^{pH - pK_{\text{A}2}}}$$

$$\text{K}_{\text{A}2} = \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{AH}^-]}$$

$$[\text{A}^{2-}] = C - [\text{AH}_2] - [\text{AH}^-]$$

$$\Rightarrow \% \text{AH}_2 = \frac{100}{1 + 10^{pH - pK_{\text{A}1}} + 10^{2 \times pH - pK_{\text{A}1} - pK_{\text{A}2}}} = \text{pourcent\_AH2} \text{ et } \% \text{AH}^- = \frac{100}{10^{pK_{\text{A}1} - pH} + 1 + 10^{pH - pK_{\text{A}2}}} = \text{pourcent\_AH}$$

et  $\% \text{A}^{2-} = 100 - \% \text{AH}_2 - \% \text{AH}^- = 100 - \text{pourcent\_AH2} - \text{pourcent\_AH}$

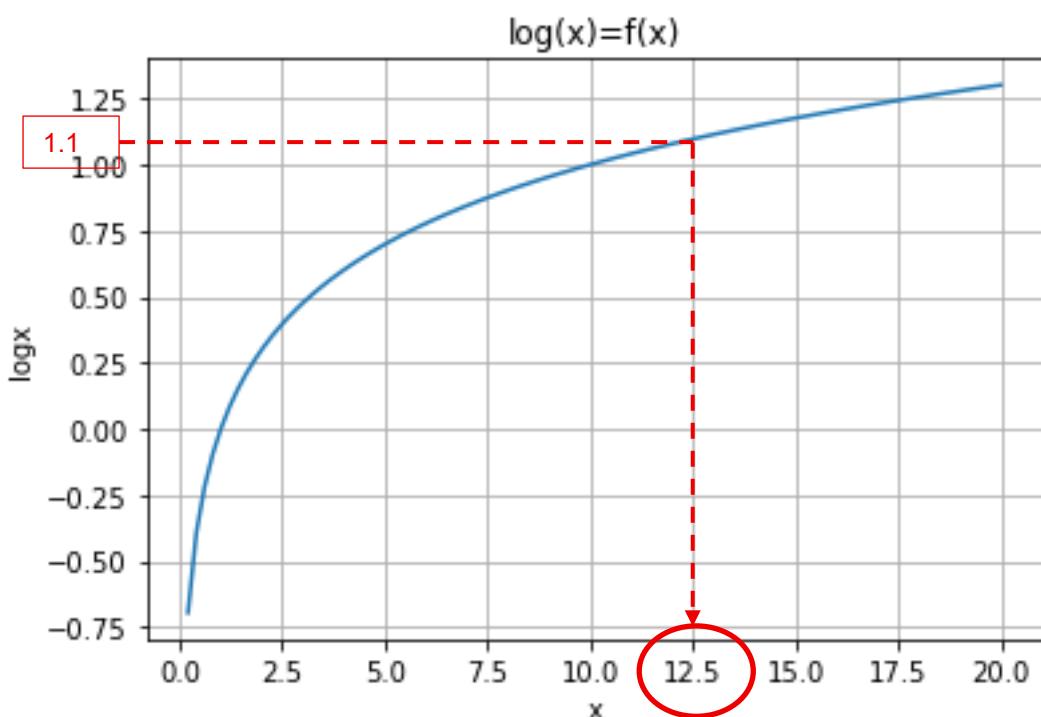
N° ligne	Commande python
6	pka1 = 4.7
7	pka2 = 8.43
11	return $100/(1 + 10^{-(pka1 + pH)} + 10^{-(pka2 - pka1 + 2 * pH)})$
13	return $100/(1 + 10^{-(pH + pka1)} + 10^{-(pka2 + pH)})$
20	plt.plot(pH, 100 - pourcent_AH2(pH) - pourcent_AH(pH), "-", label="A2-")

## CCP 2 PC 2014

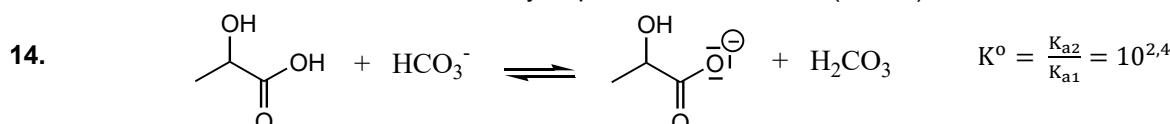
12. Pour le couple acido-basique :  $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ , on a :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \text{ soit } \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 7.4 - 6.3 = 1.1 \Rightarrow \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \approx 12.5$$

Il faut savoir utiliser la courbe logx !!!



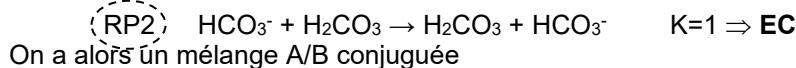
13. Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas suite à l'addition modérée d'un acide fort, d'une base ou par dilution. Pour fabriquer une solution tampon, il faut avoir un mélange A/B conjuguée, on peut alors :
- mélanger un acide faible et sa base conjuguée (ici  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{HCO}_3^-$ )
  - additionner une solution de soude à un acide faible ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )
  - additionner une solution d'acide chlorhydrique à une base faible ( $\text{HCO}_3^-$ ).



On note AH  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  et  $\text{A}^-$  sa BC

	RP1	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{CO}_3$
EI		$3.0 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	0	$1.4 \cdot 10^{-3}$
EE		$3.0 \cdot 10^{-3} - x$	$2.5 \cdot 10^{-2} - x$	$x$	$1.4 \cdot 10^{-3} + x$
EF		$\epsilon$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$

\*: : :  $: C_{\text{AL},0} = 3.0 \cdot 10^{-4}/0.1 = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \neq n_{\text{AL},0}$



Et  $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 6.3 + \log \frac{0.022}{0.0044} = 6.3 + \log \left( \frac{22}{4.4} \right) = 6.3 + \log(5) = 6.3 + 0.7 = 7.0$

Vérification des H :

5 équilibres ont été négligés devant EC:

- $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HO}^- \quad (1) \quad K=10^{-7.6}$
- $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (2) \quad K=10^{-6.4}$
- $\text{A}^- + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{AH} + \text{HCO}_3^- \quad (3) \quad K=10^{-2.5}$
- $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{HO}^- \quad (4) \quad K=10^{-10.1}$
- APE  $\quad (5) \quad K=10^{-14}$

