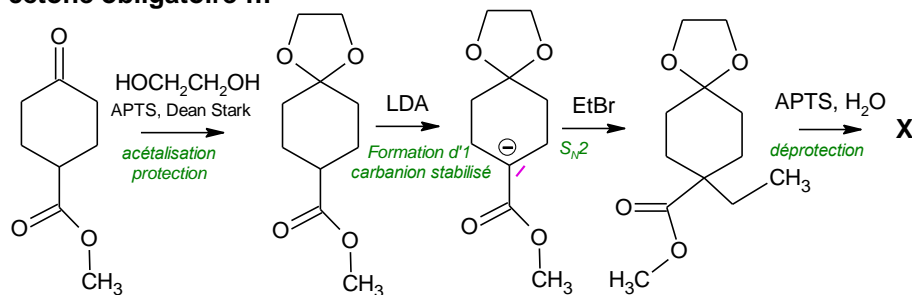


QO1 :

1) Il faut alkyler en alpha de l'ester et NON de la cétone \Rightarrow **protection de la cétone obligatoire !!!**

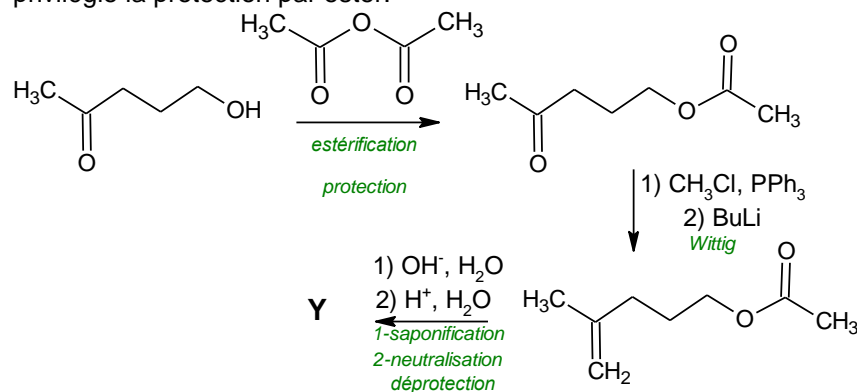


2) On veut faire une alkylation d'une, mais le groupe alcool est trop réactif avec BuLi base nécessaire à la formation de l'ylure de phosphore \Rightarrow il faut **protéger l'alcool**.

Fonctions de protection possibles au programme :

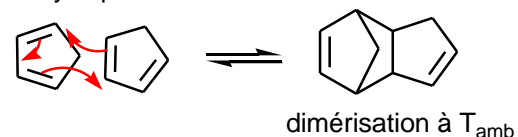
Fonction de protection	COP protection	COP déprotection
Ether benzylique	1) NaH, 2) Ph-CH ₂ -Br	H ₂ , Pt
ester	AC, APTS, Dean Stark Ou Anhydride Ou chlorure d'acyle	1) NaOH (saponification) 2) H ⁺
Acétal (+ efficace pour les diols)	Propanone, APTS, Dean Stark	APTS, H ₂ O

On ne peut pas prendre l'éther benzylique, car la déprotection risque d'hydrogéner la fonction alcène formée. L'alcool n'étant pas un diol, on privilégie la protection par ester.



QO2

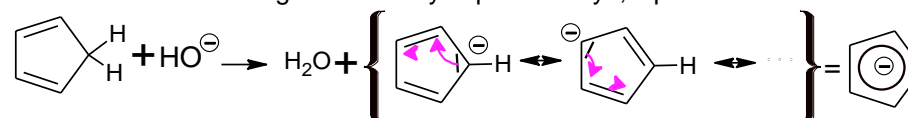
1- Distillation du cyclopentadiène : (cf. chap O-1)
Le cyclopentadiène subit une Diels Alder selon :



On doit distiller le cyclopentadiène pour :

- Forcer la rétro-Diels Alder
- Séparer le dimère du monomère

2- Formation du ligand anion cyclopentadiényl , Cp⁻:



3- Formation du complexe par ajout de Fe²⁺ : Fe²⁺ + 2 Cp⁻ \rightarrow Fe(Cp)₂

La stabilité du complexe peut s'expliquer par un **effet chélate**.

QO 3

Réaction CH₄ + m HO• \rightarrow produits...

