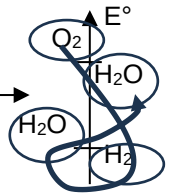
Pb 1 : E3A PC 2020

1. La demi-équation associée au couple H^+/H_2 est : $(1)\ H_2(g) = 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$

La demi-équation associée au couple O_2/H_2O est : $(2)\ 2\,H_2O\ (\ell) = O_2\ (g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$

2. L'équation de réaction associée au fonctionnement de la pile à combustible est :

$$(Bilan\ pile)\ \ 2\,H_2\ (g) + O_2(g) = 2\,H_2O\ (\ell)$$ réaction spontanée



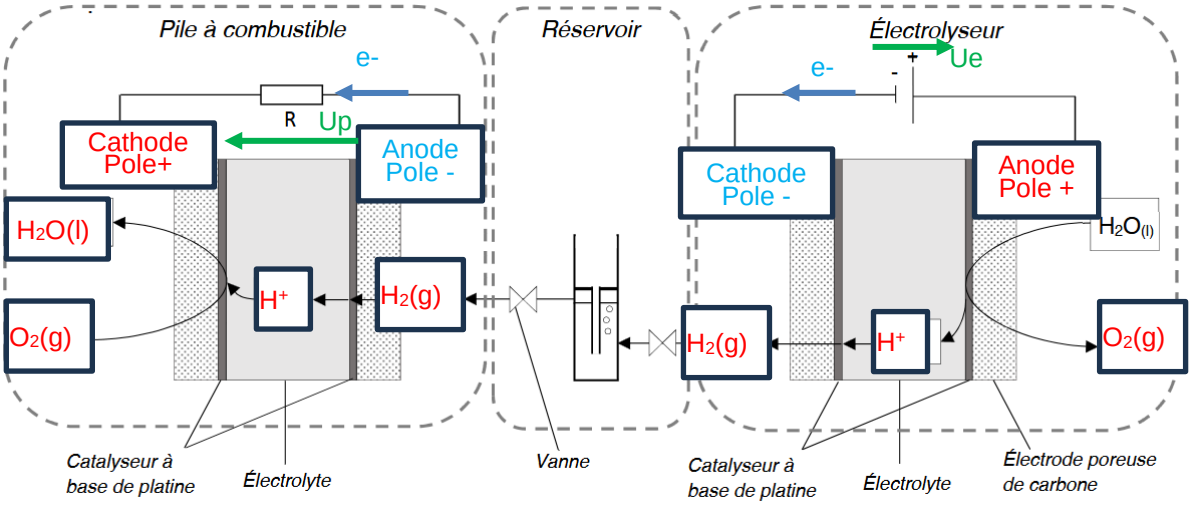
Le fonctionnement de l'électrolyseur correspond à la réaction inverse :

$$(Bilan\ electrolyseur)\ \ 2\,H_2O\ (\ell) = 2\,H_2\ (g) + O_2(g)$$

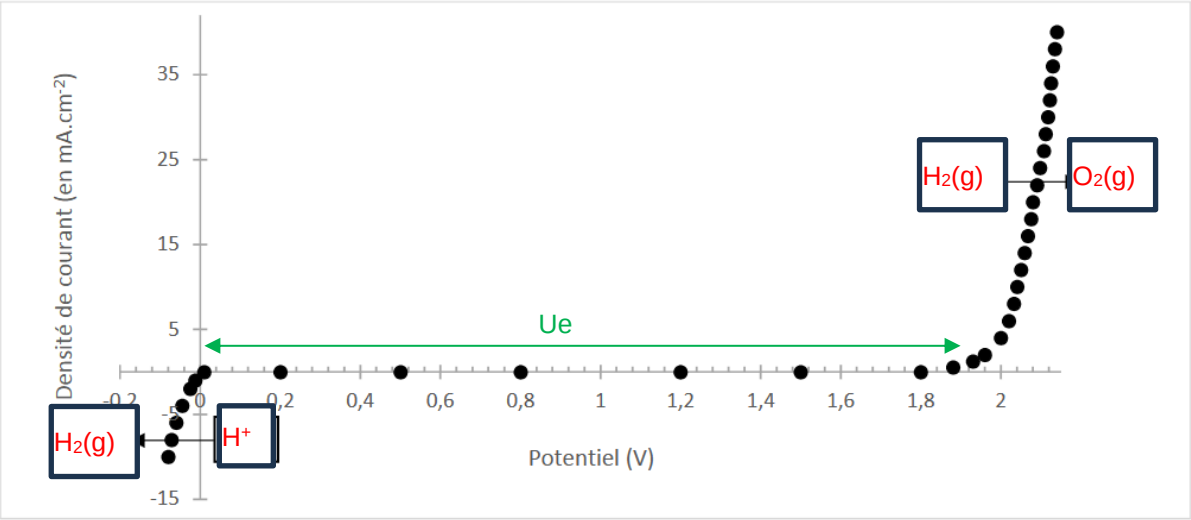
Dans la pile, le dihydrogène **H_2 est oxydé**, l'électrode correspondante est donc l'anode et le dihydrogène joue le rôle de **combustible**.

Dans la pile, le dioxygène **O_2 est réduit**, l'électrode associée est donc la cathode et le dioxygène jour le rôle de **comburant**.

3.



4.



L'espère électroactive étant le solvant (H_2O pour la branche d'oxydation et H^+ pour la branche de réduction), il n'y a pas de palier de **diffusion** observé car le transfert de matière ne devient jamais limitant, le réactif étant le **solvant et un ion issu du solvant**.

5. $(Bilan\ electrolyseur)$ $\quad \mathbf{2\,H_2O\ (\ell) \overset{Ke}{\rightarrow} 2\,H_2\ (g) + O_2(g)}$ $\quad$ -RTlnKe

$$2\,H_2O\ (\ell) \overset{ox}{\rightarrow} O_2\ (g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \qquad -4FE°(O_2/H_2O)$$

$$2\,H^+(aq) \overset{red}{\longrightarrow} 2\,e^- = H_2(g) \qquad +4FE°(H^+/H_2)$$

$$-RT\ln K_e = 4F(E°(O_2/\,H_2O) - E°(H^+/H_2))$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{K_e = 10^{\frac{-4FE°(O_2/\,H_2O)}{0.06}} = 10^{-82}}$$

Rmq : si vous avez écrit la réaction $H_2O\ (\ell) \overset{Ke}{\rightarrow} H_2\ (g) + \frac{1}{2}\,O_2(g)$, alors Ke=$10^{-41}$

La constante d'équilibre K_e est inférieure à 1, donc la réaction est thermodynamiquement défavorable aux produits. Il faut donc imposer une tension entre les électrodes **pour forcer** à la réaction d'avoir lieu.

