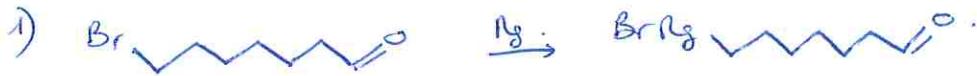
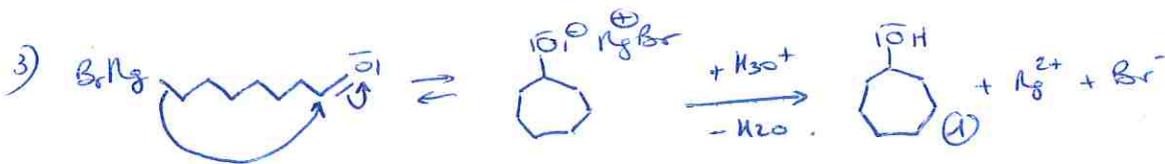


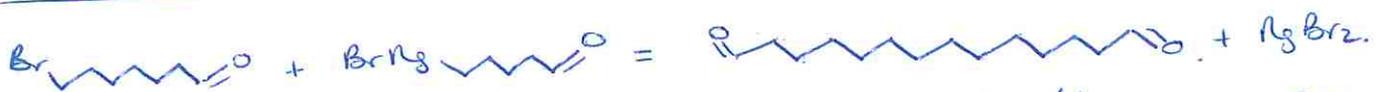
Partie A : Synthèse organique



2)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 =$  Base de Lewis = stabilise l'organomagnésien par formation d'un adduit de Lewis, et solvant inerte (aprotique et non électrophile)



4) L'addition au goutte à goutte par l'ampoule de coulée permet d'éviter la réaction de Wurtz qui détruit l'organomagnésien.



5) Le solvant doit être anhydre pour éviter la destruction de l'organomagnésien par réaction avec l'eau.



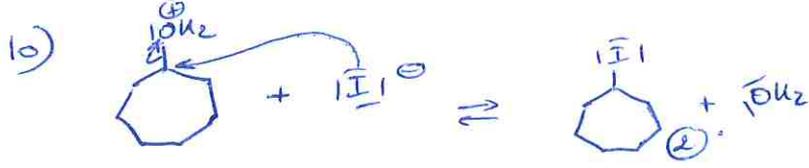
6) Dilution pour favoriser la réaction intramoléculaire car sinon on



7) La réaction est exothermique donc libère de la chaleur qui vaporise le solvant très volatil qui doit donc être liquéfié par le réfrigérant.

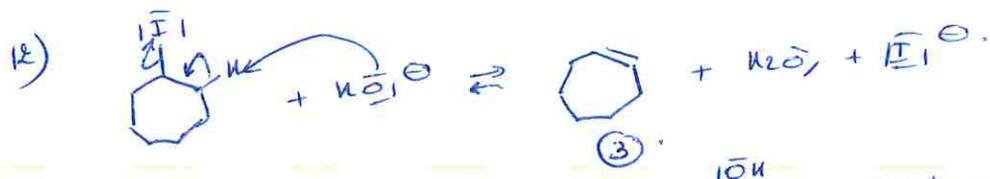
8) L'argon est un gaz inerte qui évite la présence des composants de l'air ( $\text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ ) qui réagiraient avec l'organomagnésien.

9) On peut réaliser une trappe pour bloquer chimiquement la réaction avec un bain de glace.