Loi de vitesse $v = k[\text{CH}_4]^p[\text{HO}\cdot]^q$

D'après l'énoncé :

- l'ordre de la réaction est 2, on peut supposer que p=q=1
- les HO• sont produits continument donc [HO•]_t \approx [HO•]₀

On a alors une dégénérescence de l'ordre : $v = k_{\text{app}} [\text{CH}_4]$ et $k_{\text{app}} = k[\text{HO}\cdot]_0$

D'où $v = k_{\text{app}} [\text{CH}_4] = -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt}$

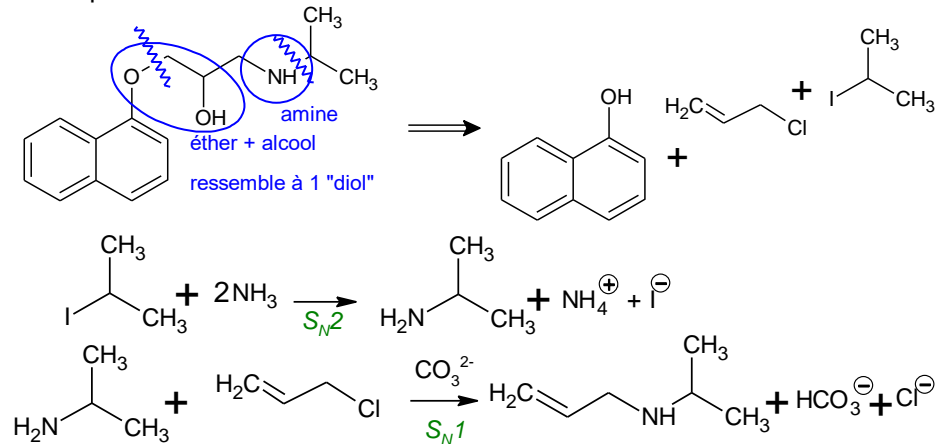
$\Rightarrow [\text{CH}_4] = [\text{CH}_4]_0 \exp(-k_{\text{app}}t)$ ou encore $\ln\left(\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4]_0}\right) = -k_{\text{app}}t$

On cherche τ tel que $[\text{CH}_4]_{\tau} = [\text{CH}_4]_0/e$ soit $\ln\left(\frac{[\text{CH}_4]_{\tau}}{[\text{CH}_4]_0}\right) = -k_{\text{app}}\tau = \ln\left(\frac{1}{e}\right) = -1$

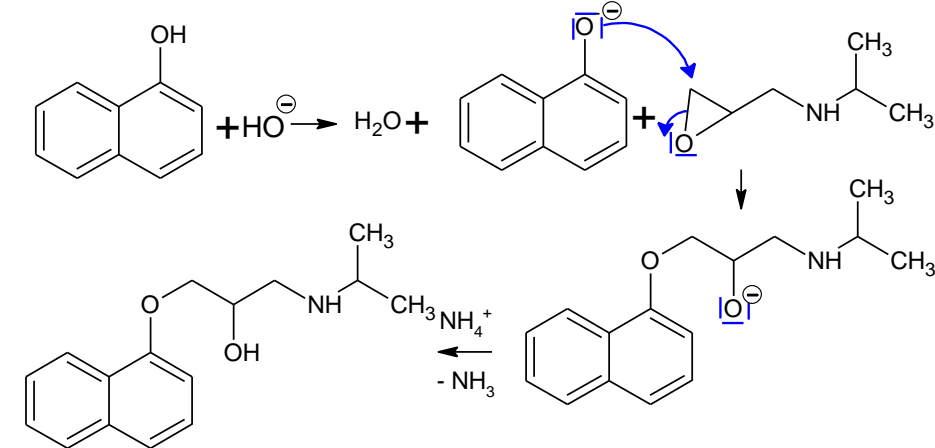
Soit $\tau = \frac{1}{k_{\text{app}}} = \frac{1}{k[\text{HO}\cdot]_0} = 2.6 \cdot 10^8 \text{ s} \approx 8 \text{ ans et } 48 \text{ jours !!!}$

QO 4

Etude préliminaire :



Là, il faut penser à un époxyde !!! car l'ouverture d'1 époxyde forme un « diol » et on sait former un époxyde à partir d'un alcène !



L'AN de l'alcoolate se fait sur le C le moins encombré de l'époxyde : contrôle stérique.

QO 5 :

Ça sent la loi de Faraday à plein nez !!! et des odg !!!

Surface de la théière de dimension d=10 cm de diamètre h=15 cm de hauteur.

$$S = 2 \times \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times h = \pi \times (5 \cdot 10^{-2})^3 \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

Epaisseur souhaitée de la « couche mince » $e = 100 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{ m}$

On veut faire un dépôt de $V_{\text{Ag}} = S \times e = 8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$

Soit $m(\text{Ag}) = V_{\text{Ag}} \times d_{\text{Ag}} \times \rho_{\text{eau}}$ or $d_{\text{métal}} \approx 10$

D'où $m(\text{Ag}) = 8 \cdot 10^{-8} \times 10 \times 10^6 \text{ (g/m}^3) = 0.8 \text{ g}$

