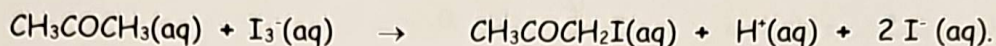


# Séance de révisions 8 avril 2026

## CINETIQUE

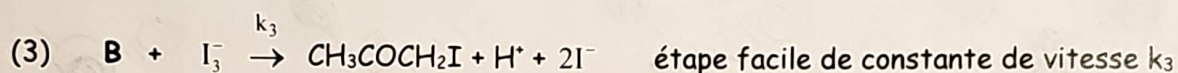
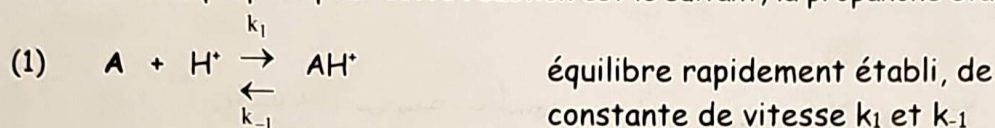
On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'iodation de la propanone, menée en solution aqueuse en présence d'acide sulfurique et d'équation suivante :



La loi expérimentale de vitesse de cette réaction est de la forme :

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+]$$

Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant, la propanone étant notée A :



1) L'équilibre (1) étant rapidement établi, écrire la relation entre les concentrations des espèces chimiques intervenant dans cet équilibre et les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$ .

2) Etablir la loi de vitesse sachant que l'étape (2) est lente. Est-elle en accord avec la loi de vitesse fournie ?

Equilibre rapidement établi:

$$1) \Rightarrow v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1 [\text{A}][\text{H}^+] = k_{-1} [\text{AH}^+]$$

$$2) \text{ RECO} : v = v_2 = k_2 [\text{AH}^+]$$

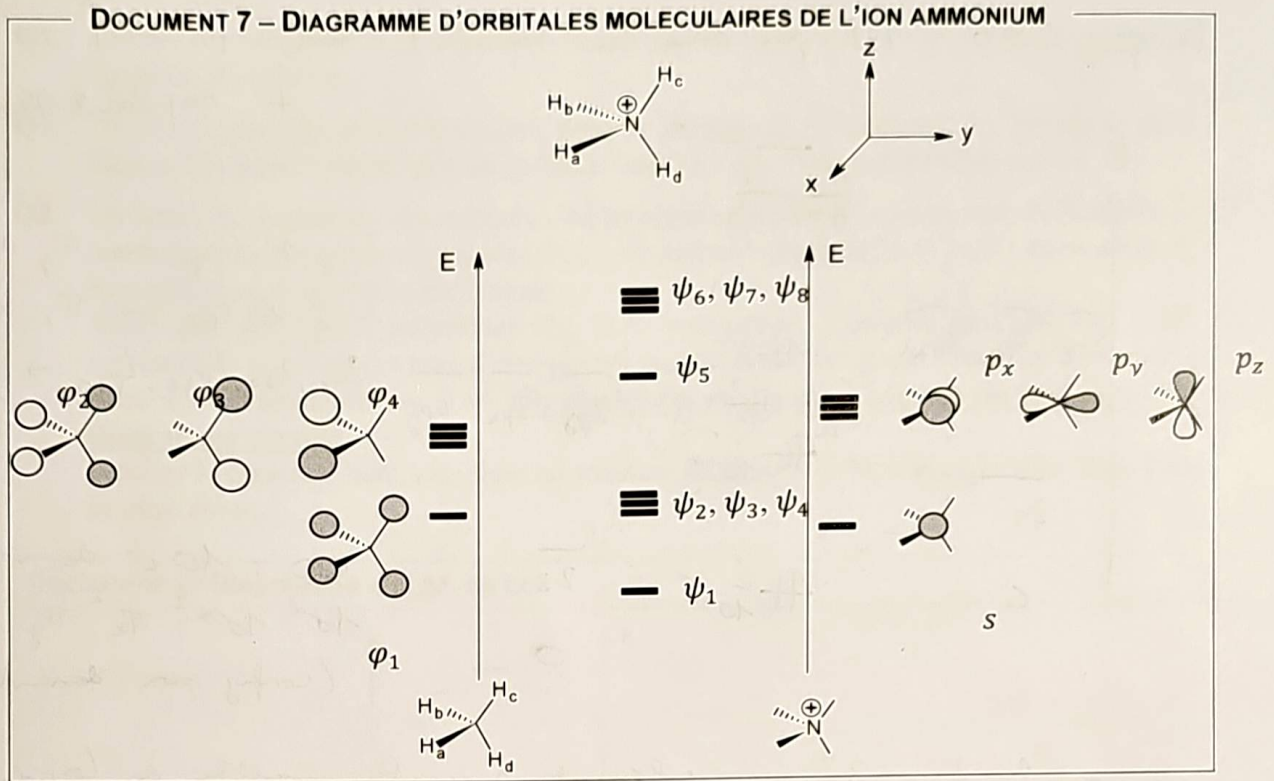
$$\text{or } [\text{AH}^+] = \frac{k_1 [\text{A}][\text{H}^+]}{k_{-1}} \quad (\text{cf } \textcircled{1})$$