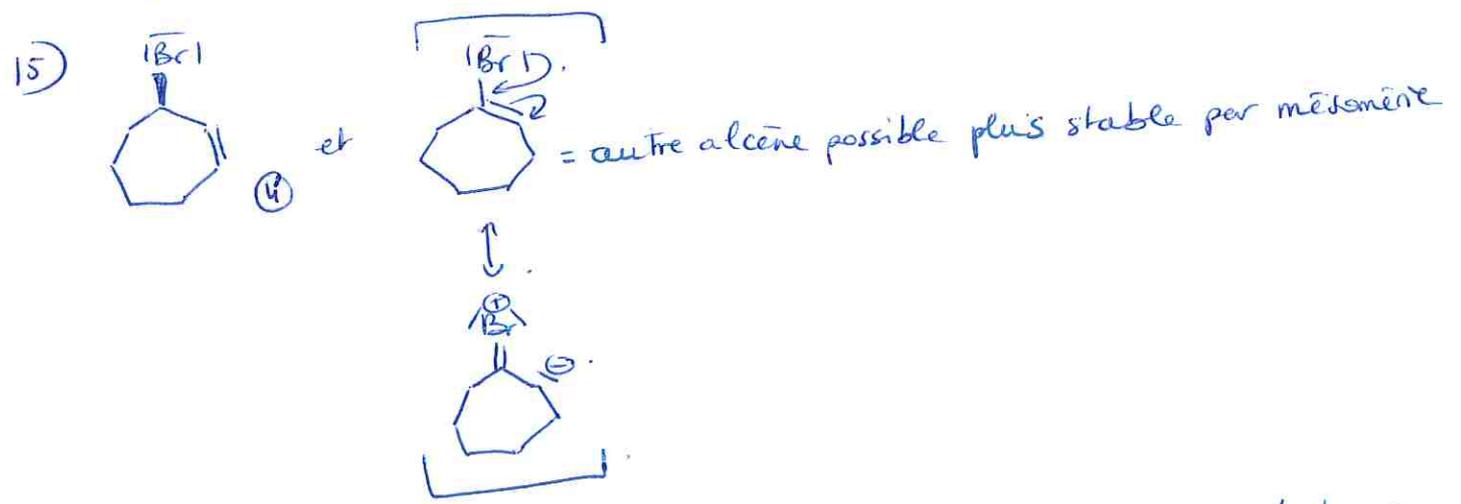
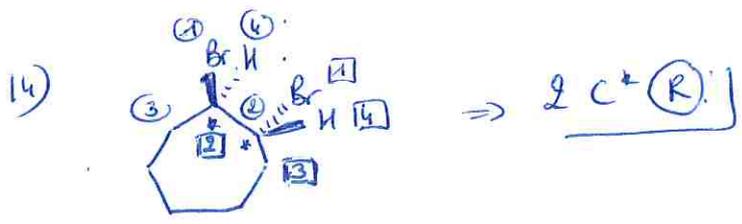
Pas de formation de  $C^+$  donc pas d'enjeu de sélectivité

11)  $I^-$  est un très bon nucléophile (chargé, très polarisable, pas encombré) donc favorise la vitesse d'une  $S_N2$ . Contrairement à une  $S_N1$  dont l'étape cinétiquement déterminante n'implique pas le nucléophile.

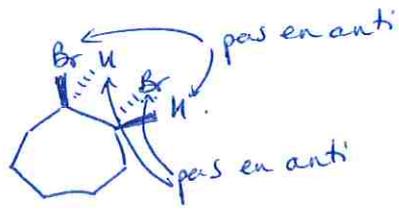


13) produit obtenu par  $S_N2$  = (Échange de  $I^-$  par  $HO^-$ )

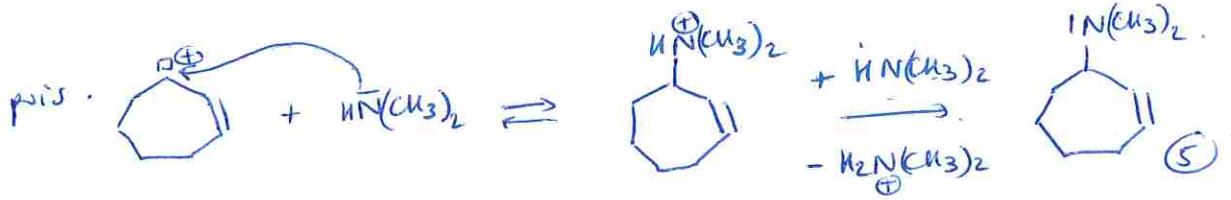
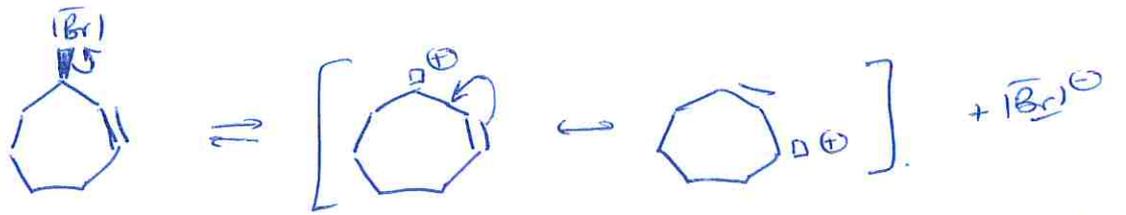
↳ minoritaire car l'élimination est favorisée à haute température.