Courant de l'ordre de 1 à 10 A, prenons $i = 5 \text{ A}$

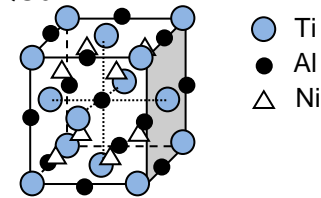
$\text{Ag}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ag}$

$$\Rightarrow i = nF \frac{d\xi}{dt} = F \frac{dn(\text{Ag})}{dt} = \frac{F}{M(\text{Ag})} \frac{dm(\text{Ag})}{dt}$$

$$\Rightarrow t = \frac{F}{M(\text{Ag})} \frac{m(\text{Ag})}{i} = \frac{96500 \cdot 0.8}{108 \cdot 5} \approx \frac{10^5 \cdot 0.8}{10^2 \cdot 5} \text{ s}$$

$$\text{Avec un rendement de } 80\% \quad t = \frac{10^5 \cdot 0.8}{10^2 \cdot 5} \times \frac{1}{0.80} = \frac{10^5 \cdot 1}{10^2 \cdot 5} = 10^3 \times 0.2 \approx 200 \text{ s}$$

QO6 :



$$Z(\text{Ti}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4; \quad Z(\text{Al}) = 12 \times \frac{1}{4} + 1 \times 1 = 4 \quad \text{et} \quad Z(\text{Ni}) = 8 \times 1 = 8$$

- **Structure de l'alliage $\text{Al}_4\text{Ni}_8\text{Ti}_4$ soit AlNi_2Ti**
- Calculons la masse volumique et la compacité :

$$\rho = \frac{4 \times M(\text{Al}) + 8 \times M(\text{Ni}) + 4 \times M(\text{Ti})}{a^3 \times N_A} = 6.25 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3} \Rightarrow \mathbf{d=6.25}$$

$$c = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R(\text{Al})^3 + 8 \times \frac{4}{3} \pi R(\text{Ni})^3 + 4 \times \frac{4}{3} \pi R(\text{Ti})^3}{a^3} = \mathbf{0.813}$$

L'alliage de Ti est moins dense (donc plus léger) que l'acier tout en ayant une compacité plus grande : donc a priori une structure moins lacunaire.

- Propriétés mécaniques :

La résistance maximale R_m est du même ordre de grandeur pour l'acier et le titane. Par contre, le titane a un module d'Young beaucoup moins grand, ce qui montre une moins grande rigidité et donc une plus grande souplesse du titane.

Au bilan : l'alliage de titane présente de **meilleures propriétés mécaniques** permettant une certaine élasticité utile dans l'aéronautique où il peut y avoir une grande variation de T et de P. De plus pour un même volume de métal, l'alliage aura une **masse de 20% plus faible**. Ceci permet de **diminuer la consommation de carburant**, enjeu important économiquement et écologiquement.

QO 7 :

Avant ouverture du tuyau, la solution dans le cristalliseur est verte car $pH \approx 7 = pK_a(\text{BBT})$: on a un mélange équimolaire de la forme acide jaune et de la forme basique bleue

A 20°C, d'après le diagramme binaire, on voit que **HCl et H₂O sont totalement miscibles et que $w(\text{HCl})^{\text{liquide}} = 0.38$ et $w(\text{HCl})^{\text{gaz}} \approx 0.98$.**

Donc une partie de HCl^{gaz} se solubilise selon $\text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCl}_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$ car HCl est un acide fort.

Donc pour 1 L de solution de densité environ 1, cad 1 kg de solution, on a $m(\text{HCl})_{\text{aq}} = 380\text{g}$ (car $w(\text{HCl}) = m_{\text{HCl}}/m_{\text{tot}}$)

Soit $n(\text{HCl}) \approx 380/36.5 \approx 10$ mol, ce qui correspond à un volume de gaz $V(\text{HCl})^{\text{gaz dissout}} = 10 \times 8.314 \times 293 / 10^5 = 0.24 \text{ m}^3 = 2.4 \cdot 10^2 \text{ L} !!!$

C'est énorme !

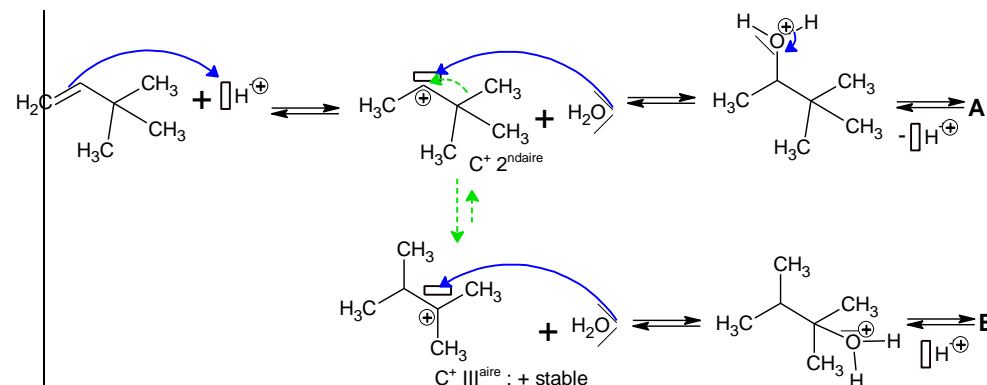
Donc **quand le HCl gazeux se dissout, cela provoque une légère dépression dans le ballon : le liquide monte dans alors dans le tuyau.** Le volume du gaz diminue, la réaction s'arrête quand on atteint l'équilibre :