$$\text{donc } v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{A}][\text{H}^+]$$

cohérent avec  
la formule fournie

# METHODE DES FRAGMENTS

L'ion ammonium  $NH_4^{\oplus}$  est l'acide conjugué de l'ammoniac. On cherche à construire son diagramme d'orbitales moléculaires en le décomposant en deux fragments : le premier est constitué des quatre atomes d'hydrogène situés chacun à un sommet d'un tétraèdre régulier ; le second est l'atome d'azote central (numéros atomiques  $Z = 1$  pour l'hydrogène et  $Z = 7$  pour l'azote).



- 1.** Reproduire le tableau suivant et analyser les propriétés de symétrie des huit orbitales de fragment par rapport aux deux plans de symétrie  $xy$  et  $yz$ . On notera  $S$  une orbitale symétrique par rapport au plan de symétrie,  $A$  une orbitale antisymétrique.

Orbitale	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$s$	$p_x$	$p_y$	$p_z$
$xy$	$S$	$S$	$A$	$S$	$S$	$S$	$S$	$A$
$yz$	$S$	$S$	$S$	$A$	$S$	$A$	$S$	$S$

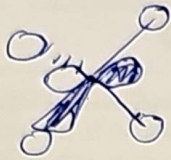
- 2.** Indiquer – en justifiant la réponse – si les orbitales  $\varphi_1$  et  $p_y$  peuvent interagir. Même question pour les orbitales  $\varphi_2$  et  $s$ .
- 3.** Dédire des questions **B1.** et **B2.** que la construction du diagramme d'orbitales moléculaires se résume à un problème de quatre interactions à deux orbitales de fragment. Pour chacune de ces interactions, préciser les orbitales de fragment en interaction.
- 4.** Représenter les orbitales  $\Psi_1$  à  $\Psi_4$ . Indiquer leur caractère liant, non liant ou antiliant.
- 5.** Préciser quelles sont les orbitales peuplées parmi les orbitales  $\Psi_1$  à  $\Psi_8$ . Montrer que ce résultat est en accord avec la présence des quatre liaisons simples  $N - H$  qui apparaissent dans le schéma de Lewis de l'ion ammonium.

1) Pour interagir, 2 orbitales doivent avoir une énergie proche et un recouvrement  $S$  non nul (pour cela, elles doivent avoir les mêmes symétries).

