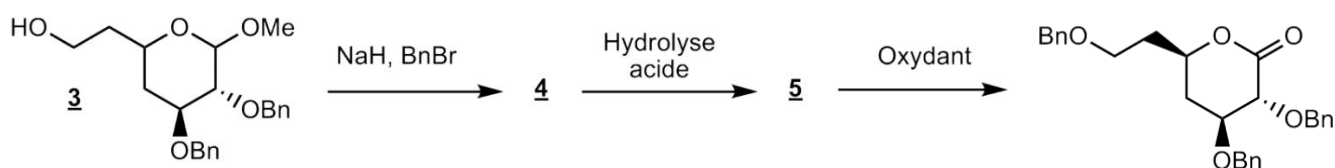




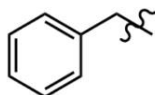
DM1 à rendre le 3 octobre 2019

1. Analyse d'une synthèse

Rendre compte de la synthèse suivante :



Bn- désigne le groupe benzyle PhCH_2 :



2. Association RLC en régime sinusoïdal ou transitoire

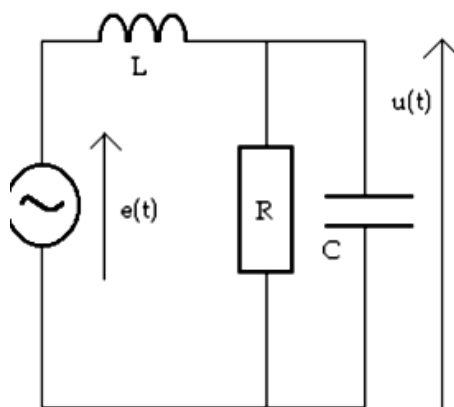


Figure 1

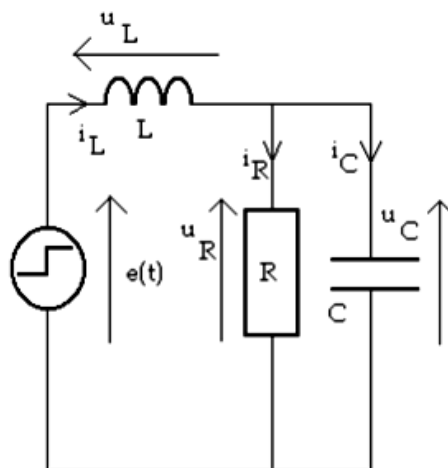


Figure 2

1. Un circuit électrique comprend un résistor de résistance R , une bobine d'inductance L et un condensateur de capacité C , toutes constantes. Expliquer pourquoi la tension aux bornes du condensateur et l'intensité du courant traversant la bobine sont des fonctions continues du temps.
2. Le circuit de la Figure 1 est alimenté par un générateur délivrant une tension sinusoïdale $e(t) = E \cdot \cos(\omega t)$. L'étude est menée en régime sinusoïdal forcé.
 - a. En utilisant des dipôles équivalents à haute et basse fréquence, prévoir les valeurs asymptotiques de l'amplitude de $u(t)$.
 - b. Etablir l'expression complexe reliant les tensions complexes \underline{e} et \underline{u} .
 - c. En déduire les caractéristiques réelles de $u(t)$: amplitude et déphasage par rapport à $e(t)$.

3. Ce même circuit est désormais alimenté par un générateur permettant de le soumettre à un échelon de tension :

$$e(t) = 0 \text{ pour } t < 0 \qquad e(t) = E \text{ pour } t > 0$$

Les notations adoptées sont précisées dans la figure 2.

A la date $t = 0^-$, toutes les grandeurs électriques sont nulles : $u_L = u_R = u_C = 0$ et $i_L = i_R = i_C = 0$.

- a. Montrer que la tension aux bornes du condensateur vérifie l'équation différentielle :

$$\frac{d^2 u_C}{dt^2} + \frac{1}{RC} \frac{du_C}{dt} + \frac{u_C}{LC} = \frac{e(t)}{LC}$$

On ne demande pas de résoudre complètement cette équation différentielle.

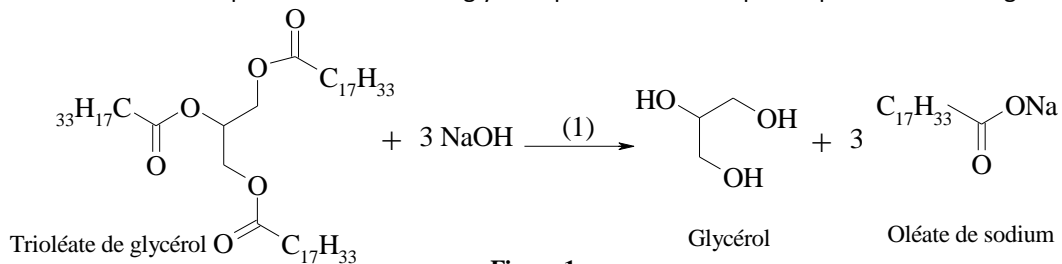
- b. Montrer que le type de régime dépend de la valeur de la résistance R , comparée à celle d'une résistance critique R_C dont on donnera l'expression. L'observation d'oscillations amorties a-t-elle lieu pour $R > R_C$ ou pour $R < R_C$? Interpréter physiquement.
- c. Donner en les justifiant les valeurs des six grandeurs électriques u_R, u_L, u_C, i_R, i_L et i_C à la date $t = 0^+$.
- d. Donner en les justifiant les valeurs des six grandeurs électriques u_R, u_L, u_C, i_R, i_L et i_C à la date $t \rightarrow \infty$.
- e. Déterminer l'expression littérale de $u_C(t)$ dans le cas d'un régime pseudo-périodique.
- f. Pour quelles valeurs limites de la résistance retrouve-t-on un comportement d'oscillateur harmonique ?