$w(\text{HCl})^{\text{liquide}} = 0.38$ et $w(\text{HCl})^{\text{gaz}} \approx 0.98$ et $P = P_{\text{atm}}$

L'eau se charge alors en H^+ et Cl^- : **le pH diminue et la solution passe au jaune.**

QO 8 :

		I	Multiplicité	H voisins	structure
A	H_a^A	9	S	0	
	H_b^A	3	D	1 H_d^A	
	H_c^A	1	S	0	
	H_d^A	1	Quad	3 H_c^A	
B	H_a^B	6	D	1 H_c^A	
	H_b^B	6	S	0	
	H_c^B	1	M	6 H_a^A	
	H_d^B	1	S	0	



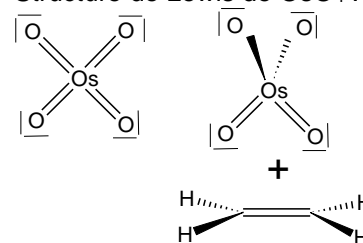
La formation de B est liée au réarrangement du carbocation.

QO 9 :

- Os : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^6$.

Donc Os possède 8 e- de valence (les 6s et les 5d).

Structure de Lewis de OsO_4 :



- On applique le th. de Fukui :
 - interaction principale : celle HO/BV de plus petite différence d'énergie :

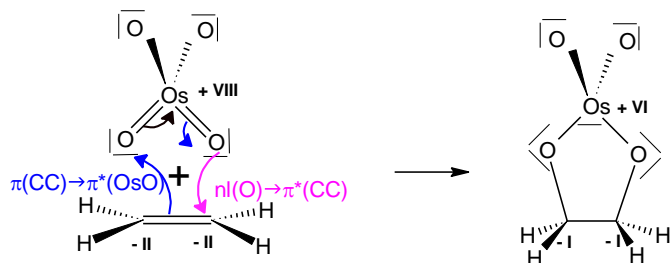
$\Delta E(\text{HO}(\text{OsO}_4)/\text{BV}(\text{ène})) = 16.0 \text{ eV} \Rightarrow$ interaction 2ndaire

$\Delta E(\text{HO}(\text{ène})/\text{BV}(\text{OsO}_4)) = 11.4 \text{ eV} \Rightarrow$ interaction principale

\Rightarrow L'alcène joue le rôle de nucléophile et OsO_4 celui électrophile

o Principe de S_{MAX} :

Schéma	Interaction principale	Interaction 2ndaire
Nature de la HO	$\Pi(CC)$	NL(O)
Nature de la BV	$\Pi^*(OsO)$	$\Pi^*(CC)$
Transfert é-nique	$\Pi(CC) \rightarrow \Pi^*(OsO)$	NL(O) $\rightarrow \Pi^*(CC)$
Orbitale dépeuplée	$\Pi(CC)$ ⇒ liaison $\pi(CC)$ affaiblie	
Orbitale peuplée	$\Pi^*(OsO)$ ⇒ liaison $\pi(OsO)$ affaiblie	$\Pi^*(CC)$ ⇒ liaison $\pi(CC)$ affaiblie
Nouveau recouvrement	$\sigma(OC)$ ⇒ liaison $\sigma(OC)$ formée	$\sigma(OC)$ ⇒ liaison $\sigma(OC)$ formée



Os a été réduit, alors que chaque C a été oxydé.
On a bien une oxydation de l'alcène

Q 10 :

Dosage AcOH seul : $AcOH + OH^- \rightarrow AcO^- + H_2O \mid Na^+$

- pH-métrie :

A la demi-équivalence : $pH = pK_{A1} = 4.8$

Loin après l'équivalence, la solution est de type $[OH^-] \approx 0.1 \text{ mol/L}$, soit $pH \approx 13$.