6. Par lecture graphique, on trouve $\boldsymbol{U_e \approx 1.9\,V}$, c'est la tension minimale pour voir la réaction d'électrolyse commencer.

7. On utilise la formule de Nernst : $E_{éq}(H^+/H_2) = E°(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2}\log\frac{\frac{[H^+]}{C°}}{\frac{P_{H_2}}{P°}} = 0\,V$

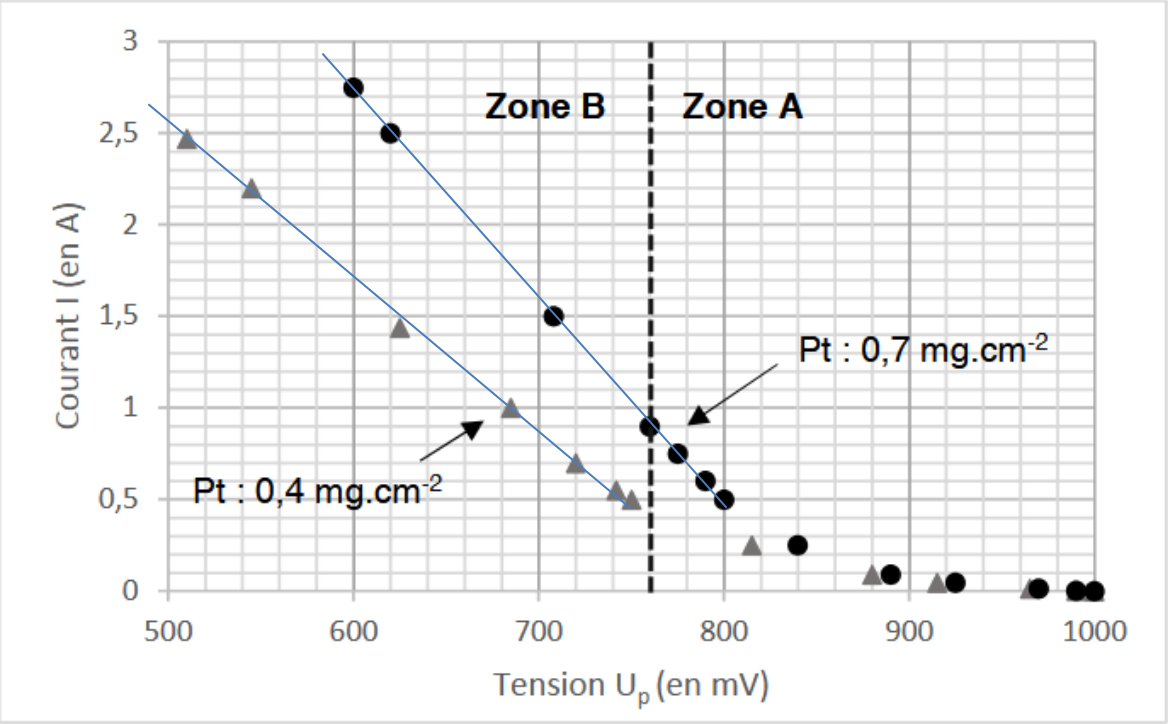
car $[H^+] = 1\,mol \cdot L^{-1}$ et $P_{H_2} = 1,0\,bar$

8. Par lecture graphique sur le document 3, on trouve que les surtensions cathodiques suivantes :

$$\eta°_{C,Pt} = 0\,V\,;\eta_{C,Cu} = -0,38\,V\,;\eta_{C,C} = -0,44\,V$$

Pour la **cathode**, il vaut mieux choisir du **platine**, qui présente un surpotentiel nul.
Pour l'anode, on voit (sur le document 3) que surpotentiel anodique de seuil est plus faible sur le titane iridié que sur le platine. Il vaut mieux choisir une **électrode de titane iridié pour l'anode**.

9. D'après le modèle de Thévenin **$U_p = U_i - rI$** $\Leftrightarrow \boldsymbol{I = \frac{U_i}{R} - \frac{1}{R}U_p}$ La pile étudiée suit le modèle de Thévenin si I = f(Up) est une droite décroissante d'oo U_i/R et de pente 1/R, cad dans la **zone B** du diagramme. On détermine graphiquement les résistances des deux systèmes.
Car R=-1/pente



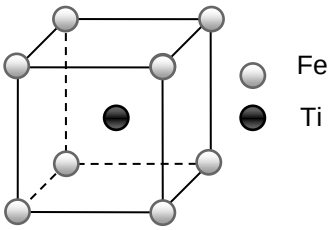
Pour le dispositif (Pt : 0,4 mg.cm^{-2}), on a : $R = -\frac{(500-740)}{(2,55-0,5)} = 1.2\,10^2\,\Omega$

Pour le dispositif (Pt : 0,7 mg.cm^{-2}), on a : $R = -\frac{(600-800)}{(2.75-0.50)} = 89\,\Omega$

C'est le dispositif (Pt : 0,4 mg.cm^{-2}) qui a la résistance la plus faible et qui sera donc le plus intéressant énergétiquement à utiliser.

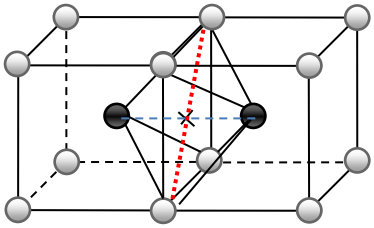
Mines-Ponts PSI/MP 2022

10.



