

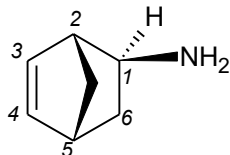
DS 1

2H CALCULATRICE INTERDITE

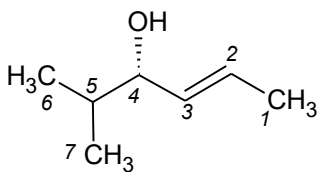
Exercice 1 ($\approx 9\%$ des points) :

Déterminer la configuration de chaque carbone asymétrique des molécules suivantes :

1)



2)



Exercice 2 (≈ 17% des points) :

On veut former la benzoïne **E** à partir du benzaldéhyde **D** avec des ions cyanure en milieu $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$. Un mécanisme en 7 étapes est proposé sur le **schéma 2** :

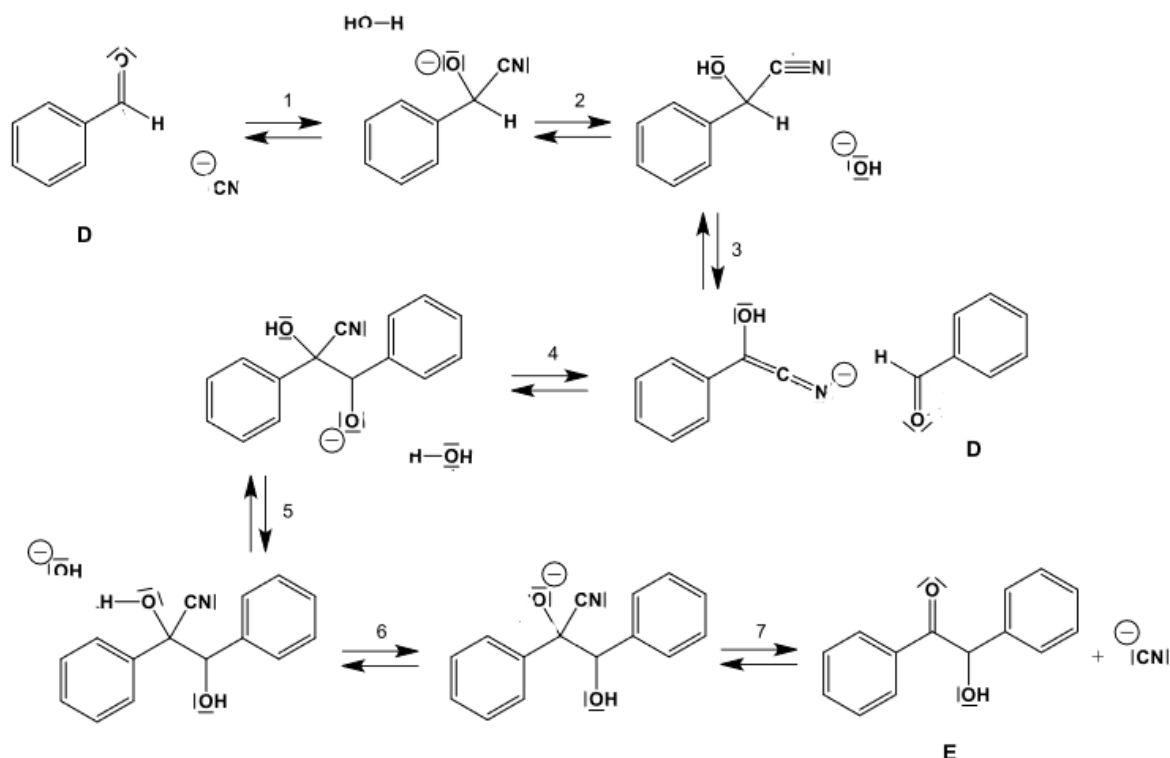


Schéma 2. Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse de **E** à partir de **D**

3) Donner le nom de la benzoïne **E** en nomenclature officielle

4) Donner la structure de Lewis de l'ion cyanure CN^- :

5) CN^- est-il un bon nucléophile ? Pourquoi ?