3. Exercice facultatif : Comment le mécanisme de la saponification a-t-il été déterminé ?

Les huiles végétales sont constituées de triglycérides, c'est-à-dire de triesters formés à partir du glycérol et d'acides gras. Elles sont utilisées depuis l'Antiquité pour la fabrication des savons par hydrolyse basique des groupes ester.

1.A – Étude d'un protocole expérimental de saponification

La synthèse de l'oléate de sodium à partir du trioléate de glycérol peut être décrite par l'équation donnée figure 1.



On se propose d'étudier le protocole expérimental décrit ci-après.

- Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre, introduire 10 g d'hydroxyde de sodium en pastilles, puis 30 mL d'eau. Agiter.
- Attendre que la température redescende à la température de la pièce, puis introduire 0,4 g de bromure de tétrabutylammonium (figure 2).
- Introduire enfin 40 g d'huile d'olive (assimilée à du trioléate de glycérol pur), puis chauffer à reflux sous agitation forte pendant 30 minutes.
- Laisser refroidir le milieu, puis verser le contenu du ballon dans un bécher contenant 100 mL de solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Le savon solide apparaît. Écraser les morceaux de savon. Filtrer sur Büchner.
- Introduire à nouveau le savon dans 100 mL de solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Agiter quelques minutes et filtrer sur Büchner. Rincer le solide avec de l'eau glacée. L'eau de rinçage doit avoir un pH voisin de 9.
- Le savon (oléate de sodium) est ensuite laissé dans une étuve à 60 °C jusqu'à ce que sa masse n'évolue plus. La masse finale de produit obtenu est de 24,1 g.

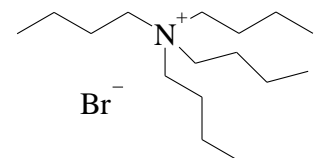


Figure 2 : Bromure de tétrabutylammonium

- 1) Faire un schéma annoté du montage utilisé dans cette synthèse et justifier son choix.
- 2) Le bromure de tétrabutylammonium est ajouté au mélange réactionnel comme catalyseur. Il s'agit d'un catalyseur à transfert de phase, c'est-à-dire servant à transférer une espèce chimique d'une phase à une autre. Proposer un mécanisme, sous forme de schémas, permettant de rendre compte de cette propriété dans le cas de la synthèse considérée.
- 3) Déterminer la valeur du rendement de cette synthèse. Proposer une interprétation à cette valeur.

I.B – Mécanisme de la réaction d'hydrolyse basique des esters

L'élucidation du mécanisme de l'hydrolyse basique des esters a occupé les scientifiques pendant la première moitié du XX^e siècle. Cinq mécanismes reproduits à la fin de l'énoncé, ont été envisagés pour cette réaction. Deux possibilités de rupture de liaison C–O y sont envisagées : soit au niveau du groupement acyle, voie notée (ac) ci-après, soit au niveau du groupement alkyle, voie notée (al).

L'objectif de cette partie est d'analyser les résultats expérimentaux qui ont permis à la communauté scientifique de choisir un mécanisme pour rendre compte de cette réaction.

Les résultats de quelques études expérimentales réalisées entre 1900 et 1950 sont rassemblés ci-après.

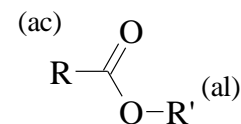


Figure 3

Doc 1 – Etude cinétique

La cinétique de la réaction d'hydrolyse basique des esters a un ordre global égal à 2 (ordres partiels 1 pour l'ester et 1 pour l'ion hydroxyde).

Doc 2 – Etude stéréochimique

La saponification de l'ester cyclique de la figure 4 fournit un stéréoisomère unique de configuration R.

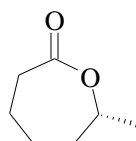


Figure 4

Doc 3 – Etude par marquage isotopique

L'hydrolyse basique de l'éthanoate de n-pentyle (éthanoate d'amylo) par une solution de soude concentrée à 70 °C est conduite soit avec de l'eau « normale », soit avec de l'eau enrichie en oxygène ¹⁸O. Le temps de réaction est identique dans les deux cas. Après purification des produits, leurs densités sont comparées.