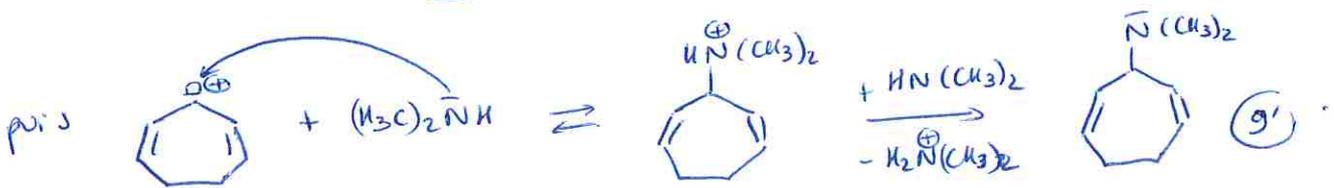
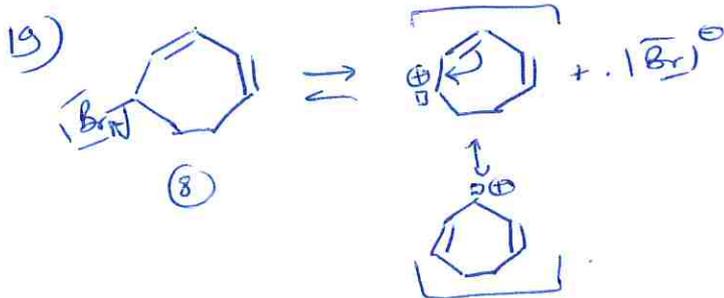
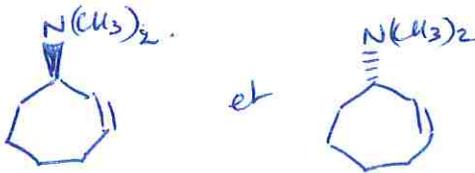
16) En fait on ne peut pas l'obtenir car l'hydrogène à éliminer n'est pas placé en anti du Br.



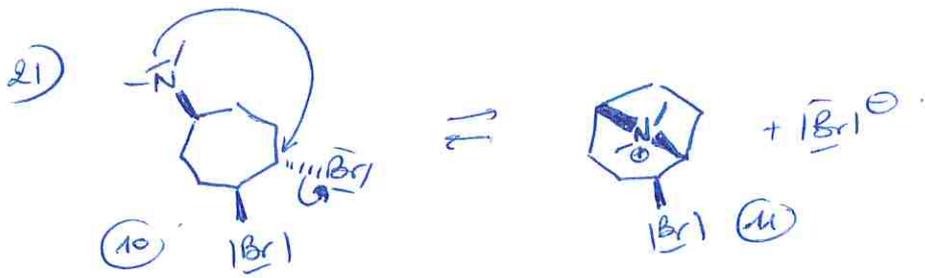
17) SN1 car le carbocation intermédiaire est stabilisé par mésométrie.



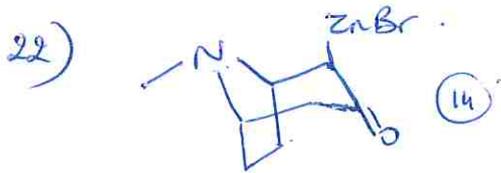
18) Attaque Equiprobable de part et d'autre du plan du carbocation.  
 → formation d'un mélange racémique = 50/50 des 2 énantiomères.



20) Les 2 régio isomères, sont des isomères de constitution qui ont des propriétés physiques différentes. = séparation possible par recristallisation ou par colonne chromatographique.