11. Les atomes de fer et de titane sont en contact selon la **½ grande diagonale** du cube, donc :
$R(\text{Fe}) + R(\text{Ti}) = \frac{a\sqrt{3}}{2} \Leftrightarrow a = \frac{2(R(\text{Fe})+R(\text{Ti}))}{\sqrt{3}}$. AN : $\boldsymbol{a = \frac{2\times(125+145)}{\sqrt{3}} = 312}$ **pm**

12. On a représenté ci-contre un site octaédrique de type B. Les arêtes de l'octaèdre n'ont pas toutes la même longueur (4 arêtes de longueur *a*, 8 arêtes de longueur $\frac{a\sqrt{3}}{2}$: **ce n'est pas un octaèdre régulier**.



Calculons le rayon maximal d'un atome pouvant s'insérer dans le site sans déformation.
Au maximum, $2r_O + 2R(\text{Ti}) = a$ (distance en tirets bleus) $\Rightarrow r_O = \frac{a-2R(\text{Ti})}{2} = 11pm$
ou $2r_O{}' + 2R(\text{Fe}) = a\sqrt{2}$ (distance en pointillés rouge) $\Rightarrow r_O{}' = \frac{a\sqrt{2}-2R(\text{Ti})}{2} = 96pm$
Alors ro < ro' : la première condition est la plus restrictive, donc $\boldsymbol{r_O} = \mathbf{11}$ **pm** < *R*(H). **Les sites octaédriques de type B seront donc déformés après introduction des atomes d'hydrogène**.

13. Déterminons la population de la maille. Une maille contient $N(\text{Fe}) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome de fer, $N(\text{Ti}) = 1$ atome de titane et $N(H) = 6 \times \frac{1}{2} = 3$ atomes d'hydrogène (les sites octaédriques de type B sont partagés par 2 mailles). La formule du cristal est **$FeTiH_3$**.

14. Une maille de volume a^3 contient 3 atomes d'hydrogène soit l'équivalent de 3/2 H_2, ou encore une quantité de matière $n_{H_2} = \frac{3}{2N_a}$ mol de dihydrogène. Le volume molaire associé vaut donc :

$V'_m = \frac{V}{n_{H_2}} = \frac{2a^3N_a}{3}$. AN : $V'_m \simeq \frac{2\times6.02\cdot10^{23}\times(312\cdot10^{-12})^3}{3} = 1.21 \times 10^{-5}$ m³ · mol^{-1}

$\Rightarrow$ soit $\boldsymbol{V'_m \simeq 1,21 \cdot 10^{-2}}$ **L · mol^{-1}** << $\boldsymbol{V_m}$**≈24 L.mol^{-1}**. Le volume molaire du dihydrogène stocké est nettement inférieur (de **3 ordres de grandeur**) à celui de H_2 gazeux, ce mode de stockage est donc très intéressant.

Mines-Ponts 2024, filières MP et PSI

15. Traçons le diagramme primitif : no(U)=f(pH)

n.o.		
+VI	**A**=UO_2^{2+}(aq)	**B**=$UO_2(OH)_2$(s)
+IV	**C**=U^{4+}(aq)	**D**=$U(OH)_4$(s)
+III	**E**=U^{3+}(aq)	$U(OH)_3$(s)
0	**F**=U(s)	

pH

Le diagramme E-pH ne présente pas de frontière verticale (de pH constant) pour le nombre d'oxydation +III et il y a uniquement 6 domaines de stabilité thermodynamique sur le diagramme E-pH. L'une des espèces au nombre d'oxydation +III ne présente pas de domaine de stabilité sur la diagramme E-pH : c'est $U(OH)_3$(s) qui se dismute en U(s) et $U(OH)_4$(s) car la frontière E/F est horizontale donc aucun H^+ échangé.

16. Frontière A/C : c'est la frontière entre les espèces UO_2^{2+}(aq) et U^{4+}(aq), :

$$UO_2^{2+}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- = U^{4+}(aq) + 2H_2O(l).$$

Et à la frontière $[UO_2^{2+}]=[U^{4+}]=C_{tra}$=1mol/L

Et $E_{NA/C} = E° + \frac{0.06}{2} log\left(\frac{C_{tra}h^4}{C_{tra}}\right) = E° - 0.12pH$

La pente de la frontière A/C est égale à **p_{AC}=−0,12V par unité de pH**.

17. A la frontière A/B $[UO_2^{2+}]=C_{tra}$

$Ks(UO_2(OH)_2(s))$ est associée à la réaction de dissolution de $UO_2(OH)_2$ dans l'eau cad à l'équilibre :

$$UO_2(OH)_2(s) = UO_2^{2+}(aq) + 2HO^-(aq) \qquad K_s = 10^{-24}$$

Et à l'équilibre Ks = $[UO_2^{2+}]w^2 = [UO_2^{2+}]Ke^2/h^2$ soit à la frontière A/B Ks = $C_{tra}\ Ke^2/h_{A/B}^2$

$\Rightarrow h_{A/B} = Ke\sqrt{\frac{C_{tra}}{Ks}} = 10^{-2}$ mol/L $\Rightarrow$ **$pH_{A/B}$ = 2.0**

De même on considère la dissolution de $U(OH)_4$(s) : $U(OH)_4(s) = U^{4+}(aq) + 4HO^-(aq)$;

A la frontière $K_S = 10^{-49} = \frac{C_{tra}Ke^4}{h_{C/D}{}^4} \Rightarrow h_{C/D} = Ke^4\sqrt{\frac{C_{tra}}{Ks}} = 10^{-\frac{7}{4}}$ mol/L $\Rightarrow$ **$pH_{C/D} = \frac{7}{4} = 1.75$**

18. Les deux espèces initiales à pH faible (présence de H_2SO_4 concentrée) sont UO_2^{2+} et Cr^{2+} et elles ont **des domaines de prédominance <u>disjoints</u>**, elles vont donc réagir ensembles.

Les ions UO_2^{2+} sont réduits en ions U^{4+} et les ions chrome(II) Cr^{2+} sont oxydés en ions chrome(III) Cr^{3+}.