Donc, sur le critère de la symétrie, on peut envisager d'associer

$\varphi_1$ et $s$	$\varphi_3$ et $p_z$
$\varphi_2$ et $s$	$\varphi_4$ et $p_x$

2)



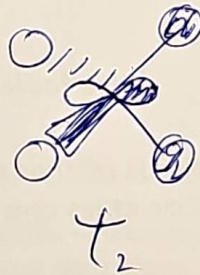
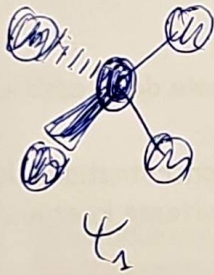
en réalité  $S=0$  entre  $\psi_1$  et  $p_y \Rightarrow$  pas d'interaction



idem ici  $S=0$  entre  $\psi_2$  et  $p_x \Rightarrow$  pas d'interaction

- 3) 4 interactions :
- $\psi_1$  et  $p$
  - $\psi_2$  et  $p_y$
  - $\psi_3$  et  $p_z$
  - $\psi_4$  et  $p_x$

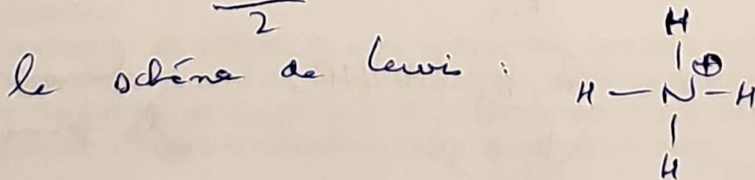
4)  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  et  $\psi_4$  sont les combinaisons liées des 4 interactions précédentes :

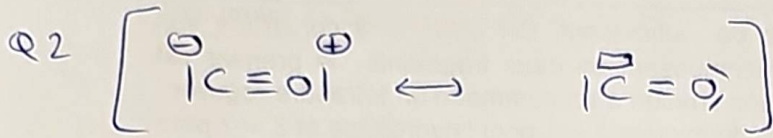
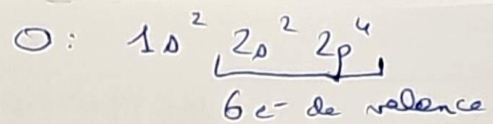
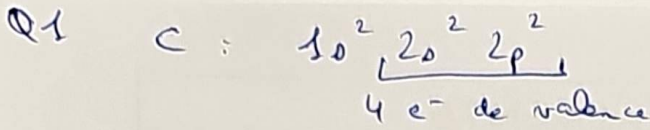


5) Configuration de  $\text{NH}_4^+$  :  $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2 \psi_4^2$   
 $8e^-$  à placer