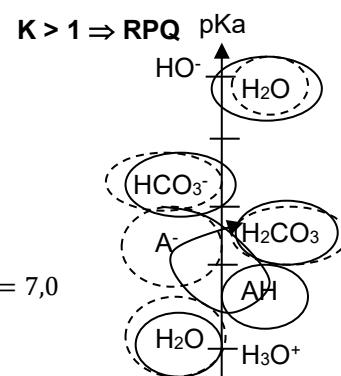
La RS la moins pire est la (3)

Si on montre que (1), (2) et (3) sont négligeables par CL (4) et (5) aussi

$(3) \ll \text{EC} \text{ si } [\text{HCO}_3^-]_{(1)} = [\text{AH}] = h[\text{A}^-]/K_{a2} = 10^{-6.8} \times 3.0 \cdot 10^{-3}/10^{-3.9} = 3.0 \cdot 10^{-5.9} = 3.8 \cdot 10^{-6} \ll [\text{HCO}_3^-]_{\text{EC}} = 2.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{vrai}$

$\Rightarrow \text{pH}=7.0$

Le pH du sang diminue  $\Rightarrow$  le couple  $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$  ne joue pas le rôle de tampon.



16. La respiration cellulaire consomme  $O_2$  apporté par l'hémoglobine Hb selon  $HbO_2 \rightleftharpoons Hb + O_2$ . La respiration cellulaire produit le  $CO_2$  donc  $H_2CO_3$ , acide. Cependant Hb est capable de la capturer selon  $Hb + CO_2 \rightleftharpoons HbCO_2$ . Le bilan est donc  $HbO_2(aq) + CO_2(aq) = HbCO_2(aq) + O_2(aq)$ . La respiration peut donc déplacer l'équilibre dans le sens adéquat et ainsi éliminer si besoin une partie du  $CO_2$  donc de  $H_2CO_3$  ce qui permet au pH de ne pas diminuer malgré la production d'acide lactique. Le pH est ainsi régulé.

## Ex 2 : AGRO-VETO 2025

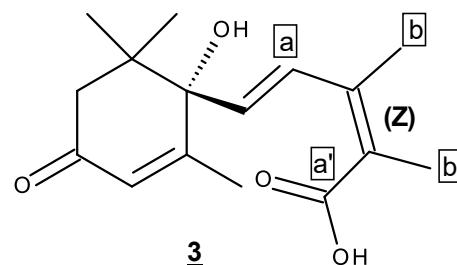
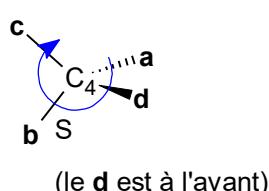
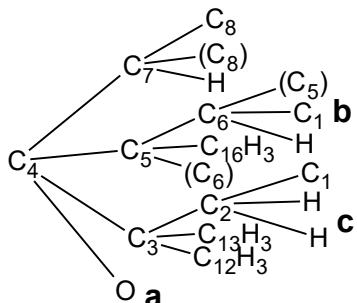
17. **Groupe 1** : carbonyle **Groupe 2** : alcényle **Groupe 3** : carboxyle **Groupe 4** : hydroxyle

18. 2 : « plane » (sauf les H), donc identique à son image spéculaire  $\Rightarrow$  achirale

3 : non superposable à son image dans un miroir plan  $\Rightarrow$  chirale

19. Eléments stéréogènes :  $C^4$ ;  $^7C=C^8$ ;  $^9C=C^{10}$  ( $^5C=C^6$  est bloqué dans sa configuration Z)

**$C^4$  est S et  $^9C=C^{10}$  est Z:**  $C^{11}OO(O) > C^{15}HHH$  et  $C^8C^7(C^7)H > C^{14}HHH$

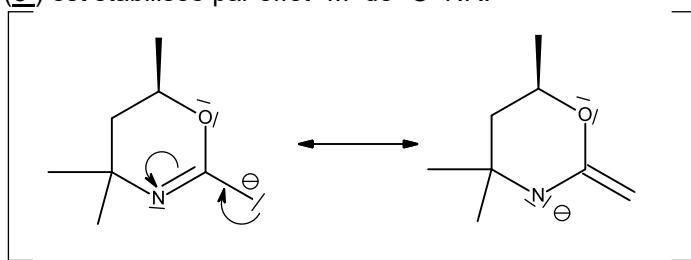


Rmq : impossible de déterminer la stéréochimie de  $C^7=C^8$

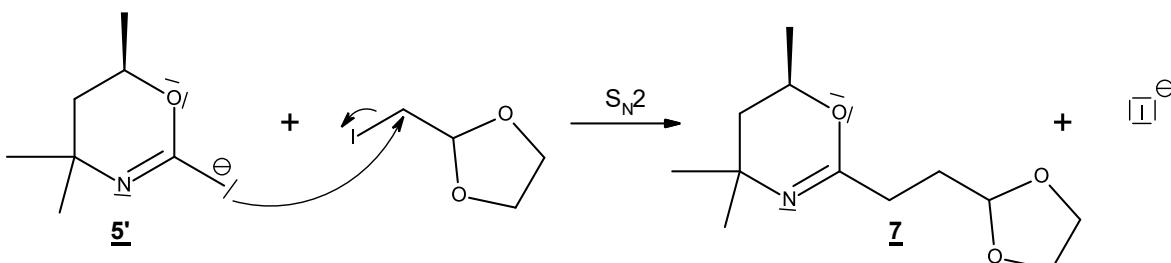
Nombre de stéréoisomères de configuration **differents de l'acide abscissique 3** :  $2^3 - 1 = 7$

Rmq : il y a  $2^3 = 8$  stéréoisomères de configuration en tout mais 7 différents de la molécule proposée.

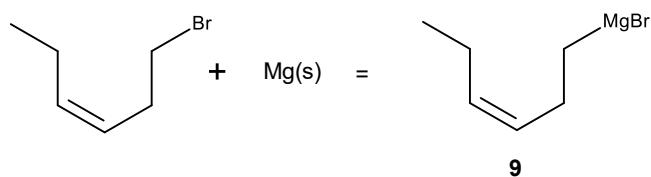
20. Les protons portés par l'atome de carbone noté **a** du composé **5** sont particulièrement acides car la base conjuguée (**5'**) est stabilisée par effet  $-M$  de  $-C=NR$ .



21. C-alkylation selon un mécanisme limite de type  **$S_N2$**  : le dérivé halogéné **6** est primaire et l'anion **5'** est un assez bon nucléophile (un peu encombré).