⇒ Amplitude saut : $\Delta pH < 8.2$: **beau saut**

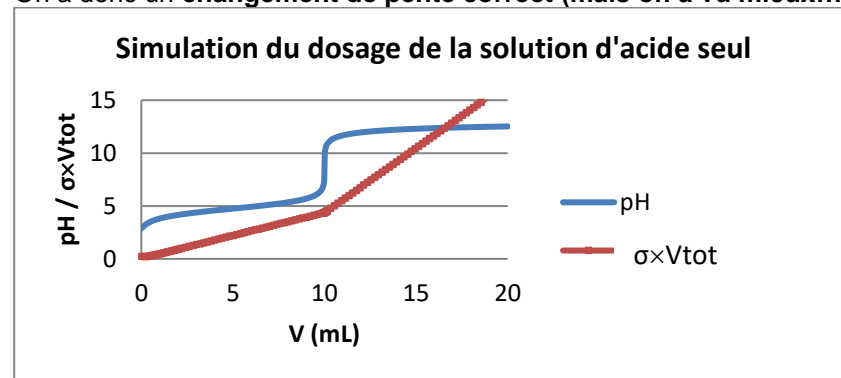
Rmq : on peut calculer pH_{ini} et pH_{eq} si on a le temps...

- Conductimétrie :

Avant l'équivalence : formation des AcO^- et apport de Na^+ ⇒ la pente avant équivalence $p_{av eq} \propto \lambda_{AcO^-}^0 + \lambda_{Na^+}^0 = 9.1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Après l'équivalence : apport de Na^+ et de HO^- ⇒ la pente après équivalence $p_{ap eq} \propto \lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{HO^-}^0 = 24 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

On a donc un **changement de pente correct (mais on a vu mieux...)**



Ajout de NH_3 :

Cela revient à doser une solution avec un mélange de 2 acides :

- AcOH à $n_0 - y \approx n_0/2$
- NH_4^+ à $y \approx n_0/2$

En effet :

	AcOH	+ NH ₃	→	AcO ⁻	+ NH ₄ ⁺
EI	n_0	$y = n_0/2$		0	0
EF	$n_0/2$	ϵ		$n_0/2$	$n_0/2$
	$= n_0 - y$			$= y$	$= y$

$K = 10^{4.4}$

⇒ quantitative

$\Delta pK_A > 4 \Rightarrow 2$ sauts ! car dosage successifs

RP1 : $AcOH + OH^- \rightarrow AcO^- + H_2O \mid Na^+$

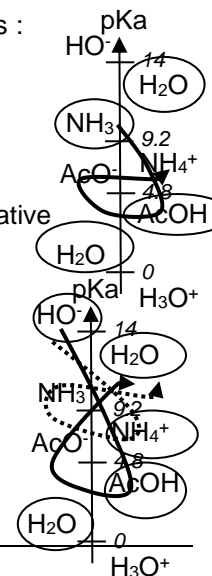
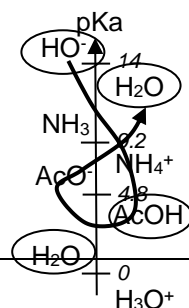
RP2 : $NH_4^+ + HO^- \rightarrow NH_3 + H_2O \mid Na^+$

- pH-métrie

A la demi 1^{ère} équivalence : $pH = pK_{A1} = 4.8$

A la demi 2^{ème} équivalence : $pH = pK_{A2} = 9.2$

Loin après la 2^{ème} équivalence : $pH = 13$



Correction : Questions ouvertes

- ⇒ Amplitude 1^{ier} saut : $\Delta\text{pH} > 4.4$: beau saut
⇒ Amplitude 2^{ième} saut : $\Delta\text{pH}_2 < 3.8$: saut moyen

- Conductimétrie :

$V < V_{\text{eq}1}$: formation des AcO^- et apport de Na^+

$$\Rightarrow \rho_{\text{av eq1}} \propto \lambda_{\text{AcO}^-}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0 = 9.1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

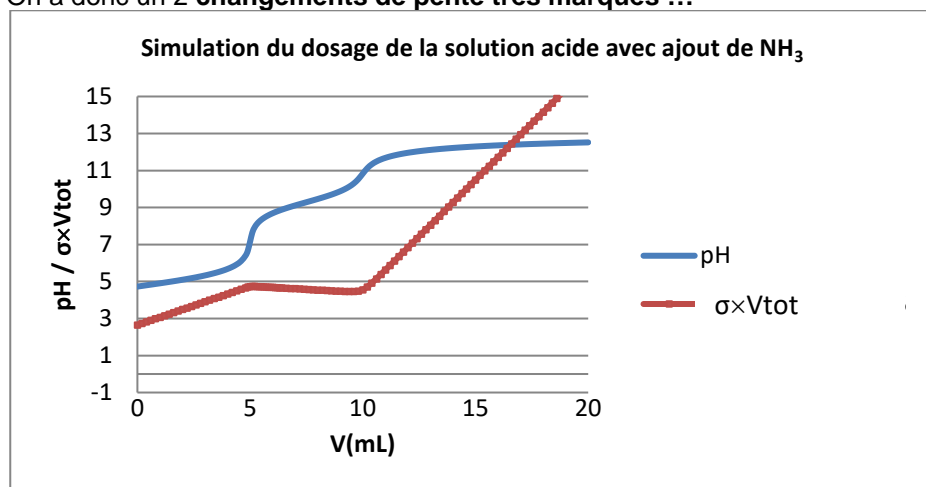
$V_{\text{eq}1} < V < V_{\text{eq}2}$: consommation des NH_4^+ et et apport de Na^+

$$\Rightarrow \rho_{\text{entre eq1 et eq2}} \propto -\lambda_{\text{NH}_4^+}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0 = -2.3 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$V > V_{\text{eq}2}$: apport de Na^+ et de HO^-

$$\Rightarrow \rho_{\text{ap eq2}} \propto \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{HO}^-}^0 = 24 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