Seule la densité de l'acide éthanoïque est augmentée dans le cas d'une utilisation d'eau enrichie en ¹⁸O, celle de l'alcool amylo restant inchangée. Pour information, l'oxygène possède deux isotopes stables dont les abondances naturelles sont de l'ordre de 0,20% pour ¹⁸O et 99,8% pour ¹⁶O.

Doc 4 – Etude d'Ingold

L'hydrolyse basique menée sur le composé de la figure 5 fournit un alcool unique.

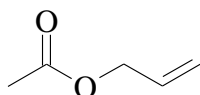


Figure 5

- a) Montrer que seuls deux mécanismes sont compatibles avec ces résultats expérimentaux.

Doc 5 – Etude de Bender

Bender a procédé à l'hydrolyse basique d'esters préalablement marqués par ¹⁸O au niveau de l'atome d'oxygène de la double liaison C=O.

L'hydrolyse est réalisée en présence d'un défaut d'eau de manière à ne convertir qu'une partie de l'ester.

L'ester restant à la date t est isolé. Sa composition isotopique est alors comparée à celle de l'ester initialement utilisé. Bender constate une forte diminution du rapport ¹⁸O/¹⁶O dans l'ester restant.

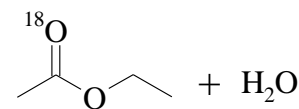


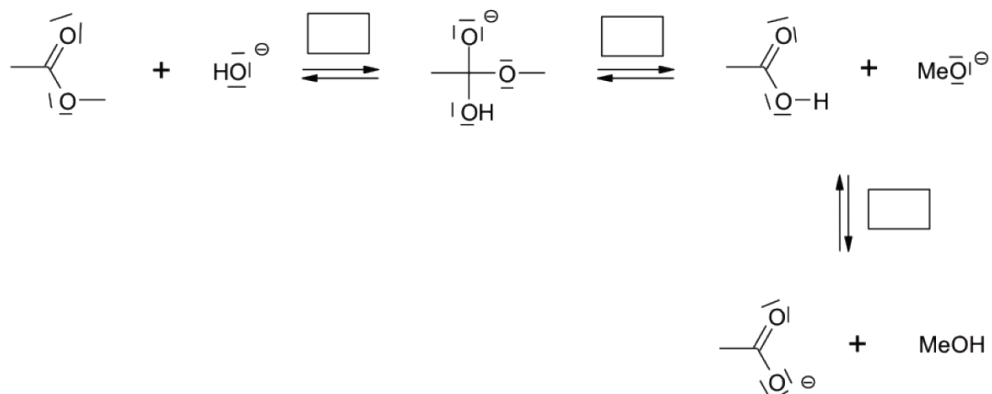
Figure 6

- b) Quel mécanisme est compatible avec ce résultat ?
c) Justifier le fait que le mécanisme retenu est bien compatible avec la diminution du rapport isotopique dans l'ester.

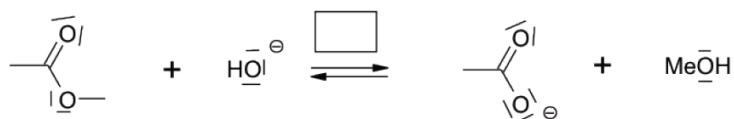
Mécanismes postulés pour l'hydrolyse basique de l'éthanoate de méthyle

Toutes les étapes de ces mécanismes ont été représentées.

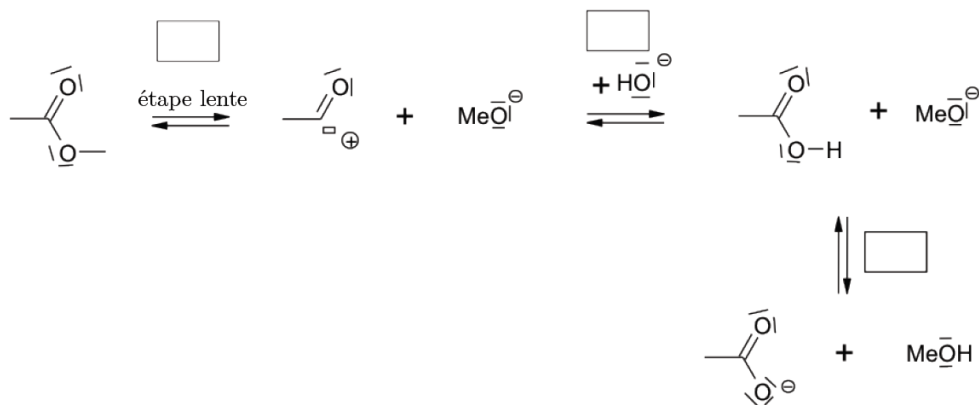
Mécanisme 1



Mécanisme 2



Mécanisme 3



Mécanisme 4



Mécanisme 5