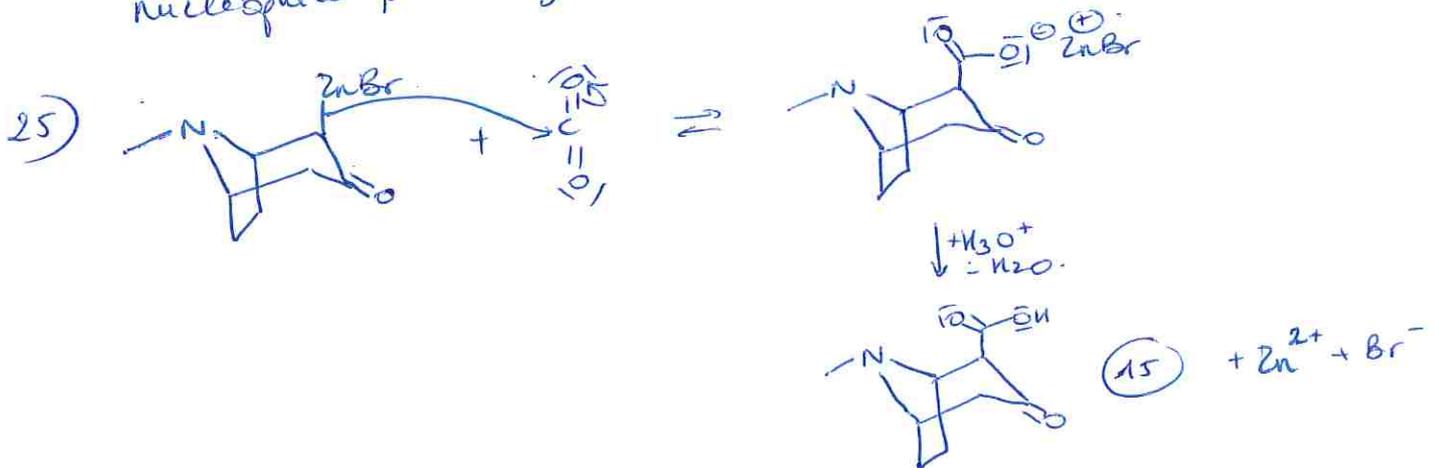


SN2. avec inversion de Walden = un seul Br en positionné en anti par rapport à  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .



23)  $\text{RZnBr}$  est moins nucléophile. donc la liaison C-Zn doit être moins polarisée que C-Rg  $\Leftrightarrow$  Zn est plus électro-négatif que Rg.

24) Le composé (13) contient une fonction cétone avec un carbone électrophile qui pourrait réagir avec l'organomagnésien plus nucléophile que l'organozincique.



# Partie B = Cinétique

1) C(=O)O acide méthanoïque = polaire protique comme l'eau = bonne solubilité.



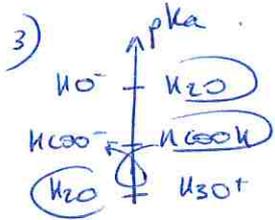
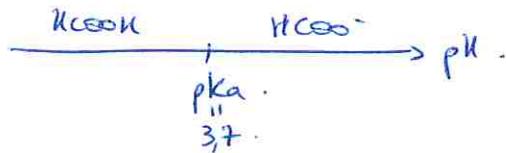
2<sup>e</sup> forme moins représentative car plus chargée.  
donc 2 Co de longueurs différentes mais intermédiaires entre C=O et C-O avec Co plus courte que C(O).

C = AX<sub>3</sub>E<sub>0</sub> = géométrie trigonale plane

O = AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub> = géométrie courbée

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{HCOOH}]_{eq}} \Rightarrow \text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{HCOO}^-]_{eq}}{[\text{HCOOH}]_{eq}} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCOO}^-]_{eq}}{[\text{HCOOH}]_{eq}}$$

si HCOOH prédomine  $\Rightarrow [\text{HCOOH}]_{eq} > [\text{HCOO}^-]_{eq} \Rightarrow \text{pH} < \text{p}K_a$ .



$$\text{RP} = \text{HCOOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{HCOO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \quad K = K_a = 10^{-3,7}$$

EI	C <sub>0</sub>	/	0	0
EF	C <sub>0</sub> - x	/	x	x

$$K = K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} \approx \frac{x^2}{C_0} \quad (\text{Hypothèse RP peu avancée}) \Rightarrow \text{pH} = -\log x = -\log \sqrt{K_a C_0}$$

$$\text{Vérif} = \text{pH} = 3,0 \geq \text{p}K_a - 1 = 2,7 \Rightarrow \text{HCOOH pas majoritaire}$$

↳ Hypothèse de RP peu avancée fautive.