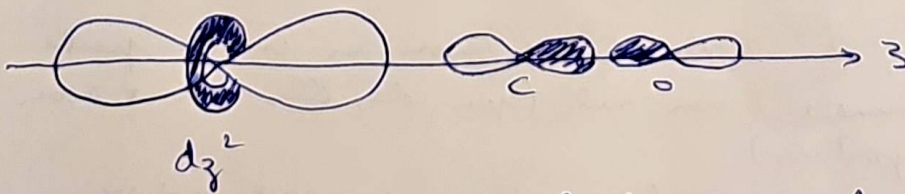
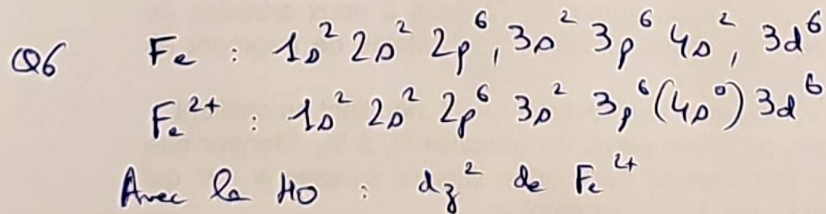
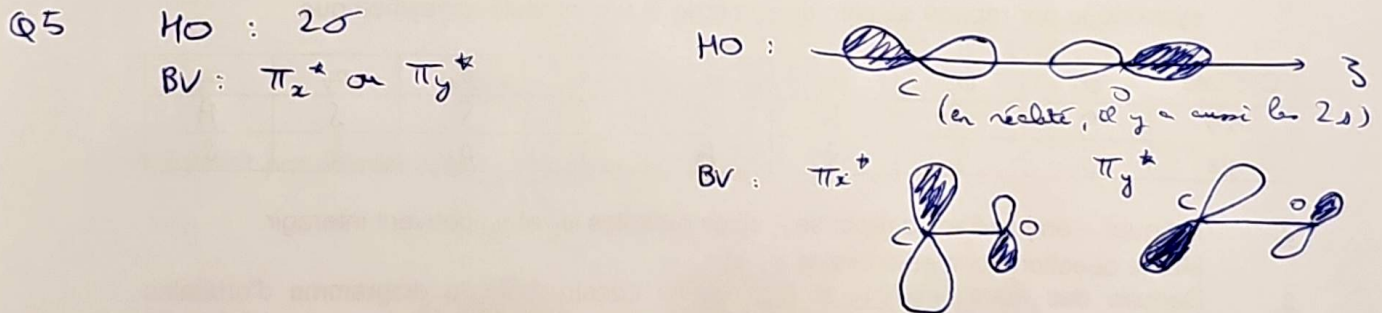
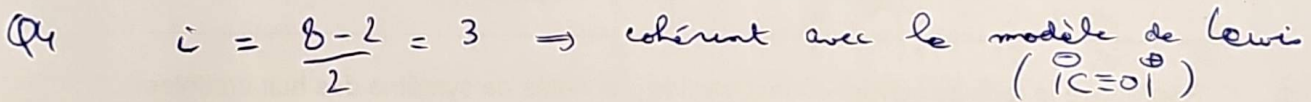
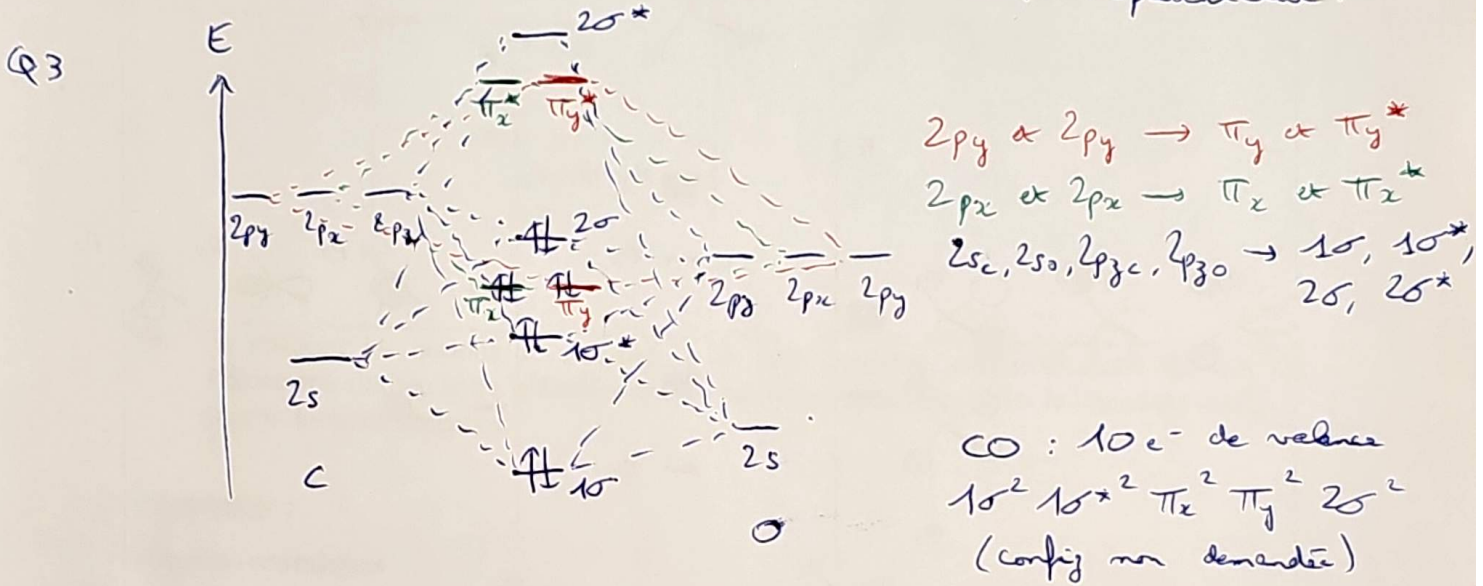
$\Rightarrow$  seules  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$  sont peuplées.