On a donc un **2 changements de pente très marqués !!!**

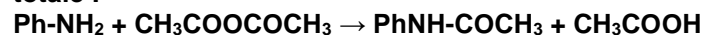


⇒ L'ajout de NH_3 améliore la précision du dosage conductimétrique mais diminue celui pH-métrique.

QO 11

Bilan : acylation d'une amine

Le plus efficace est de faire réagir l'amine avec le chlorure d'éthanoyle (à froid ou Tamb) ou l'anhydride éthanoïque (Tamb ou chauffage), cette réaction est **totale** :



Or les dérivés d'acide s'hydrolysent en acide acétique en présence d'eau : donc cette synthèse doit être menée en **milieu anhydre**.

On propose comme solvant l'**acide éthanoïque**.

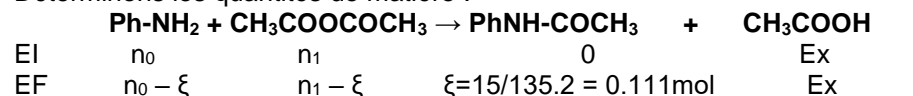
Il faudrait chauffer pour défavoriser la réaction acido-basique exothermique : $\text{Ph-NH}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{Ph-NH}_3^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$, on propose donc un montage **de chauffage à reflux**.

Le **produit étant un solide peu soluble dans l'eau**, on propose **d'ajouter de l'eau en fin de synthèse** pour qu'il précipite et ainsi l'isoler par une filtration sous-vide à l'aide d'une **filtration sur Büchner**.

On **vérifiera la pureté par mesure du point de fusion** à l'aide d'un bac Köfler.

Puis si besoin on fera une **recristallisation avec l'eau** comme solvant de recristallisation.

Déterminons les quantités de matière :



Si la réaction est bien totale, on prend $n_0 = 0.111 \text{ mol}$ et $n_1 > n_0 = 0.111 \text{ mol}$, prenons $n_1 = 0.13 \text{ mol}$

Il faut donc introduire :

- aniline : $m_0 = 10.3 \text{ g}$ soit $V_0 = 10.1 \text{ mL}$ prélevé le plus précisément possible.
- anhydride éthanoïque : $m_{1\text{min}} = 11.3 \text{ g}$ soit $V_{1\text{min}} = 10.5 \text{ mL}$

Protocole :

- dans un ballon rodé propre et sec, introduire $V_1 = 15 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque qui joue ici le rôle de solvant, $V_2 = 15 \text{ mL}$ d'anhydride éthanoïque, $V_3 = 10,1 \text{ mL}$ d'aniline et quelques grains de pierre ponce
 - adapter sur le ballon rodé un réfrigérant à boules ; chauffer à reflux pendant environ 20 minutes
 - retirer le chauffe-ballon et verser par le haut du réfrigérant 10 mL d'eau sans attendre le refroidissement.
 - lorsque le milieu réactionnel est revenu à température ambiante, ajouter 50 mL d'eau froide et agiter jusqu'à cristallisation complète.
 - effectuer une filtration sous vide en rinçant à l'eau distillée froide puis avec une solution de triéthylamine pour neutraliser l'acide éthanoïque restant
 - prendre le point de fusion
- Étape 2 : purification du produit obtenu
- dans un ballon introduire le solide à purifier, le recouvrir d'eau.
 - porter à ébullition puis ajouter de l'eau par petite portion jusqu'à dissolution complète.
 - enlever le chauffe-ballon
 - laisser recristalliser lentement
 - effectuer une filtration sous vide

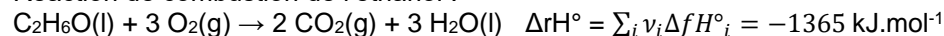
Correction : Questions ouvertes

- placer le solide obtenu dans une coupelle préalablement pesée
- sécher à l'étuve à 80 °C jusqu'à masse constante
- peser le produit purifié, en déduire le rendement
- caractériser le produit par la prise de son point de fusion et par une CCM (le produit ayant un noyau aromatique pourra être révélé par UV)

Q12 :

On veut faire brûler l'éthanol (combustion) et que la chaleur dégagée par cette réaction puisse servir à échauffer le caquelon et le fromage puis à faire fondre le fromage. Ça sent le calcul de température de flamme !