$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$

$Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 1\ e^-$ ×2

Bilan : **$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2\ Cr^{2+} \rightarrow U^{4+} + 2H_2O + 2\ Cr^{3+}$**

19. Les ions chrome(II) Cr^{2+} restant sont oxydés par le dioxygène O_2. En effet en superposant le diagramme potentiel-pH de l'eau (frontière O_2/H_2O : E=1.23 – 0.06pH) avec celui du chrome on constate que les deux espèces Cr^{2+} et O_2 ont des domaines de prédominance disjoints. O_2 sera réduit en **eau H_2O** et les ions Cr^{2+} oxydés **en Cr^{3+} et/ou dichromate $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$**.

20. Lors de l'étape 3, il y a :

— oxydation des ions U^{4+} : $U^{4+} + 2H_2O \xrightarrow{ox} UO_2^{2+} + 4H^+(aq) + 2e^-$ (×5) $+10FE°_4$

— réduction des ions permanganate : $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \xrightarrow{red} Mn^{2+} + 4H_2O$. (×2) $-10FE°_1$

L'équation modélisant la réaction d'oxydoréduction de titrage lors de l'étape 3 est donc la suivante :

$$\mathbf{5U^{4+} + 2H_2O + 2MnO_4^- \xrightarrow{K} 5UO_2^{2+} + 4H^+ + 2Mn^{2+}} \qquad \mathbf{-RTlnK}$$

21. L'expression de la constante d'équilibre doit être redémontrée à chaque fois !!!

$-RTlnK = -10F(E°_1 - E°_4)$ soit $logK = 10\times(1.5 - 0.3)/0.06 = 200 \Rightarrow$ **$K=10^{200}$**

Rmq : on s'attend à une réaction de $K°>10^4$ car la réaction de titrage doit être quantitative, on est gaté !!!

22. La calcination est un processus qui consiste à chauffer une espèce solide pour la décomposer en différentes sous-espèces. La calcination du diuranate d'ammonium $(NH_4)_2U_2O_7$ produit du trioxyde d'uranium UO_3 et de l'ammoniac NH_3, on peut proposer l'équation suivante qui modélise la calcination : **$(NH_4)_2U_2O_7(s) = 2UO_3(s) + 2NH_3(g) + H_2O(g)$**

Agreg chimie 2023

23. Bilan de matière sur EO : $\{\boldsymbol{E_{EO}}\} + \{\boldsymbol{P_{EO}}\} = \{\boldsymbol{S_{EO}}\} + \{\boldsymbol{Acc_{EO}}\}$

Le régime est stationnaire $\Rightarrow \{Acc_{EO}\} = 0$

Il reste $F_{EO,e} - v_S \times \mathbb{V} = F_{EO,s} = F_{EO,e}(1 - X_S) \Rightarrow k_{app}[EO]_S \times \mathbb{V} = F_{Eo,e}X_S$

Or $F_{Eo,e} = [EO]_e D_{v,e} = c_0 \frac{D_v}{2}$ et $[EO]_S = \frac{F_{EO,s}}{Dv} = \frac{F_{EO,e}}{Dv}(1 - X_S) = \frac{c_0 \frac{D_v}{2}}{Dv}(1 - X_S) = \frac{c_0}{2}(1 - X_S)$

Alors $\Rightarrow k_{app}\frac{c_0}{2}(1 - X_S) \times \mathbb{V} = c_0 \frac{D_v}{2} X_S$ soit $k_{app}(1 - X_S) \times \tau = X_S$

On trouve enfin $X_S = \frac{\tau k_{app}}{1+\tau k_{app}}$

Les paramètres d'influence sont donc :

- *Le temps de passage τ*

On remarque qu'augmenter le temps de passage fait tendre le taux de conversion vers 1. En effet, plus les réactifs sont mis en contact longtemps avec le catalyseur, plus la réaction sera avancée.

- k_{app} soit $[H^+]$ et T

De même plus k_{app} est élevé plus la réaction est rapide, plus le taux de conversion pour un temps de passage donné sera élevé, car on est sous CC.

24. On veut un débit massique en EG de 300t/j et $M(EG)=M(C_2H_6O_2)=62.1$ g/mol

soit $F_{EG,s} = \frac{300\times10^6}{62.1} = 4.83\ 10^6$mol/j

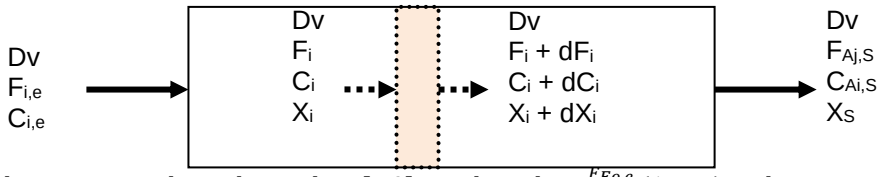
Par ailleurs $F_{EG,s} = F_{EO,e}X_S = c_0 \frac{D_v}{2} X_S$

Alors $\boldsymbol{D_v = \frac{2F_{EG,s}}{c_0 X_S} = \frac{2\times4.83\ 10^6}{16\times0.80} = 7.55\ 10^5}$ **L/j = 8.74 L/s**

Et $X_S = \frac{\tau k_{app}}{1+\tau k_{app}} \Rightarrow \tau = \frac{X_S}{k_{app}(1-X_S)} = \frac{0.80}{5\ 10^{-3}\times(1-0.80)} = 800\ s = 9.26 \times 10^{-3} J = \frac{\mathbb{V}}{Dv}$

$\Rightarrow \mathbb{V} = \tau \times Dv = 9.26 \times 10^{-3} \times 7.55\ 10^5 = 7.0 \times 10^3 L =$ **7.0 m³ =** $\mathbb{V} = \frac{X_S Dv}{k_{app}(1-X_S)}$

25. **F**aisons un BM sur EO dans le volume $d\mathbb{V}$



$F_{EO} - v \times d\mathbb{V} = F_{EO} + dF_{EO} \Rightarrow -v \times d\mathbb{V} = dF_A \Rightarrow k_{app}[EO] \times d\mathbb{V} = k_{app}\frac{F_{Eo,e}}{Dv}(1 - X) \times d\mathbb{V} = F_{Eo,e}dX$

Alors $\mathbb{V}_{RP} = \frac{Dv}{k_{app}}\int_0^{X_S}\frac{dX}{1-X} = -\frac{\boldsymbol{Dv}}{k_{app}}\mathbf{ln}\ (\mathbf{1} - \boldsymbol{X_s}) = \mathbb{V}_{RP}$