(pas 10<sup>3</sup> supérieur à HCOO<sup>-</sup> en concentration)

$$\begin{array}{l} \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_0) \\ \text{pH} = \frac{1}{2} (3,7 - \log 5 \cdot 10^{-3}) \\ \text{pH} = 3,00 \end{array}$$

$$\text{L} \cdot K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} \Rightarrow x = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = -\log x = 3,05 \quad (\text{très faible différence par cette concentration})$$

$$\beta = \frac{x}{x_{\text{max}}} = \frac{x}{C_0} = \frac{9,0 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,18$$

$$\bar{\alpha} \left\{ \begin{array}{l} C_0' = \frac{C_0}{100} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \\ \Rightarrow x' = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \\ \Rightarrow \beta' = \frac{4,1 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-5}} = 0,82 \end{array} \right.$$

⇒ très forte dissociation de l'acide par dilution ⇒ l'acide faible adopte un comportement d'acide fort à forte dilution.

5) Une solution tampon serait utilisée pour maintenir le pH constant. Il s'agirait d'un mélange acide faible / base faible conjuguée en fortes concentrations par rapport à  $\text{AuCl}_4^-$  et  $\text{KSCN}$  et en proportions proches d'un mélange équimolaire pour obtenir un pouvoir tampon maximal.

6) Un blanc a été effectué avec la solution tampon afin de retirer sa potentielle participation à l'absorbance qui est alors réglée à zéro.

$$7) A = \epsilon_{\text{AuCl}_4^-} l [\text{AuCl}_4^-] + \epsilon_{\text{KSCN}} l [\text{KSCN}]$$

Loi de Beer-Lambert utilisable que si la solution est assez diluée car sinon trop peu de lumière pourrait être transmise au détecteur qui ne serait pas assez sensible ou des agrégats moléculaires pourraient se former et absorber différemment.

8) On choisit un extremum pour que l'incertitude  $u(A)$  soit minimale (car  $\Delta A$  minimisé par un  $\Delta A$  donné par l'appareil). Ici le maximum d'absorption n'est pas choisi car l'absorbance est au delà de 2 et on risque de ne pas pouvoir utiliser la loi de Beer-Lambert comme expliqué à la question précédente.

9) On choisit ici une cuve en quartz car on travaille dans le domaine des UV. Le plastique ou le verre absorbent les UV contrairement au quartz.

$$10) v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{AuCl}_4^-]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{KSCN}]}{dt}$$

$$\text{donc } \frac{dA}{dt} = \epsilon_{\text{AuCl}_4^-} l \frac{d[\text{AuCl}_4^-]}{dt} + \epsilon_{\text{KSCN}} l \frac{d[\text{KSCN}]}{dt}$$

$$= \epsilon_{\text{AuCl}_4^-} l \times (-2v) + \epsilon_{\text{KSCN}} l \times (-3v)$$

$$\Rightarrow v = \frac{-1}{l(2\epsilon_{\text{AuCl}_4^-} + 3\epsilon_{\text{KSCN}})} \times \frac{dA}{dt}$$

11) On remarque que  $[NCSO_3]_0 \gg [AuCl_4^-]_0$ .

donc  $[NCSO_3]_0 \approx [NCSO_3]_t \gg [AuCl_4^-]_t$ .

donc  $\epsilon_{AuCl_4^-} \gg \epsilon_{NCSO_3}$  sinon l'absorbance resterait constante comme  $[NCSO_3]$ .

$$\Rightarrow v = \frac{-1}{2l \epsilon_{AuCl_4^-}} \times \frac{dA}{dt}$$

12) Il faudrait créer une solution de  $AuCl_4^-$  par pesée et dissolution dans l'eau puis diluer plusieurs fois cette solution.