22. Equation de la réaction de formation de l'organomagnésien **9** :

**Précautions expérimentales :**

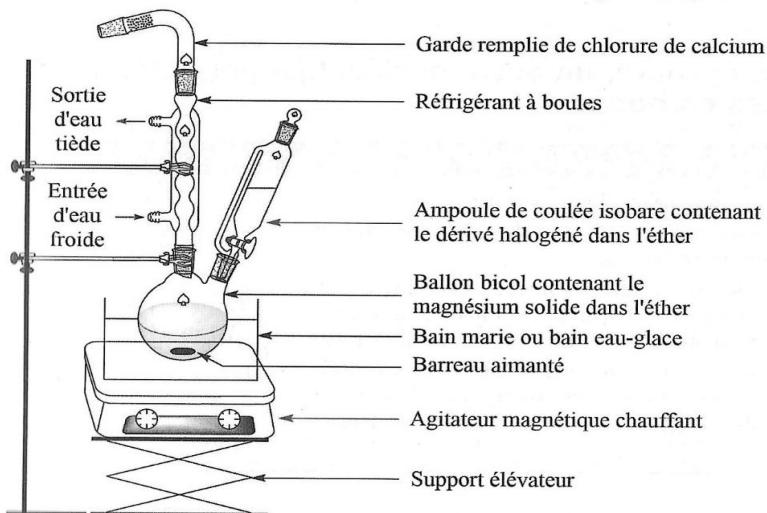
- Eviter toute trace d'eau qui détruirait l'organomagnésien très basique : solvant anhydre, garde à chlorure de calcium (ou courant de gaz de diazote ou d'argon), verrerie et magnésium secs
- Addition goutte-à-goutte du dérivé halogéné à l'aide d'une ampoule de coulée isobare pour éviter le couplage de Würtz et l'emballage de la réaction

- Prévoir un bain eau-glace afin de pouvoir refroidir le mélange réactionnel en cas d'emballement, la réaction étant fortement exothermique
- Si possible éviter le contact avec  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$  en travaillant sous atmosphère inerte.

**Solvant : éthoxyéthane (éther)**

- Polaire, anhydre, aprotique et non électrophile pour ne pas réagir avec l'organomagnésien
- Base de Lewis pour stabiliser l'organomagnésien (et ainsi combler les lacunes électroniques du magnésium)

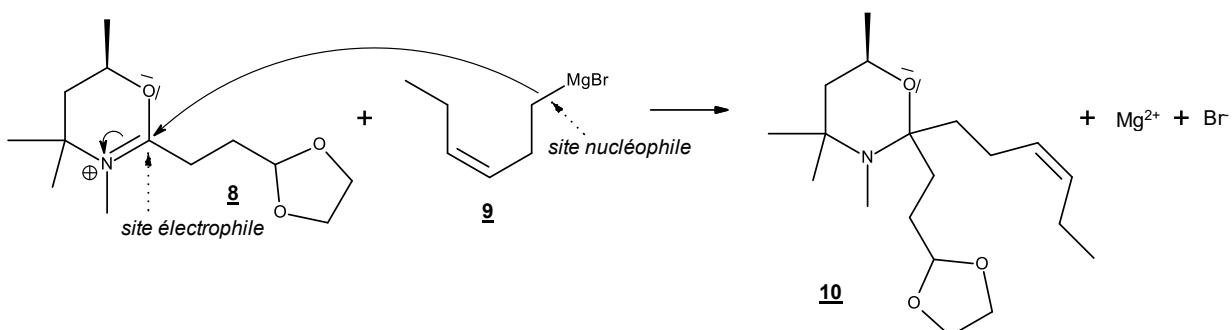
23.

*Dunod, Physique-Chimie BCPST1, p.771*

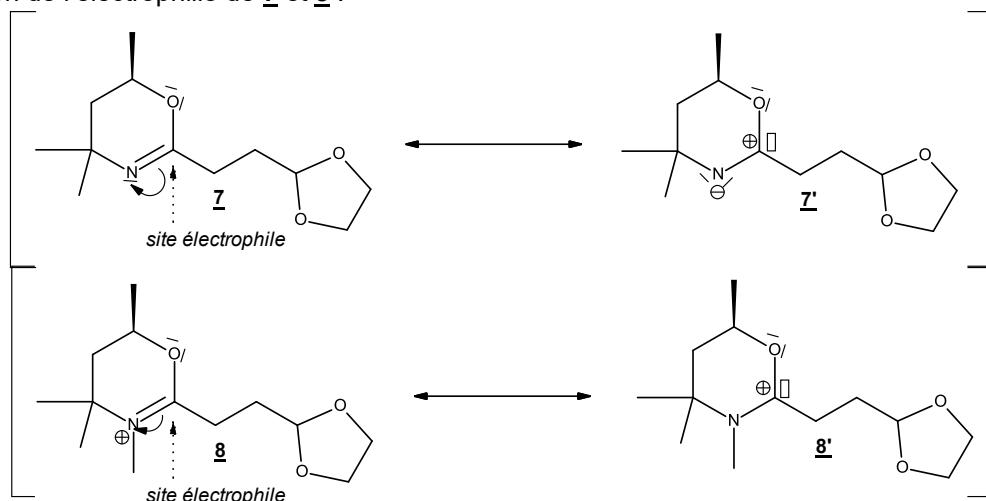
24. Le magnésium est moins électronégatif que le carbone justifiant le caractère nucléophile du C  $\text{C}^{\delta-}$ - $\text{Mg}^{\delta+}$  dans l'organomagnésien **9**.

Le carbone est moins électronégatif que l'azote et l'oxygène et la FM **8'** de **8** permet de justifier le caractère électrophile du carbone identifié en tant que tel dans le composé **8**.

Le mécanisme n'est pas demandé mais permettrait aussi de confirmer l'identification des deux sites, électrophile et nucléophile.



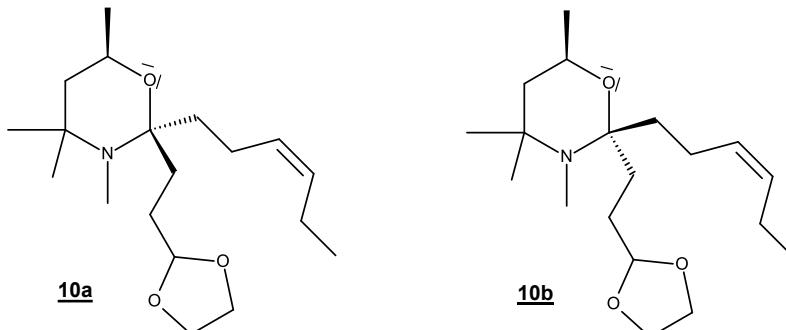
Comparaison de l'électrophilie de **7** et **8** :



La formule 7' fait apparaître deux charges formelles proches et l'atome de carbone ne respecte pas la règle de l'octet (une autre forme mésomère non représentée ici participe à sa stabilisation), ce qui n'est pas le cas pour la formule 7. Le poids statistique de 7' par rapport à 7 est donc très faible.