On trouve alors $\boldsymbol{\alpha} = \frac{\mathbb{V}}{\mathbb{V}_{RP}} = \frac{\frac{X_S Dv}{k_{app}(1-X_S)}}{-\frac{Dv}{k_{app}}\mathbf{ln}\ (\mathbf{1}-\boldsymbol{X_s})} = \frac{\frac{X_S}{(1-X_S)}}{-\mathbf{ln}\ (\mathbf{1}-\boldsymbol{X_s})} = \mathbf{2.5}$

Le volume du RP serait 2.5 fois plus petit que celui du RPAC

26. Le taux de conversion est dépendant de la température, car la constante de vitesse apparente dépend de la température. On peut calculer celle-ci à partir de la constante de vitesse apparente à 55°C

k_{app}^{T} = k[H⁺] = $A \times exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$[H⁺] et $k_{app}^{55} = A \times exp\left(-\frac{Ea}{RT_{55}}\right)$[H⁺]

Alors $k_{app}^{T} = k_{app}^{55} \times exp\left(-\frac{Ea}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{55}}\right)\right)[H^+]$

L'expression de la question 23 devient

$$\boldsymbol{X = 1 - \frac{1}{1 + \tau k_{app}} = \frac{\tau \times k_{app}^{55} \times exp\left(-\frac{Ea}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{55}}\right)\right)[H^+]}{1 + \tau \times k_{app}^{55} \times exp\left(-\frac{Ea}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{55}}\right)\right)[H^+]}}$$

27. DmΔh = $\mathcal{P}_{th}^{ext}$ = 0 car le réacteur est calorifugé : la transformation est adiabatique isobare.

Par analogie avec un calcul de température de flamme, on décompose la transformation en 2 étapes : physique et chimique : $\mathcal{P}_{th}^{ext} = \mathcal{P}_{\varphi} + \mathcal{P}_{\chi}$

- échauffement de ce que l'on a à l'entrée (inertes inclus)

$\mathcal{P}_{\varphi} = \sum_{jE\ dont\ inerte} F_{j,E} \int_{T_e}^{T_S} Cp_j dT$ avec Cp_j Cp molaire

Le composant principal est l'eau et sa capacité est indépendante de T, alors

$\mathcal{P}_{\varphi} = F_{eau,e} Cp_{molaire}(T_S - T_e) = Dv \times \rho \times cp_{mass}(H_2O)(T_S - T_e) = Dv \times \rho \times c(T_S - T_e)$

- réaction à T_S

$\mathcal{P}_{\chi} = \dot{\xi}\Delta rH(T_S) = F_{EO,e} X_S \Delta rH°(T_S)$ $\dot{\xi} = r\mathbb{V} = F_{EO,e} X_S$ dans un RPAC

Alors $\mathcal{P}_{th}^{ext} = F_{EO,e} X_S \Delta rH°(T_S) + Dv \times \rho \times c(T_S - T_e) = 0$

Alors $\boldsymbol{T_S = T_e - \frac{F_{EO,e}\Delta rH°(T_S)}{Dv \times \rho \times c} X_S = T_e + J X_S}$ alors $\boldsymbol{J = -\frac{F_{EO,e}\Delta rH°(T_S)}{Dv \times \rho \times c} = -\frac{70 \times -25\ 10^3}{8.8 \times 1.00\ 10^3 \times 4.18} = 47.6K}$

J est l'élévation de température d'équilibre entre le réchauffement due à la réaction chimique et le refroidissement par l'apport de fluide à la température T_e.

J correspond aussi à l'élévation de température maximale, cad quand X=1.

28. On retrouve Te comme oo de la droite déduite du BT

Le point de fonctionnement se trouve au croisement des courbes de bilan de matière (BM) et de bilan thermique (BT).

— Pour T_e = 10°C cad 283K, le point de fonctionnement est **(T ≈ 287 K, X = 0,09).**

— Pour T_e = 30°C cad 303K , le point de fonctionnement est **(T ≈ 349 K, X = 0,96)**.

Une température d'entrée plus élevée induira une vitesse de réaction plus élevée et donc, pour un même temps de passage, un avancement plus élevé, ce qui induira lui-même une augmentation de température plus élevée car la réaction est exothermique. Et pour un même temps de passage, une température d'équilibre plus élevée induit une cinétique plus rapide et donc un meilleur taux de conversion.

CCINP 2024

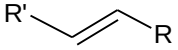
29.
- salicylihalamide A : fonction amide au dessus et ester en dessous
- salicylihalamide B : fonction diène conjugué au dessus et alcool en dessous

30.
- **Carbone C_{13} :** O > C_{12}(CCH) > C_{14}(CHH) > H ⇒ **C_{13} est R** (car le d est à l'arrière)
- **Carbone C_{15} :** O > $C_{14}H_2$-C(OC_{12}H) > $C_{16}H_2$-C(C(C)H) > H ⇒ **C_{15} est S**

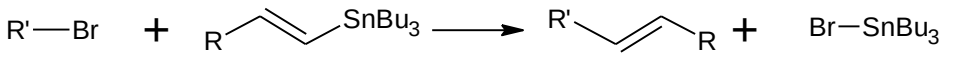
31.

étape	nature	justification
a	addition oxydante	le no du palladium augmente de 2 unités.
d	élimination réductrice	le no du palladium diminue de 2 unités.

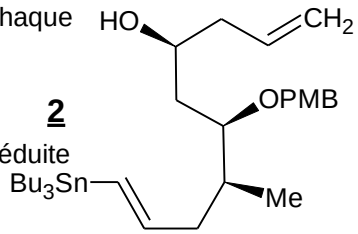
32. Le catalyseur de la réaction de couplage de Stille est $Pd(PPh_3)_2$ (il est régénéré au cours de la réaction comme le montre le cycle). Le diacétate de palladium $Pd(OAc)_2$ n'est pas régénéré, il s'agit du **précurseur de catalyseur**.