$i = \frac{8-0}{2} = 4$  donc en accord avec



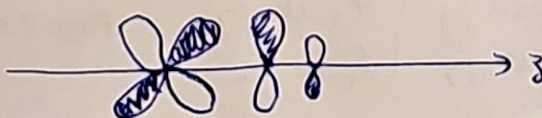


113 pm, c'est proche de la longueur d'une liaison triple C≡O (112 pm dans les données) ⇒  $\overset{\ominus}{|C \equiv O|} \overset{\oplus}{|}$   
+ représentative.

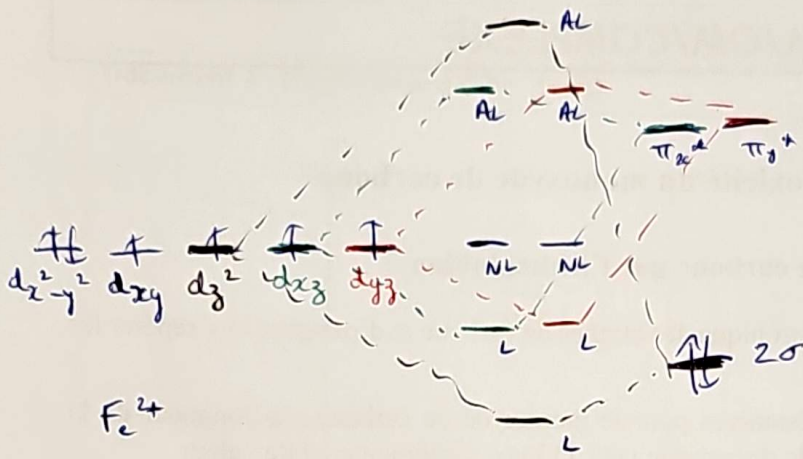


Avec la BV π<sub>x</sub><sup>\*</sup> : c'est la dxz

Avec la π<sub>y</sub><sup>\*</sup> : c'est la dyz



Q7



$$2\sigma \text{ avec } dz^2 \rightarrow 1 \text{ OM L} + 1 \text{ OM AL}$$

$$\pi_z^* \text{ et } dxz \rightarrow 1 \text{ OM L} + 1 \text{ OM AL}$$

$$\pi_y^* \text{ et } dyz \rightarrow 1 \text{ OM L} + 1 \text{ OM AL}$$

$$dz^2-y^2 \text{ et } dxy \Rightarrow 2 \text{ OA non liantes}$$

Q8

Avec la HO de CO : don d' $e^-$  de CO vers le métal  
 $\Rightarrow$  donation et CO est  $\sigma$ -donneur.

Avec la BV de CO : don d' $e^-$  du métal vers CO  
 $\Rightarrow$  rétrodonation et CO est  $\pi$ -accepteur.

- 1) A : vapeur  
 B : L + V  
 C : L (1 seule phase)  
 D : L + V

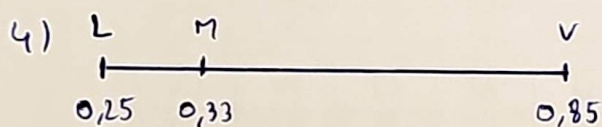
Courbe DBA : courbe de rosée

Courbe DBC : courbe d'ébullition

E : homogénéité. Particularité : changement d'état à T constante et compo de la phase vapeur identique à compo de la phase gaz.