Dans la formule 8', l'atome de carbone ne respecte pas la règle de l'octet (une autre forme mésomère non représentée ici participe à sa stabilisation), mais 8 et 8' possèdent toutes deux une charge formelle positive. Celle-ci est portée par l'atome le moins électronegatif dans 8'. Le poids statistique de 8' par rapport à 8 est donc bien plus élevé que dans le cas précédent, ce qui montre le caractère plus électrophile du composé 8.

25. Isomères de 10 obtenus :



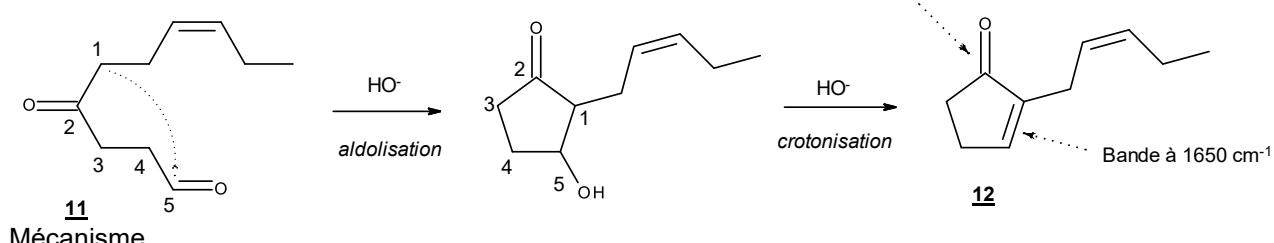
10a et 10b sont deux stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir plan. 10a et 10b sont donc diastéréoisomères. 1 des 2 C\* n'a pas été inversé.

**Deux diastéréoisomères possèdent des propriétés physiques (et chimiques) différentes. Ils sont donc séparables par des techniques usuelles de laboratoire : distillation, cristallisation.**

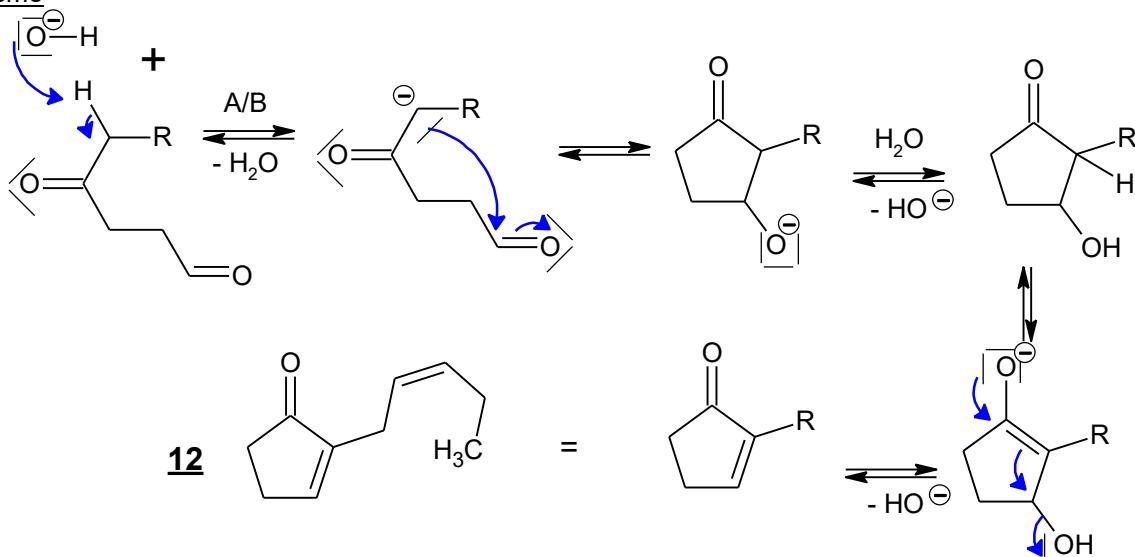
26. 10a et 10b conduisent à la même molécule 11 lors de l'étape 4. Il n'est donc pas nécessaire de séparer les deux diastéréoisomères 10a et 10b. (on a une perte de l'information stéréochimique du C\* anomère de 10 pour former 11.)

27. D'après les données de spectroscopie infrarouge, le composé 12 possède une liaison C=C conjuguée ou non (bande à  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) ainsi qu'une liaison C=O conjuguée (bande à  $1690\text{ cm}^{-1}$ ). 12 est obtenu à partir de 11 après une **condensation aldolique** cad aldolisation suivie d'une crotonisation.