33. Le produit de couplage suivant est obtenu lors de l'étape *d* : 

34. L'équation de la réaction de couplage de Stille est obtenue en sommant chaque étape du cycle :

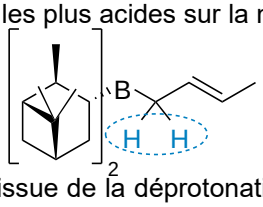


35. En utilisant les questions qui précèdent, la structure du vinylstannane **2** est déduite :

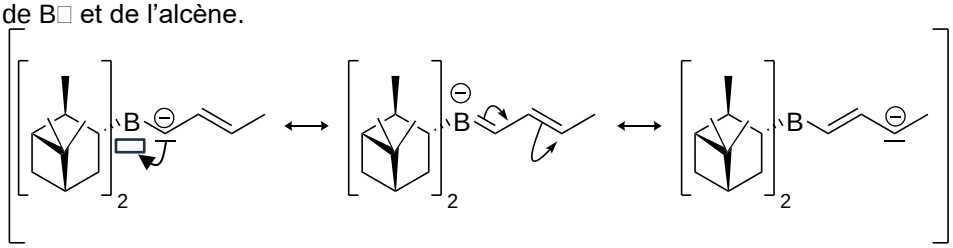


2

36. Les protons suivants sont les plus acides sur la molécule d'allyborane :

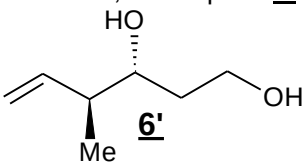


En effet, la base conjuguée issue de la déprotonation de l'un de ces protons est stabilisée par effet -M de B et de l'alcène.



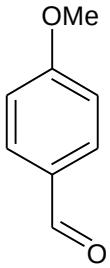
37. Lors de la formation de **6** à partir de **5**, une **stéréoselectivité** est observée puisqu'un seul des stéréoisomères possibles semble être formé.

38. D'après les informations de l'énoncé, le composé **6** opposé à du Bu_4NF donne **6'** :



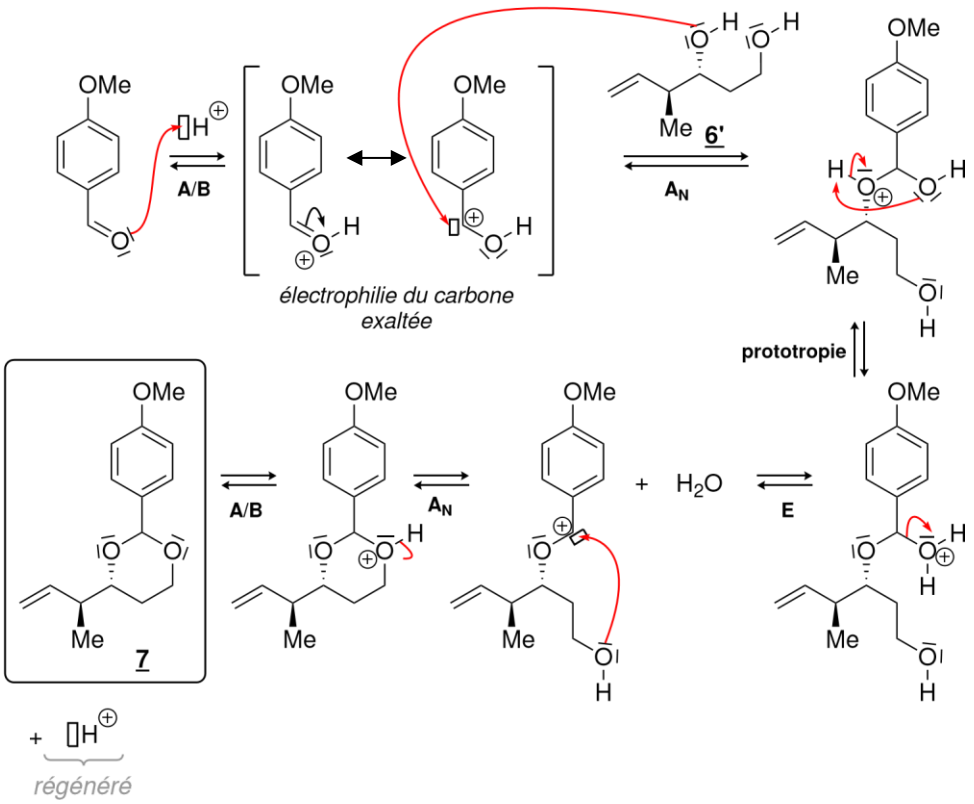
6'

Pour passer de **6'** à **7**, il s'agit d'une réaction **d'acétalisation**. Ainsi, le réactif à utiliser est l'aldéhyde suivant :

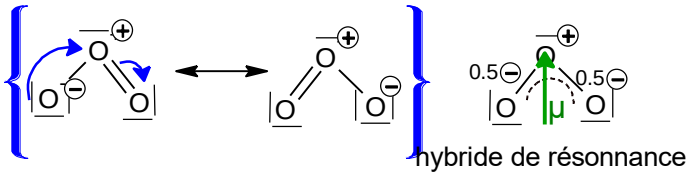


Le **montage utilisé** est un montage à reflux surmonté d'un appareil de DeanStark. Ce dernier permet d'**ôter du milieu réactionnel l'eau** formée au cours de la réaction. Pour l'utilisation de cet appareil, il faut utiliser un **solvant non miscible à l'eau** (pour effectuer une distillation hétéroazéotropique) et **moins dense** que l'eau. C'est par exemple le cas du toluène ou du cyclohexane classiquement utilisés pour ce type de réaction.
Par ailleurs, cette réaction est accélérée grâce à une **catalyse acide** permettant, comme le montre le mécanisme, une **activation électrophile** lors de la première étape.