2) A 25°C, on lit la compo de la phase liquide sur la courbe d'ébullition  $w_{HCl, l} = 0,37$  soit 37%.

3)  $T_{\text{ébullition}} \approx 40^\circ\text{C}$



On utilise la TMC avec des masses (diag avec fraction massique)

$$\frac{m_{\text{liquide}}}{m_{\text{totale}}} = \frac{MV}{LV} = \frac{(0,85 - 0,33)}{(0,85 - 0,25)}$$

$$\Leftrightarrow m_{\text{liquide}} = 0,87 \text{ kg}$$

$$\text{On en déduit } m_{\text{vapeur}} = m_{\text{totale}} - m_{\text{liquide}} = 0,13 \text{ kg}$$

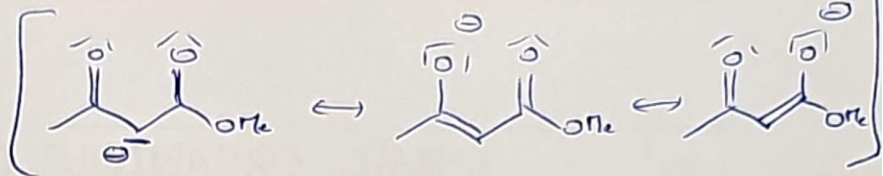
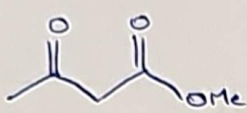
Dans la phase vapeur, il y a 85% d'HCl

$$\text{donc } m_{\text{HCl, vapeur}} = 0,85 \times 0,13 = 0,11 \text{ kg}$$

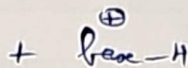
Dans la phase liquide, il y a 25% d'HCl.

$$m_{\text{HCl, liquide}} = 0,25 \times 0,87 = 0,22 \text{ kg.}$$

Q1



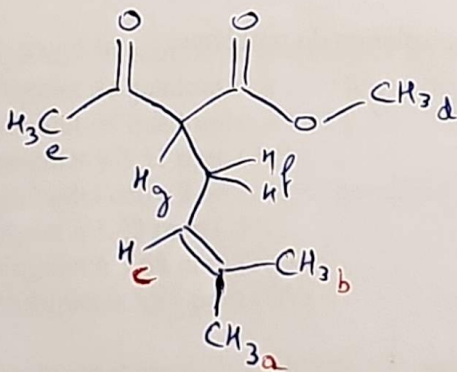
↑  
ici on a 2H  
qui sont 2 fois  
en α de C=O  
⇒ pKa ≈ 10.



Q2

δ (ppm)	intégration	multiplicité	attribution
1,70	3H	dq	3H <sub>a</sub> couplés à 1H <sub>c</sub> et 3H <sub>b</sub>
1,82	3H	dq	3H <sub>b</sub> couplés à 1H <sub>c</sub> et 3H <sub>a</sub>
2,31	3H	s	3H <sub>e</sub> non couplés
2,46-2,71	2H	m	2H <sub>f</sub> couplés à 1H <sub>c</sub> et 1H <sub>g</sub>
3,22	1H	t	1H <sub>g</sub> couplé à 2H <sub>f</sub>
3,68	3H	s	3H <sub>d</sub> non couplés (δ + élaxe car "o")
5,20	1H	m	H <sub>c</sub> couplé à 3H <sub>a</sub> , 3H <sub>b</sub> et 2H <sub>f</sub>

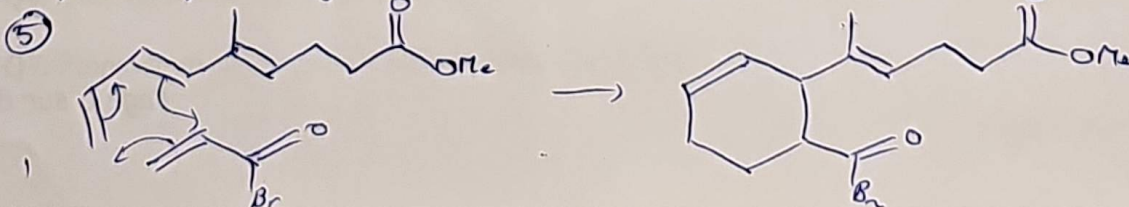
Structure de ② :



Q3 Dans ⑤, on a créé une liaison C=C, qui peut être de config (Z) ou (E) ⇒ 2 possibilités.