Réaction de combustion de l'éthanol :



On suppose que la transformation est adiabatique et isobare. Ainsi toute la chaleur dégagée va servir à échauffer le caquelon et 1kg de fromage jusqu'à $T_{\text{fus}}(\text{fromage})$ puis à faire fondre les 1kg de fromage

Alors $\Delta H_{\text{tot}} = 0 = \Delta_r H^\circ \times \xi + (\text{Cp}(\text{caq}) + \text{Cp}(\text{From}_{(\text{s})})(T_{\text{fus}}(\text{From}) - T_0) + L \times m(\text{From}))$

avec $\xi = m(\text{eth})/M(\text{eth})$

$\Rightarrow m(\text{eth}) = M(\text{eth}) \times (\text{Cp}(\text{caq}) + \text{Cp}(\text{From}_{(\text{s})})(T_{\text{fus}}(\text{From}) - T_0) + L \times m(\text{From})) / -\Delta_r H^\circ$

Soit **$m(\text{eth}) = 8.8 \text{ g}$**

Or d'après le protocole, l'éthanol gélifié contient :

- 1.2g d'acétate de calcium
- 4mL d'eau cad 4g
- 30mL d'éthanol cad 22.8 g d'éthanol

ON a donc 22.8g d'éthanol pur pour 28g de gel.

Comme on veut 8.8g d'éthanol, il faut donc 11 g de gel

En réalité, il faut beaucoup plus car :

- le système n'est pas adiabatique : le système est ouvert avec des pertes thermiques
- l'échauffement est progressif : le fromage ne serait fondu juste quand tout l'éthanol serait consommé. Donc il faut prendre en compte le temps du repas avec le maintien au chaud du fromage (liquide cette fois) et du caquelon à T_{fus} .
- ...

QO 13 :

On voit dans les 3 expériences qu'on a une dégénérescence de l'ordre p/r à CH_3COCH_3 noté A et H^+ car ils sont en large excès.

$\Rightarrow v = k_{\text{app}}[\text{I}_3^-]^\beta$ avec **$k_{\text{app}} = k [\text{A}]_0^\alpha [\text{H}^+]_0^\gamma$**

La seule espèce colorée est I_3^- (complexe de I_2 et de I^-)

donc **$A = \epsilon l [\text{I}_3^-]$**

Comme $A=f(t)$ est linéaire, on en conclue que l'ordre p/r à I_3^- **$\beta=0$** .

Exp	$k_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$ $= k [\text{A}]_0^\alpha [\text{H}^+]_0^\gamma$	$[\text{A}]_0$ Mol/L	$[\text{H}^+]_0$ Mol/L
(a)	0.102	1.3	0.010
(b)	0.204	2.6	0.010
(c)	0.204	1.3	0.020

donc $k_{\text{app}}(\text{b})/k_{\text{app}}(\text{a}) = ([\text{A}]_0(\text{b})/[\text{A}]_0(\text{a}))^\alpha$

\Rightarrow en passant au ln : $\alpha = \ln(k_{\text{app}}(\text{b})/k_{\text{app}}(\text{a}))/\ln([\text{A}]_0(\text{b})/[\text{A}]_0(\text{a})) = 1 = \alpha$

et $k_{\text{app}}(\text{c})/k_{\text{app}}(\text{a}) = ([\text{H}^+]_0(\text{c})/[\text{H}^+]_0(\text{a}))^\gamma$

$\Rightarrow \gamma=1$

Donc **$v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{I}_3^-] [\text{H}^+]$** avec **$k = 7.85 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$**

☺☺☺ unités !

Vérifions que c'est compatible avec le mécanisme proposé :

on applique l'AECD $v = v_2 = k_2 [\text{CH}_3\text{COHCH}_3^+]$

et l'hypothèse du pré-équilibre rapide $v_1 = v_{-1} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COHCH}_3^+] = k_1 [\text{A}] [\text{H}^+] / k_{-1}$

Donc **$v = k_2 k_1 / k_{-1} \times [\text{A}] [\text{H}^+]$**

On retrouve bien les ordres trouvés précédemment.

Pour aller plus loin, on peut même dire que **$E_a = E_a_2 + E_{a_1} - E_{a_{-1}}$**

QO14 :

Etant donné les données, ça sent un raisonnement sur les courbes i-E.