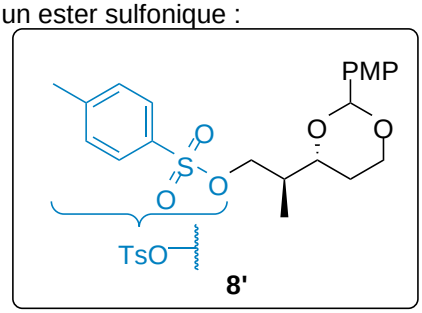
39. Le mécanisme de cette réaction est le suivant :



40. Le schéma de Lewis (deux formes mésomères de poids statistiques égaux) de la molécule d'ozone O_3 est le suivant : L'atome d'oxygène central est de type vsepr AX_2E_1 ce qui correspond à une **géométrie coudée .**



41. Le composé **8'** est un ester sulfonique :

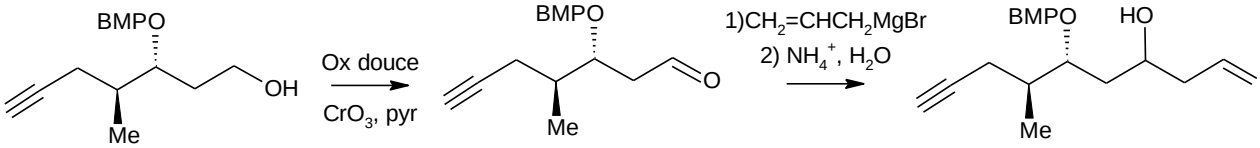


L'intérêt de transformer **8** en un ester sulfonique est **d'activer l'électrophilie du carbone** portant le groupement alcool, en formant un **bon groupe nucléofuge**.

42. Le bromure d'acétylure de magnésium HC≡C–MgBr peut être formé à partir d'acétylène (HC≡CH) et d'un organomagnésien quelconque (par exemple, le bromure d'éthylmagnésium C_2H_5–MgBr) selon la réaction acido-basique suivante :

$$HC{\equiv}CH + C_2H_5{-}MgBr = HC{\equiv}C{-}MgBr + C_2H_6$$

43. Pour passer de **10** à **11**, il est possible de commencer par procéder à une oxydation douce de la fonction alcool de **11** puis d'additionner sur l'aldéhyde ainsi obtenu un équivalent d'organomagnésien.



Un inconvénient possible pourrait être la déprotonation par l'organomagnésien de l'alcyne terminal, ce qui constituerait alors une réaction en compétition avec l'addition sur l'aldéhyde.
De plus on ne contrôle pas la stéréochimie du C formé, on formerait alors 2 diastéréoisomères.

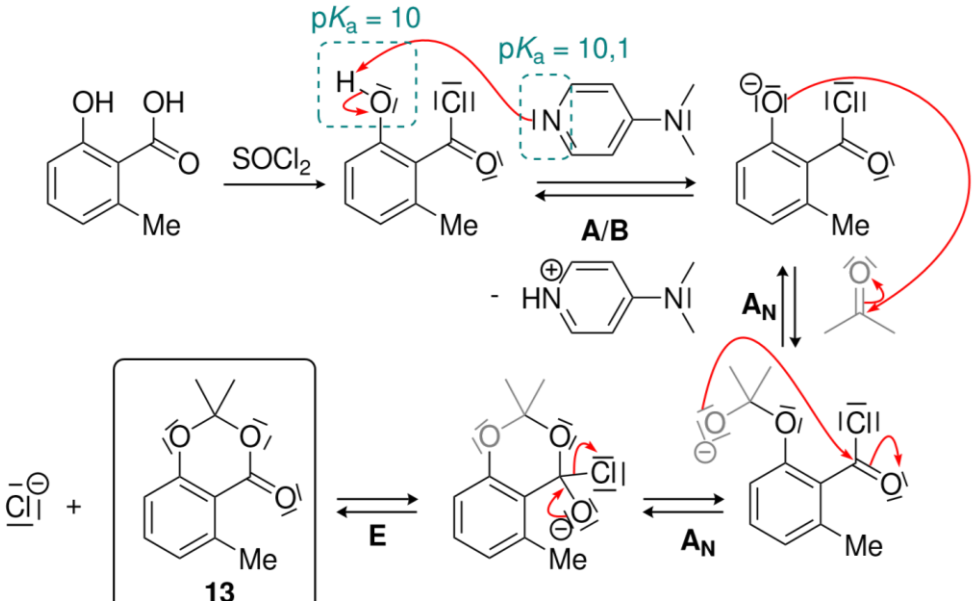
44. Les deux bandes IR peuvent être attribuées à la vibration des liaisons suivantes :

- **1608 cm^{-1}** correspond à la vibration d'élongation **C=C aromatique**
- **1748 cm^{-1}** correspond à la vibration d'élongation **C=O de l'ester conjugué**

45.

***δ* / ppm**	**multiplicité**	Voisin	intégration	attribution
1,69	s	0	6H	1' et 3'
2,67	s	0	2H	8
6,79	d, *J* = 8,0 Hz	1	1H	6 (moins déblindé que 4)
6,91	d, *J* = 8,0 Hz	1	1H	4 (plus déblindé que 6)
7,37	t, *J* = 8,0 Hz	2	1H	5

46. L'électrophilie du chlorure d'acyle est plus forte que celle de l'acide carboxylique du fait de l'effet mésomère donneur de l'oxygène de l'acide carboxylique, comparé à l'effet inductif attracteur de -Cl. Le carbone est d'autant moins électrophile que le groupement est donneur, du fait de la stabilisation de la charge partielle positive de ce carbone par des groupements donneurs.
Autre raisonnement, cette électrophilie relative est expliquée par la position des orbitales frontalières. En effet, l'orbitale moléculaire basse vacante (BV) du chlorure d'acyle est plus basse en énergie que celle d'un acide carboxylique. Car un groupe -OH donneur monte les OF contrairement à -Cl.
Dernier raisonnement : HO^- est plus mauvais nucléofuge que Cl^- car pKa(HCl/Cl^-) < pKa(H_2O/HO^-). Donc **le C du chlorure d'acyle est meilleur électrophile**.
Aussi on propose le mécanisme suivant.