Q4 Réponse attendue: Dico. Alder.

Je pense qu'il y a une erreur d'énoncé :



Q5  $\text{NaBH}_4$  est un réducteur qui sert à réduire l'aldéhyde en alcool.

$\text{LiAlH}_4$  peut aussi réaliser cette réaction mais il aurait détruit l'ester  $\Rightarrow$  pas utilisable.

Q6 On a protégé momentanément la fonction alcool.

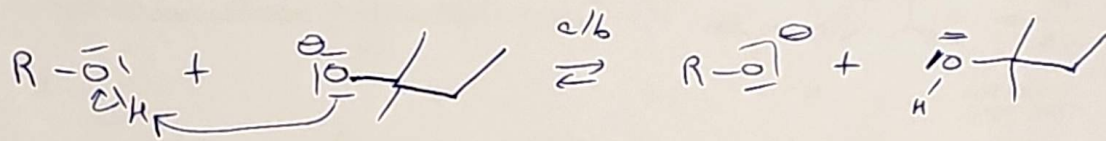
Q7 On propose un peroxyacide, par exemple le mCPBA.

Q8 syn: 2 groupes ajoutés sur la même face de l'alcène

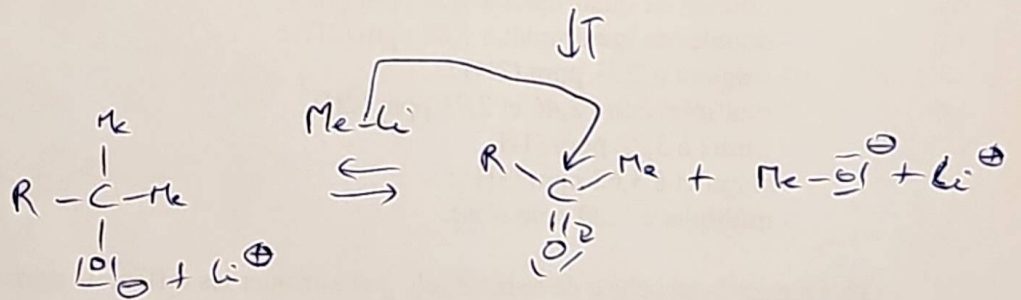
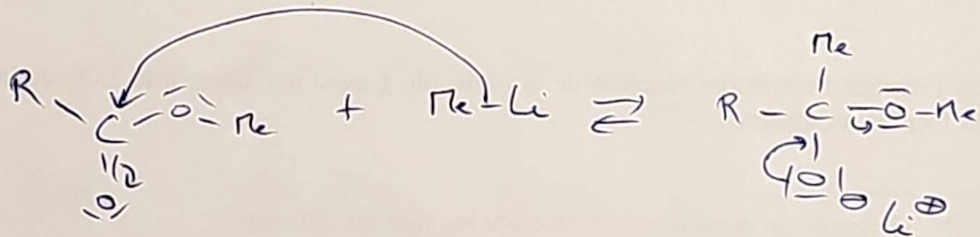
(di): 2 group.

hydroxylation: OH ajouté.

Q9 C'est une synthèse de Williamson.