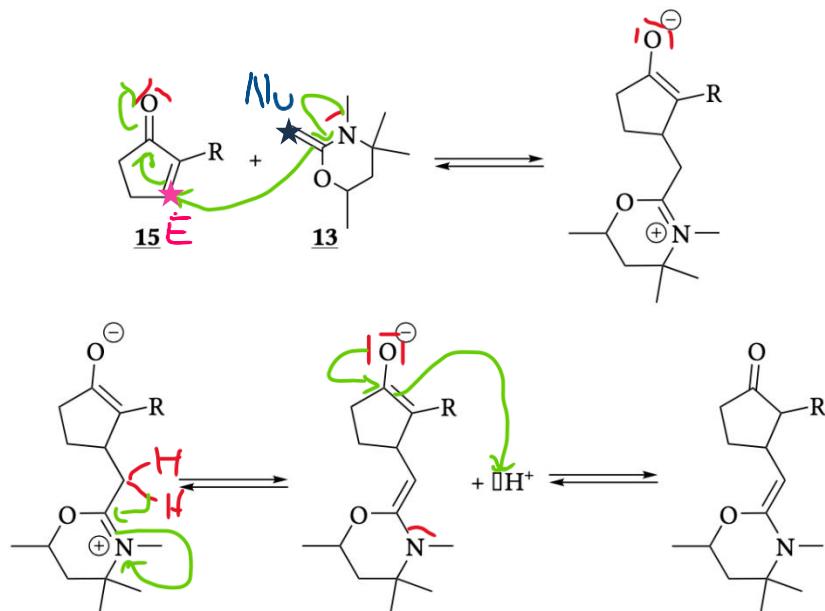
Bande à  $1690\text{ cm}^{-1}$



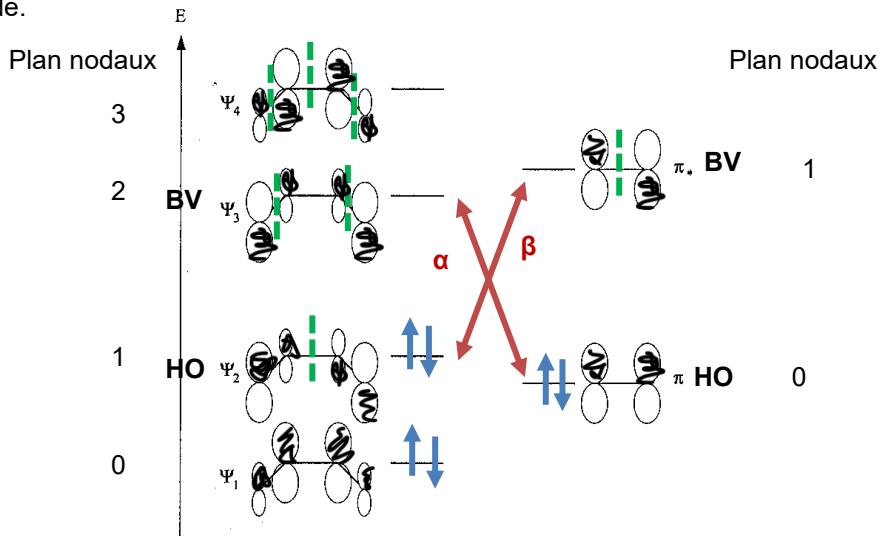
Mécanisme



28.

**Ex 3 : ENS**

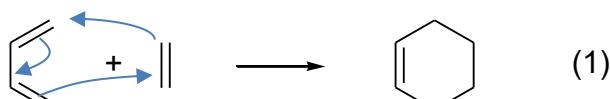
29. Plus le nombre de surfaces nodales (ou de recouvrements négatifs, défavorables) augmente plus l'énergie des OM est grande.



Considérons le plan médiateur du segment 2C-3C plan de symétrie de la molécule,  $\Psi_1$  et  $\Psi_3$  sont symétriques par rapport à ce plan et  $\Psi_2$  et  $\Psi_4$  sont antisymétriques. Il en est de même pour les OM de l'éthène. L'OM  $\pi$  est symétrique par rapport au plan médiateur du segment 1C-2C, plan de symétrie de la molécule, alors que l'OM  $\pi^*$  est antisymétrique dans la réflexion sur ce même plan.

30. Les **orbitales frontalières** sont les deux orbitales correspondant aux niveaux **le plus haut occupé (HO) et le plus bas vacant (BV)**.
31. Pour pouvoir interagir 2 orbitales doivent avoir **un recouvrement non nul et une différence d'énergie faible**. Ici les 2 HO n'ont pas les mêmes éléments de symétrie (l'une est symétrique l'autre antisymétrique) leur recouvrement est donc nul : elles ne peuvent interagir.

32.



33. Les interactions frontalières principales sont indiquées sur la figure réponse 29 par les flèches. Elles sont équivalentes en termes énergétiques  $\Delta E_{(1)} = -1.62\beta$ . Il s'agit à chaque fois **d'interactions à deux électrons**, sans aucune relation avec le **transfert de six électrons** indiqué à la figure (1).

En terme de transfert électronique :

Interaction  $\alpha$  : les e- partent de l'OM  $\pi$  liante de l'éthène pour peupler  $\psi_3$  (de caractère  $\pi^*$  pour C<sub>1</sub>C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>C<sub>4</sub>) et  $\pi$  liante pour C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>)

- on dépeuple la liante  $\pi$  de l'éthène  $\Rightarrow$  fragilise cette liaison  $\pi$

- on peuple les anti-liantes  $\pi_{C_1C_2}$  et  $\pi_{C_3C_4} \Rightarrow$  fragilise ces 2 liaisons  $\pi_{12}$  et  $\pi_{34}$
- on peuple la liante  $\pi_{C_2C_3} \Rightarrow$  on forme une liaison  $\pi_{23}$

Interaction  $\beta$  : les e- partent de  $\psi_2$  (de caractère  $\pi$  pour  $C_1C_2$  et  $C_3C_4$  et  $\pi^*$  anti-liante pour  $C_2C_3$ ) pour peupler l'OM  $\pi^*$  anti-liante de l'éthène

- on peuple l'anti-liante  $\pi$  de l'éthène  $\Rightarrow$  fragilise cette liaison  $\pi$
- on dépeuple les liantes  $\pi_{C_1C_2}$  et  $\pi_{C_3C_4} \Rightarrow$  fragilise ces 2 liaisons  $\pi_{12}$  et  $\pi_{34}$
- on dépeuple l'anti-liante  $\pi_{C_2C_3} \Rightarrow$  on forme une liaison  $\pi_{23}$

Ces 2 interactions mènent donc à la **rupture des liaisons  $\pi$  de l'éthène et  $\pi_{12}$  et  $\pi_{34}$  du butadiène pour former la liaison  $\pi_{23}$  du butadiène.**

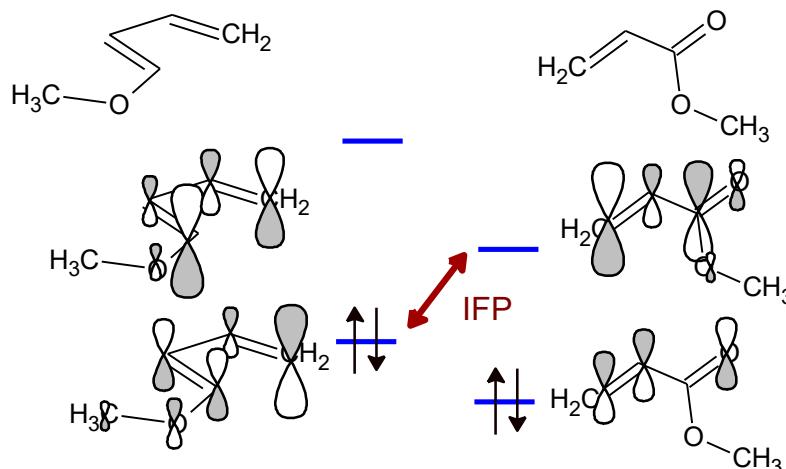
Par ailleurs l'approche dans 2 plans parallèles permet de générer 2 recouvrements axiaux, donc **la formation de 2 liaisons  $\sigma$**  entre les C aux extrémités du butadiène et les C de l'éthène.