On mesurerait ensuite l'absorbance de ces solutions de concentrations connues  $c$  à 273 nm. Le tracé de  $A = f(c)$  donnerait une pente égale à  $l \times \epsilon_{AuCl_4^-}$  ( $l =$  largeur de la cuve), ce qui permettrait d'obtenir le coefficient d'absorption molaire désiré.

13) Sur un tracé de  $A = f(t)$ , il faudrait tracer la tangente à l'origine et multiplier la valeur de sa pente ( $\frac{dA}{dt}|_{t=0}$ ) par le facteur  $\frac{-1}{2\epsilon_{AuCl_4^-} l}$  pour obtenir  $v_0$ .

14)  $[NCSO_3]_0 \gg [AuCl_4^-]_0$ . donc  $[NCSO_3]_0 \approx [NCSO_3]_t$ .  
 $\Rightarrow v = k_{app} [AuCl_4^-]^p$  avec  $k_{app} = k [NCSO_3]^q$ .

15)  $v_0 = k_{app} [AuCl_4^-]_0^p$ .

$\hookrightarrow \ln v_0 = \ln k_{app} + p \ln [AuCl_4^-]_0 \Rightarrow$  tracer  $\ln v_0$  en fonction de  $\ln [AuCl_4^-]_0$ .

$\hookrightarrow$  régression linéaire avec bon alignement des points et  $r^2 > 0,99$ .

$\hookrightarrow$  pente =  $p = 1$

16) Hypothèse d'ordre 1  $\Rightarrow v = k_{app} [AuCl_4^-] = \frac{-1}{2} \frac{d[AuCl_4^-]}{dt}$ .

$\Rightarrow$  par intégration  $\ln [AuCl_4^-] = \ln [AuCl_4^-]_0 - 2k_{app} t$ .

$\hookrightarrow$  tracer  $\ln [AuCl_4^-]$  en fonction de  $t$   $\Rightarrow$  régression linéaire qui valide l'ordre 1 si les points sont bien alignés avec  $r^2 > 0,99$ .

17) La méthode différentielle ne nécessite pas d'hypothèse d'ordre mais utilise des valeurs approchées de  $v_0$  et donne donc un résultat moins précis que la méthode intégrale qui utilise les résultats expérimentaux sans transformation.

18) Le temps de demi-réaction correspond au temps de condensation de la moitié des réactif limitant (ici  $AvClu^-$ ).

$$\Rightarrow \frac{[AvClu^-]_0}{2} = [AvClu^-]_0 \exp(-2k_{app} t_{1/2})$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -2k_{app} t_{1/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k_{app}}$$

19) série B = même condition de dégénérescence de l'ordre.

donc  $v_0 = k_{app} [AvClu^-]_0$  et  $k_{app} = k [K_1][K_2]_0^q$

$$\Rightarrow \ln k_{app} = \ln k + q \ln [K_1][K_2]_0$$

la régression linéaire pour le tracé de  $\ln k_{app}$  en fonction de  $\ln [K_1][K_2]_0$  donne une pente =  $0,50 = q$  et une ordonnée à l'origine =  $\ln k = 2,26$ .

$$\Rightarrow \text{ordre global initial} = p + q = 1,5$$

$$\Rightarrow k = \exp(2,26) = 9,39 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ min}^{-1}$$

20)  $k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$  loi d'Arrhénius.

$$\Rightarrow k_{app} = A [K_1][K_2]_0^{1/2} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow \ln k_{app} = \ln\left(A [K_1][K_2]_0^{1/2}\right) - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow \text{tracer } \ln k_{app} \text{ en fonction de } \frac{1}{T}$$

$\Rightarrow$  régression linéaire avec points bien alignés et  $r^2 > 0,99$

$$\hookrightarrow \text{pente} = \frac{-E_a}{R} = -4,52 \cdot 10^3 = \frac{-E_a}{8,314} \Rightarrow E_a = 3,76 \cdot 10^4 \text{ J.mol}^{-1} \quad (8)$$

$$\hookrightarrow \text{ordonnée à l'origine} = \ln A [K_1][K_2]_0^{1/2} = 12,0 \Rightarrow A = \frac{\exp(12)}{(1,5 \cdot 10^{-3})^{1/2}} = 4,20 \cdot 10^6 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ min}^{-1}$$