6) Placer sur le **schéma 2** toutes les flèches courbes et les doublets non liants manquants pour les fonctions réactives.

7) Indiquer sur les flèches d'équilibre du **schéma 2**, la nature de chacun des sept actes élémentaires (S_N , A_N , A_E , A/B , E , ox , red ,...).

8) Préciser ce qui favorise le départ du proton en alpha du groupement cyano à l'étape 3.

9) Préciser le rôle des ions cyanure.

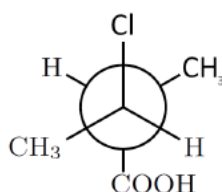
10) On réduit la benzoïne, par un réducteur ne touchant que le C=O; donner la formule topologique de la molécule obtenue et donner son nom systématique.

11) Combien de stéréoisomères du produit de réduction obtient-on ? Dessiner les et indiquer les relations entre chacun d'eux.

Vous pouvez représenter le groupe phényl par l'abréviation -Ph

Exercice 3 (≈ 17% des points) :

1. On considère l'espèce halogénée ci-dessous :



A 80 °C, si l'on met le composé ci-dessus en présence de potasse (KOH), on observe la formation de deux composés isomères dont l'un est très majoritairement formé.

12) Rappeler les caractéristiques principales du mécanisme d'élimination bimoléculaire.

13) Nommer le réactif, en n'oubliant pas la stéréochimie d'éventuels carbones asymétriques

14) Donner la formule topologique des deux produits formés.

15) Ecrire le mécanisme de la transformation aboutissant à la formation du produit majoritaire.

16) Attribuer un stéréodescripteur à la double liaison du produit majoritaire.

2. La constante de vitesse de l'hydrolyse par S_N1 de différents dérivés bromés à 25 °C a été mesurée. La constante de vitesse prise comme référence est associée à l'hydrolyse du bromométhane.

Dérivé bromé	Bromométhane	Bromoéthane	2-bromopropane	2-bromo-2-methylpropane
k_{rel}	1.0	2.0	43	$1.0 \cdot 10^8$

17) Cette évolution vous semble-t-elle cohérente ? Justifier à l'aide du mécanisme et du postulat de Hammond.

3.

18) Le 1-bromo-1-methoxyethane (le groupement methoxy a pour formule $-\text{OCH}_3$) donne des substitutions de type $\text{S}_{\text{N}}1$ plutot que $\text{S}_{\text{N}}2$. Proposer une explication.

Exercice 4 ($\approx 30\%$ des points) : atomistique

19) Donner la configuration électronique fondamentale de l'atome de ruthénium : Ru, $Z=44$: Indiquer le nombre d'électron célibataire.

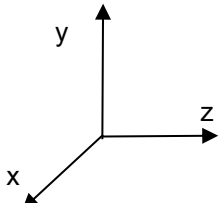
20) Indiquer les électrons de valence de Ru et sa position dans la classification périodique. Quels sont les nombre(s) d'oxydation stable(s) de Ru.

21) Donner la configuration électronique fondamentale de l'ion Ru^{2+}

22) Rappeler la règle de HUND.

23) Quels sont tous les quadruplets associés à la sous-couche 4p

24) Donner la représentation graphique et nommer chaque OA de $n=2$ dans le système d'axe fourni



25) Donner la formule donnant l'énergie d'une OA d'un atome polyélectronique, définir chaque terme et son unité.