On observe bien toutes ces formations et ruptures de liaisons dans le mécanisme

34. L'énoncé stipule :

Le 1-méthoxybutadiène met en jeu 8 électrons de type  $\pi \Rightarrow HO = \Delta_4$ ,  $BV = \Gamma_5$

Le propénoate de méthyle 8 électrons de type  $\pi \Rightarrow HO = \Gamma_4$ ,  $BV = \Gamma_5$

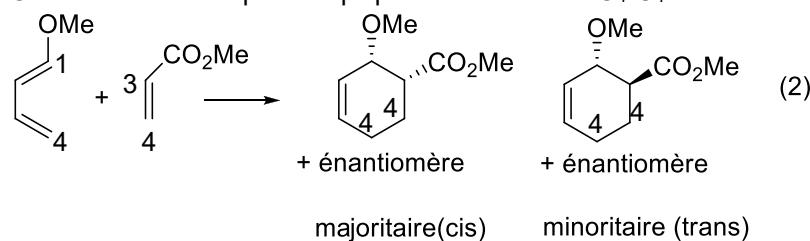


L'**IFP** est donc entre la HO du diène et la BV du diénophile.

Ceci était **prévisible** puisque le substituant **-OCH<sub>3</sub>** est **+M** ce qui enrichi le butadiène le rendant donc meilleur nucléophile. Le butadiène interagit donc avec sa HO. A l'inverse le groupe **C=OOCCH<sub>3</sub>** est **-M** ce qui appauvrit le diénophile qui devient meilleur électrophile et interagit donc avec sa BV.

La régiosélectivité édicte par le principe de recouvrement maximum. L'atome de plus gros lobe sur la HO ( $\Delta_4$ ) du diène est C<sub>4</sub> celui sur la BV ( $\Gamma_5$ ) du diénophile est C<sub>4</sub>. On aura **donc formation de la liaison C<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>**.

On retrouve bien le produit qui présente la liaison C<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>.

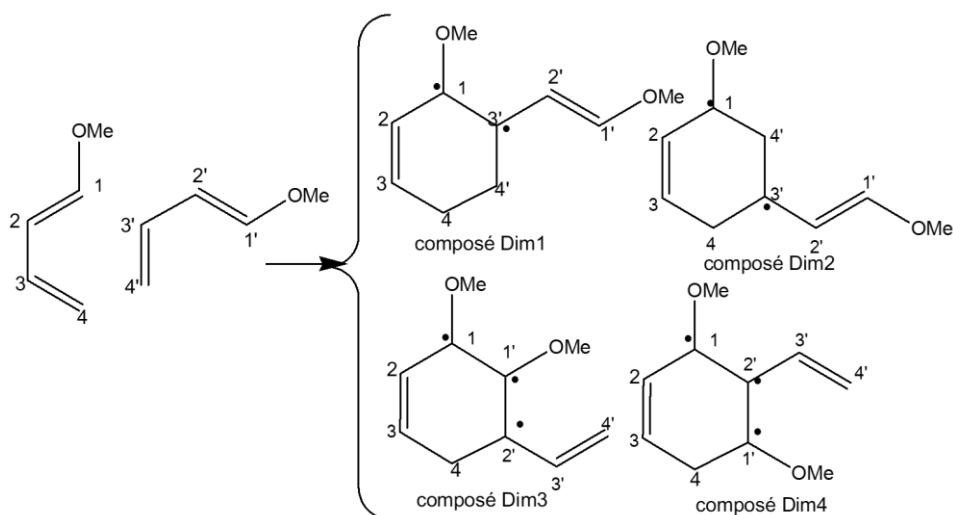


35.  $\Delta E_{IFP(2)} = -0.901\beta < \Delta E_{(1)}$

Or les interactions sont proportionnelles à  $S^2/\Delta E \Rightarrow$  plus  $\Delta E$  est faible, plus la réaction est rapide !

**Donc la réaction (2) est plus rapide que la (1)**. Ceci illustre la règle d'Alder : une réaction de Diels-Alder est accélérée si l'un des réactifs est enrichi en électrons et que l'autre est appauvri.

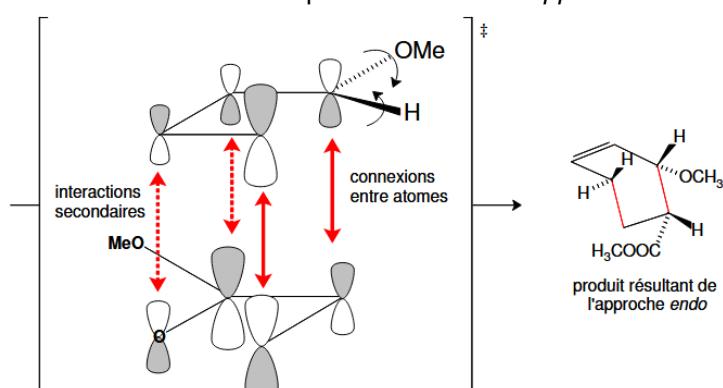
36. La dimérisation du 1-méthoxybutadiène conduirait à quatre régioisomères



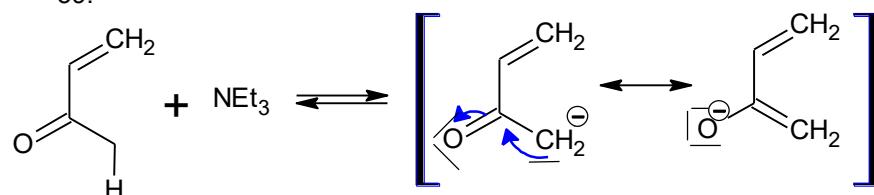
En admettant que la double liaison des éthers d'énon reste intacte, les dimères Dim1 et Dim2 sont susceptibles d'exister sous forme d'un mélange de quatre stéréoisomères car ils possèdent deux atomes de carbone asymétriques de configurations indépendantes. Les deux dimères Dim3 et Dim4 possédant trois atomes de carbone asymétriques, sont susceptibles de donner huit stéréoisomères. Sachant néanmoins que la réaction de Diels-Alder est stéréospécifique (elle respecte la stéréochimie initiale des réactifs), seuls certains des diastéréoisomères se formeraient, en mélange racémique.

37. La différence d'énergie entre niveaux HO et BV pour la dimérisation du 1-méthoxybutadiène est égale à  $-1,18\beta$ , bien supérieure à celle correspondant à la transformation régée par l'équation (2). Par conséquent, sous contrôle cinétique, **la vitesse de dimérisation est négligeable devant celle de la transformation (2)**.