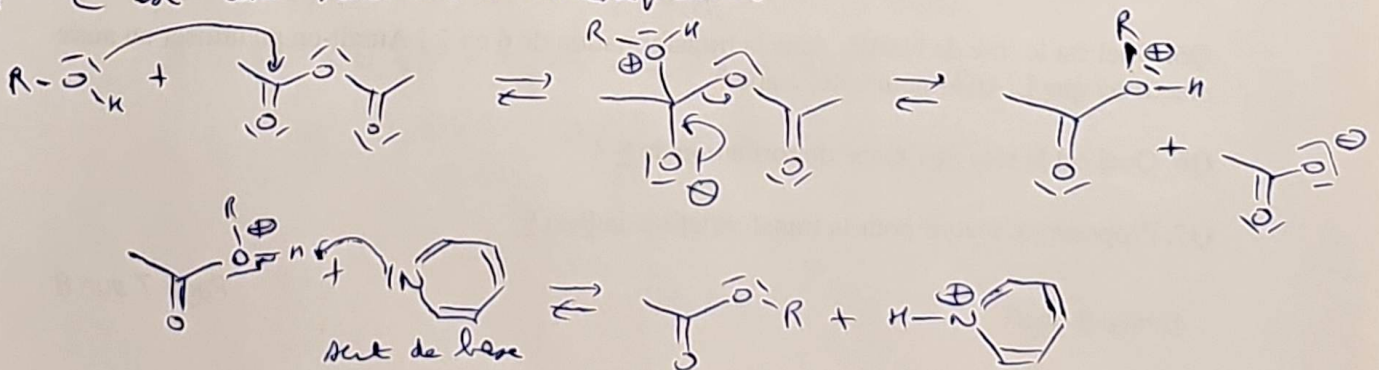


Q10



Il manque l'hydrolyse acide dans les conditions proposées.

Q11 C'est une réaction d'estérification



Q8. La réaction de transformation de 10 en 11 est une *syn*-dihydroxylation. Au vu de la structure de 11, que signifie ce terme ?

Q9. Proposer un mécanisme pour la transformation de 11 en 12. Quel est le nom de cette réaction ?

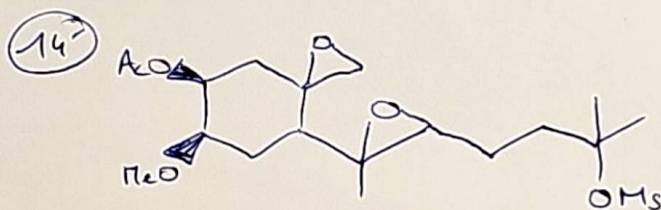
Q10. Par analogie de la réactivité d'un organolithien (MeLi) avec celle d'un organomagnésien, proposer un mécanisme pour la transformation de 12 en 13.

Q11. Proposer un mécanisme pour la transformation de 13 en 14. Nommer la réaction. Quel est le rôle de la pyridine ?

Q12. Donner la structure de la molécule 14' issue de la réaction de 14 avec le chlorure de méthanesulfonyle (MsCl). Au vu de la structure de 15, quel est le rôle de cette étape ? Quel autre produit 15' aurait-on pu obtenir ? On précise que TBABr joue ici le rôle de base, que l'on notera B<sub>1</sub>.

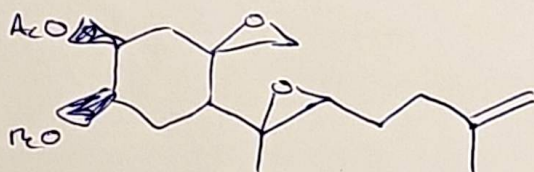
Q13. Calculer le rendement global de la synthèse.

Q12



Rôle de cette étape : former un bon groupe partant

Autre produit (15) :



Q13

Le rendement global et le produit des rendements des différentes étapes :

$$\begin{aligned}
 &0,23 \times 0,84 \times 0,60 \times 0,98 \times 0,30 \times 0,60 \times 0,99 \\
 &\times 0,81 \times 0,47 \times 0,75 \times 0,95 \times 0,75 \\
 &= 0,022 \text{ soit } 2,2\% !!
 \end{aligned}$$