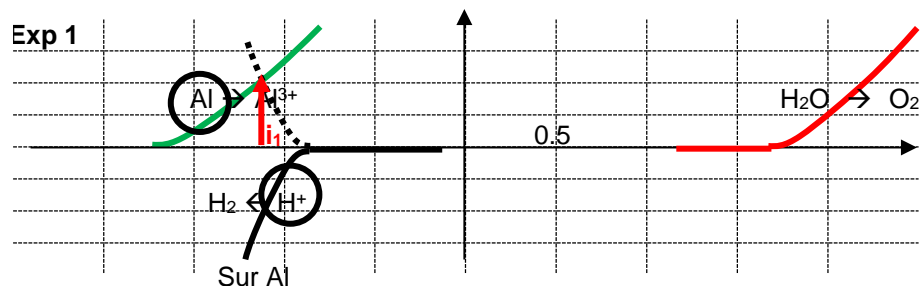
Il faut donc recenser toutes les $\frac{1}{2}$ réactions possibles, les réactifs étant dans l'expérience 1 : Al, H^+ , Cl^- , H_2O

Dans l'expérience 2 : Al, H^+ , Cl^- , H_2O , Fe

Le pH de la solution vaut 1 puisque HCl est un acide fort $[\text{H}^+] = 0.010 \text{ mol/L}$

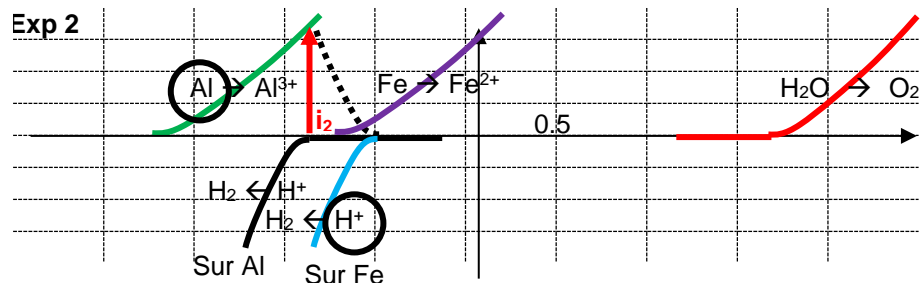
	E	Rapide lent	Palier de diffusion
A l'anode			
(A1) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\approx 1.17 \text{ V}$ à pH=1	lent	NON
(A2) $\text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$	$\approx -1.66 \text{ V}$	rapide	NON
(A3) _{exp2} $\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$\approx -0.44 \text{ V}$	rapide	NON
A la cathode			
(C1) $2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ sur Al	$\approx -0.06 \text{ V}$ à pH=1	Lent $\eta_0 = -0.80\text{V}$	NON
(C1) $2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ sur Fe	$\approx -0.06 \text{ V}$ à pH=1	Lent $\eta_0 = -0.40\text{V}$	NON

Exp 1



La réaction la plus facile est :
 $\text{Al} + 3 \text{H}^+_{\text{sur Al}} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3/2 \text{H}_{2 \text{ sur Al}}$ avec une vitesse proportionnelle à i_1

Exp 2

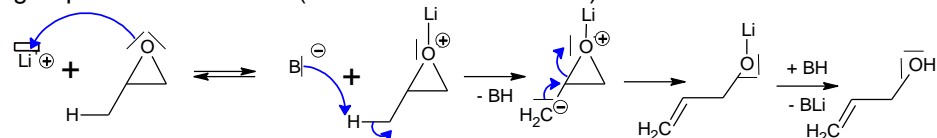


La réaction la plus facile est :
 $\text{Al} + 3 \text{H}^+_{\text{sur Fe}} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3/2 \text{H}_{2 \text{ sur Fe}}$ avec une vitesse proportionnelle à i_2

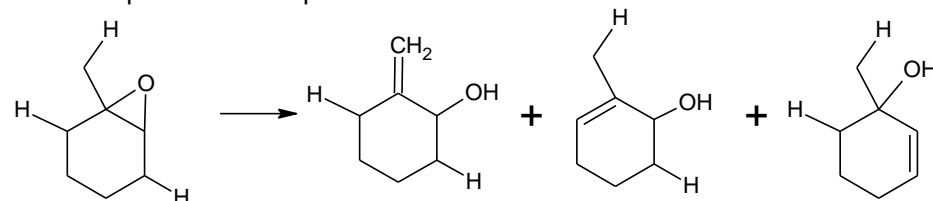
Or $i_2 > i_1$ car Fe est meilleur catalyseur de la réduction des H^+
 Donc le dégagement gazeux est plus important dans l'expérience 2 et il a lieu sur le clou en fer.

QO 15

Essays de trouver le mécanisme :
 Pas d'activation protonique puisqu'on est en milieu basique !
 Par contre le cation Li^+ de la LDA peut faire l'activation électrophile.
 Le H des C qui portent la fonction époxyde ne sont pas acide car en alpha d'un groupe électro-donneur (et non électro-attracteur).



Cette réaction est régiosélective : elle ne forme pas l'alcène le plus stable, car ne forme pas l'alcène le plus substitué.



majo or moins stable

On n'est donc pas sous contrôle thermodynamique, mais sous contrôle cinétique.

En effet la LDA est une base très encombrée elle va donc privilégier la déprotonation du site avec le moins d'encombrement stérique, ce que confirme la 2nde observation : la réaction est **sous contrôle cinétique stérique**.

QO 16 :