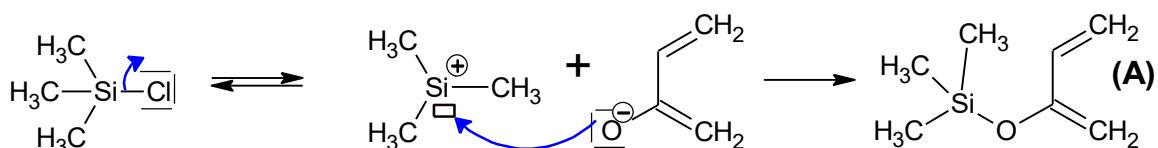
38. Si nous représentons les interactions orbitales (entre la HO du diène et la BV du diénophile) dans l'état de transition correspondant à une **approche endo**, nous observons que les orbitales frontières se recouvrent non seulement au niveau des atomes qui se connectent (interactions indiquées en gras), mais encore au niveau des atomes non connectés (**interactions secondaires**, au sens de Woodward, marquées en pointillés sur la figure). Ces interactions secondaires augmentent le recouvrement et contribuent à la stabilisation de l'état de transition correspondant et accélèrent la transformation, phénomène évidemment impossible dans une **approche exo**.



39.



40.

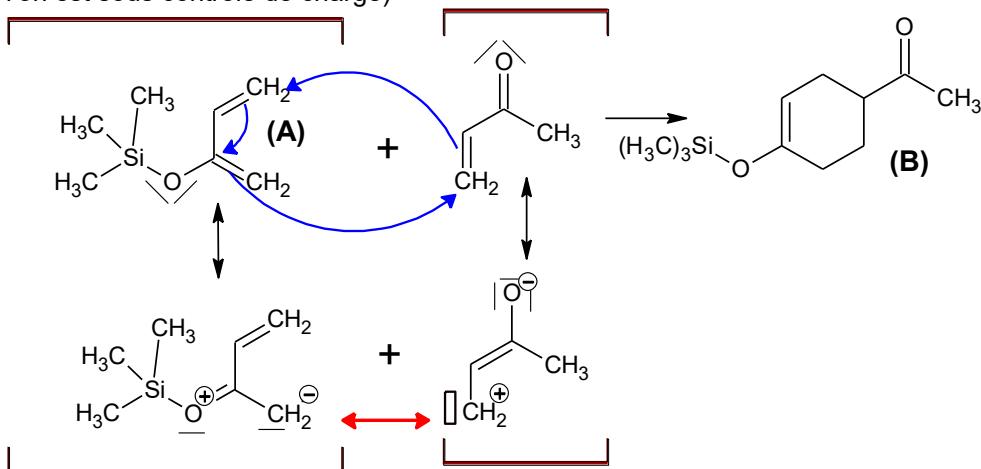


41. La réaction utilise des réactifs polaire et passe par des IR ioniques cherche un solvant :

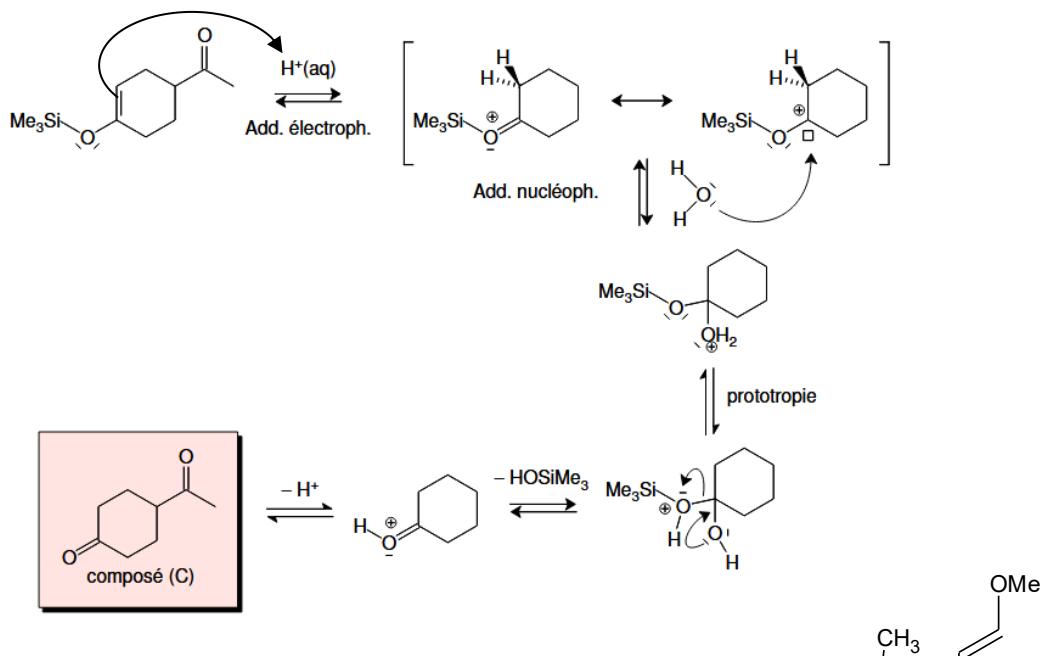
- **Polaire** car les réactifs sont polaires
- **Aprotique** pour ne pas réagir avec  $\text{Et}_3\text{N}$  ou avec l'énolate formé
- **Très dispersant** pour favoriser la O-réactivité et donc le contrôle de charge
- **Non cancérogène**

$\Rightarrow$  le DMF qui est polaire, protique très dispersant !

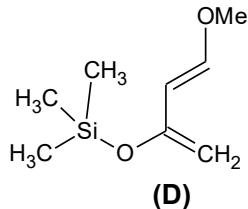
42. Le composé (B) est obtenu en connectant entre eux les atomes de signe opposé (en supposant que l'on est sous contrôle de charge)



43.



44. Par analogie avec (A)



45. On observe que la complexation du méthanal par un acide de Lewis entraîne un **abaissement des énergies des orbitales frontalières**. En outre, la **dissymétrie des OF est exacerbée** : la  $\Pi'_1$  le liante se développe encore plus sur l'atome d'oxygène alors que la  $\Pi'_2$  antiliante se développe plus sur l'atome de carbone.

Or sous contrôle cinétique orbitalaire, la réaction est d'autant plus rapide que l'IFP est forte. Or l'interaction est proportionnelle à  $\frac{\Delta E(\text{HO/BV})}{S^2}$ . Ici l'IFP est  $\text{HO}_{\text{Nu}}/\text{BV}_E$ .