47. Lors de l'étape (1), une liaison Br – Br est brisée de façon homolytique. Pour ce faire, il faut apporter une énergie d'au moins 190 kJ.mol^{-1}. D'après la relation de Planck-Einstein : $\Delta E = \frac{E_{liaison}}{Na} = \frac{hc}{\lambda}$

$\Rightarrow \lambda = \frac{hc \times Na}{E_{liaison}} = \frac{6.62\ 10^{-34} \times 3.0\ 10^{8} \times 6.0\ 10^{23}}{190\ 10^{3}}$ =6.3 10^{-7} m ≈ 630 nm

48. $v = v_f$(R−Br) = v_3

On applique l'AEQS à chaque radical :

- à Br• : 0 = $2v_1 - 2v_{-1} - v_2 + v_3$
- à R• : 0 = $v_2 - v_3$

On en déduit que $v_2 = v_3 \Rightarrow [R\bullet] = \frac{k_2[Br\bullet][RH]}{k_3[Br_2]}$ et $v_1 = v_{-1} \Rightarrow [Br\bullet] = \sqrt{\frac{k_1[Br_2]}{k_{-1}}}$

Alors $\mathbf{v = v_2 = k_2\sqrt{\frac{k_1[Br_2]}{k_{-1}}}[RH] = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}[RH][Br_2]^{\frac{1}{2}}}$

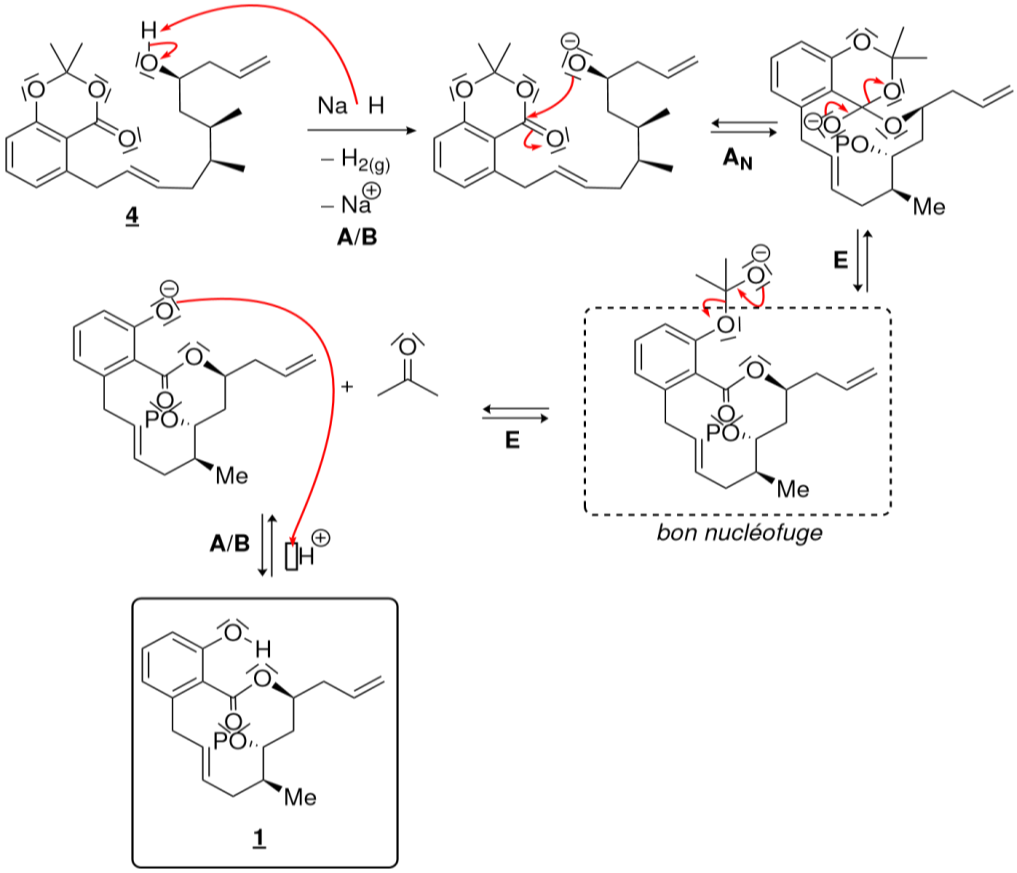
49. Au vu des données physico-chimiques, le dibrome Br_2 est une espèce chimique liquide sous pression atmosphérique et à température ambiante. Le NBS est en revanche solide ce qui facilite son utilisation en la rendant moins dangereuse.

Par ailleurs, le dibrome est une espèce **hautement corrosive** et **mortelle** par inhalation.

50. L'hydrure de sodium NaH est une **base forte** qui permet de déprotoner la fonction alcool, **en activant alors sa nucléophilie sous forme d'alcoolate**.

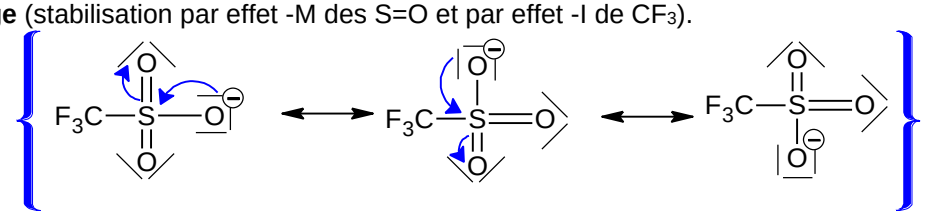
Le fait de diluer fortement le milieu permet de **favoriser une réaction intramoléculaire** par opposition à une polymérisation. En effet, la vitesse d'une réaction de polymérisation est proportionnelle au carré de la concentration en composé **4** (*cf.* loi de vitesse) tandis que la réaction de macrolactonisation est proportionnelle à la concentration en **4**. Il convient donc de travailler avec une concentration en **4** relativement faible.

51. Le mécanisme réactionnel suivant traduit la formation de 1 à partir de 4 :



52. La transformation **1** −→ **14** permet la protection de la fonction phénol de **1**.

La réaction est une substitution nucléophile. Le groupement triisopropylsilyle est un **excellent nucléofuge** (stabilisation par effet -M des S=O et par effet -I de CF_3).



Ainsi, cela permet d'augmenter le rendement de cette étape par rapport à l'analogue chloré (moins bon groupe partant) dans la mesure ou le nucléophile (oxygène du phénol) est plutôt mauvais.

53. Pour former **15** à partir de **14**, il s'agit d'hydrater la fonction alcène sur le carbone le moins encombré, donc selon une régiosélectivité de type **anti-Markovnikov**.

Pour ce faire, il faut procéder à une **hydroboration** suivie d'une hydrolyse oxydante :

1) BH_3 dans THF ; 2) (H_2O_2, HO^-).