26) Donner une formule permettant de calculer l'énergie de la couche de valence du ruthénium

27) Donner la structure de Lewis de CNO^- et OCN^- (les atomes étant donnés dans l'ordre des liaisons)

28) Donner la structure de Lewis, la géométrie et le moment dipolaire de NO_2^+ , NO_2^- et SO_3

Exercice 5 ($\approx 9\%$ des points) : Cinétique

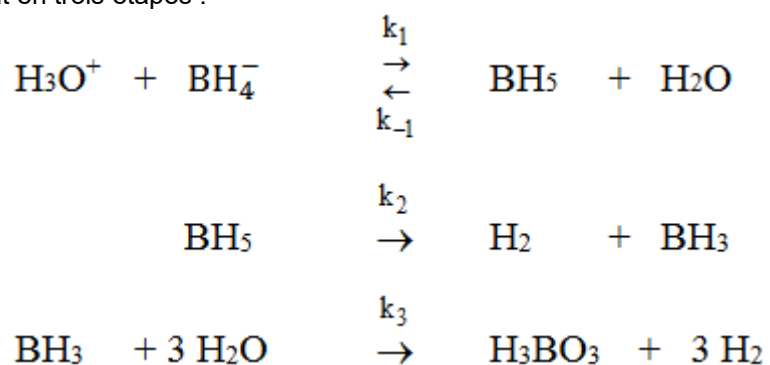
La cinétique de décomposition dans l'eau des anions borohydrure BH_4^- suit une loi de pseudo-premier ordre, avec une constante cinétique k_{obs} qui dépend de la concentration en ions H_3O^+ supposée fixée dans les conditions de l'expérience.

29) Établir l'expression de l'évolution de la concentration en ions BH_4^- en fonction du temps t .

30) Quelle courbe proposeriez-vous de tracer dans le cadre de la méthode intégrale ? Quelle(s) information(s) vous fournirait cette courbe ?

31) Comment évoluerait le temps de demi-réaction, si l'on double la concentration initiale en BH_4^- ?

Plusieurs mécanismes de la réaction d'hydrolyse de NaBH_4 ont été proposés parmi lesquels le mécanisme suivant en trois étapes :



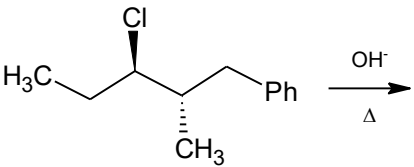
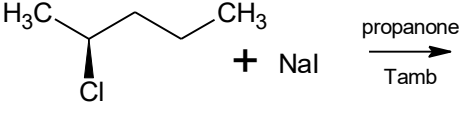
La contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans les constantes k_{-1} et k_3 .

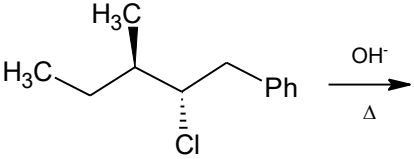
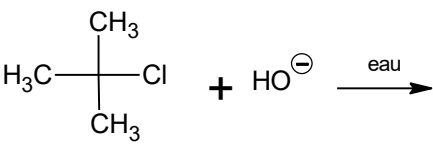
- 32) Établir la loi de vitesse d'apparition de H_3BO_3 à partir du mécanisme réactionnel proposé en appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires à BH_5 et BH_3 . Commenter.

Exercice n°6 (≈ 17% des points) : Encore de l'orga

Pour chacune des réactions suivantes, donner en **le justifiant** :

- Le type de mécanisme est S_N1 , S_N2 , $E1$ ou $E2$, selon les réactifs et les conditions opératoires (notées COP).
- Le(s) produit(s) majoritaire(s) (☹☹☹ soyez rigoureux sur la stéréochimie, sinon cet exercice ne servira à rien...)
- L'activité optique (notée a.opt) éventuelle de la solution produit (en supposant la réaction totale)

réaction	méca. Car ?	produits	a.opt
33) $\text{N(Et)}_3 + \text{Et-I} \xrightarrow[\text{Tamb}]{\text{H}_2\text{O}}$			
34) 			
35) $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br} + \text{NH}_3 \xrightarrow[\text{Tamb}]{\text{propanone}}$			
36) 			
37) $\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2\text{-Cl} + \text{HO}^\ominus \xrightarrow{\text{eau}}$			

réaction	méca. Car ?	produits	a.opt
38) 			
39) 			
40) 