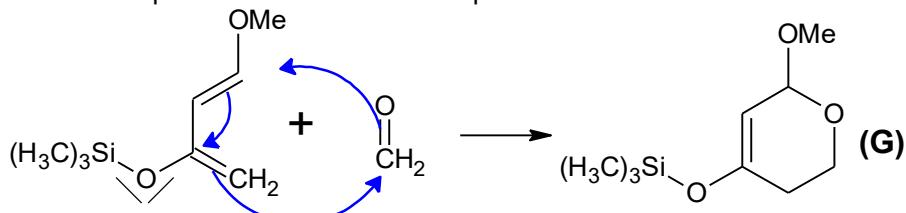
Or  $\Delta E(\text{HO/BV}_\text{méthanal}) = E(\text{BV}_\text{méthanal}) - E(\text{Nu}) > \Delta E(\text{HO/BV}_\text{méthanal activé}) = E(\text{BV}_\text{méthanal activé}) - E(\text{Nu})$

Et  $S(\text{BV}_\text{méthanal}) < S(\text{BV}_\text{méthanal activé})$  car  $0.85 < 0.94 \Rightarrow$  le lobbe de la BV est plus développé sur  $\text{C}_\text{méthanal activé}$   
 $\Rightarrow$  interaction( $\text{HO/BV}_\text{méthanal activé}$ ) > interaction( $\text{HO/BV}_\text{méthanal}$ )

**La réaction est donc plus rapide avec le méthanal activé aussi bien du point de vue énergétique que du recouvrement.**

46. IFP :  $\text{HO}_{\text{diène}}/\text{BV}_\text{méthanal activé}$

Smax : attaque du Nu avec le C<sup>-</sup> de la question 38. sur le C2 du méthanal activé :



**Ex 4 – agreg physique 2015**

47. Le principe de la CCM consiste à déposer un composé (ou un mélange de composés à identifier) sur une phase stationnaire (comme une plaque recouverte d'alumine ou de silice) dont l'extrémité est alors plongée dans l'éluant : phase mobile. **La séparation repose sur une différence d'affinité des composés à analyser entre la phase stationnaire et la phase mobile.** La première étape de la mise en œuvre consiste à préparer une solution pas trop concentrée du composé dans un solvant volatil. A l'aide d'un capillaire, quelques gouttes de cette solution sont déposées sur la ligne des dépôts, à 1cm du bord inférieur. La plaque est placée dans la cuve CCM remplie au préalable avec 0,5 cm au fond d'éluant et mise à éluer dans une atmosphère saturée en éluant. La plaque est sortie de la cuve lorsque le front de l'éluant est à environ 1 cm du bord supérieur de la plaque et le niveau atteint est marqué d'un trait de crayon. La plaque est ensuite révélée par UV et/ou oxydant chimique (solution de KMnO<sub>4</sub> ou I<sub>2</sub>).

48. Le rapport frontal R<sub>F</sub> est défini par le rapport entre la distance parcourue par le dépôt du composé à analyser et la distance parcourue par l'éluant qui monte par capillarité sur la phase fixe. Il est compris entre 0 et 1.

La phase stationnaire est très polaire et protique, l'interaction principale avec les molécules à analyser se fera donc par les liaisons hydrogène et dans une moindre mesure par des liaisons de van der Waals.

Analysons les propriétés des différentes molécules :

nom	Type de molécule		R <sub>F</sub> (éluant : éther de pétrole)
	polarité	Proticité	
azobenzène	NON (symétrique)	NON	0,85
para-méthoxyazobenzène	oui	NON	0,69
Sudan III	OUI	OUI	0,33
para-aminoazobenzène	OUI	OUI	0,08

Le para-méthoxyazobenzène est plus polaire que l'azobenzène donc plus retenu (R<sub>F</sub> plus petit) par la phase fixe qui est polaire (interactions dipolaires). Le para-aminoazobenzène est une molécule polaire qui de plus interagit avec la phase fixe par l'intermédiaire de liaisons hydrogène avec la fonction NH<sub>2</sub>. L'ensemble de ces interactions fait que ce dernier composé est fortement retenu par la phase stationnaire (R<sub>F</sub> quasi nul).

49. L'éther de pétrole est un solvant peu polaire. Une façon d'augmenter le R<sub>F</sub> des composés serait d'**augmenter la polarité et éventuellement sa proticité** de l'éluant en ajoutant dedans un solvant plus polaire comme l'éthanoate d'éthyle par exemple.

50. Lors d'une chromatographie sur colonne, le principe est le même mais l'éluant descend le long de la colonne par gravité. **Les composés aux plus grands R<sub>F</sub> sortent en premier.** D'après le tableau, l'azobenzène sortira en premier suivi du para-methoxyazobenzène puis du Sudan III et enfin du para-aminoazobenzène.

51. Le para-aminoazobenzène, comportant un motif amine (aniline), est basique ( $pK_a(\text{Ph-NH}_3^+/\text{Ph-NH}_2) = 4.6$ ). La silice acide peut donc protoner ce composé qui est alors particulièrement retenu par le support. **Le para-aminoazobenzène migre très difficilement sur un support de silice** (interactions ioniques). **Le support d'alumine basique peut déprotoner les acides carboxyliques** qui sont alors très fortement retenus par ce support.

52. L'azobenzène absorbe dans le domaine UV mais pas dans le visible donc il est **incolore**. Pour les composés absorbants dans une partie du domaine visible (400-800 nm), leur couleur correspond au spectre complémentaire..

Le para-aminoazobenzène absorbe dans le violet donc il est de couleur **jaune**.

Le **Soudan III** absorbe dans le bleu-vert donc il est de couleur **rouge orangé**.

**53.**

Molécule			
Nbre d'e- $\pi$ délocalisés	7 liaisons $\pi$ $2 \times 7 = 14$	$7 l\pi + 1$ dnl du N $2 \times 7 + 2 = 16$	$13 l\pi + 1$ dnl du O $13 \times 2 + 2 = 28$
$\lambda_{\text{max}}$	315	386	480-540

**54.** Pour que le dnl de l'azote  $-\text{NH}_2$  puisse se délocaliser sa géométrie doit être plane au lieu de pyramidal à base triangulaire comme le voudrait la VSEPR ( $\text{AX}_3\text{E}_1$ ).

**55.** Pour pouvoir être révélée sous lampe UV une molécule doit posséder un groupe chromophore qui **absorbe dans l'UV**, vers 254 nm. Dans ce cas, **le composé déposé sur la plaque absorbe le rayonnement UV à la place de la substance fluorescente** qui de fait ne peut plus émettre. Le reste de la plaque apparaît vert sous lampe UV du fait de l'émission de la substance luminescente. Le composé apparaît donc sous forme d'une tâche sombre sur la plaque à fond vert sous irradiation à 254 nm.

**56.** On peut utiliser un **révélateur chimique** (diode, permanganate de potassium...).