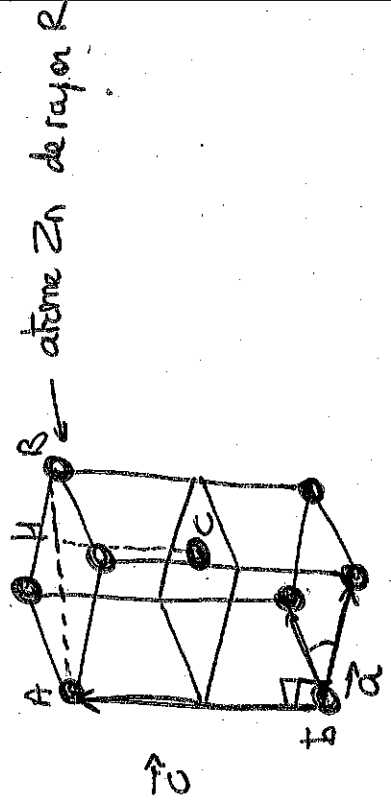


Exercice IA

L'élément Zinc

1. $[Zn]^{30} = [Ar]^{18} 4s^2 3d^{10}$ d'après les règles de l'Aufbau (klein Kowski + Hund)

2. Structure Hexagonale Compacte



Calcul du rapport c/a:

On a $2R = a$
 et $AB = 2 \cos(\frac{\pi}{6})a = \sqrt{3}a \Rightarrow BH = \frac{AB}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a$

Avec pythagore sur CHB, on a:

$$CH^2 + HB^2 = CB^2$$

$$\Rightarrow (\frac{c}{2})^2 + (\frac{\sqrt{3}a}{2})^2 = (2R)^2 = a^2$$

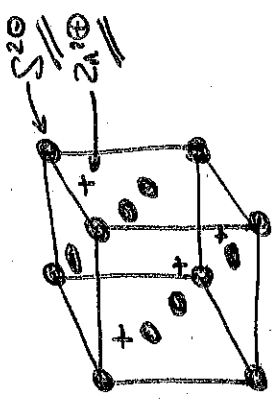
$$\Rightarrow (\frac{c}{2})^2 = \frac{2}{3}a^2 \Rightarrow \underline{c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a \approx 1.633a}$$

3. La multiplicité de la maille vaut $Z = 2$

$$\rho = \frac{Z \cdot M(Zn)}{N_A \cdot V_{maille}} = \frac{Z \cdot M(Zn)}{N_A \cdot a^2 c \sin(\frac{\pi}{3})}$$

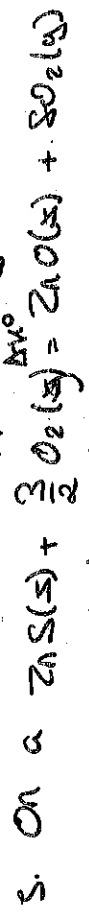
$$\rho = \frac{Z \cdot M(Zn)}{V_{NaCl}}$$

4 Structure de la Blende: CFC avec $\frac{1}{2}$ Td occupés



- Zn^{2+} est de coordonnée 4 par rapport au S^{2-} .
- S^{2-} est de coordonnée 4 par rapport au zinc.

3. Production du Zinc par pyrometallurgie



En appliquant la loi de Hess,

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r H^0(ZnO, s) + \Delta_r H^0(SO_2, g) - \frac{3}{2} \Delta_r H^0(O_2, g) = 0 \text{ (ESR)}$$

AN: $\Delta_r H^0 = -348 + 296 - 296 = -438 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$

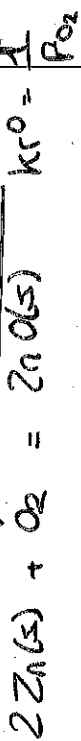
La réaction est exothermique

Il n'est pas nécessaire de continuer le chauffage une fois la réaction amorcée, celle-ci s'auto-entretient.

6. L'approximation d'Ellingham consiste à dire que sur un intervalle de température "modéré", $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ peuvent être considérés comme indépendants de T.

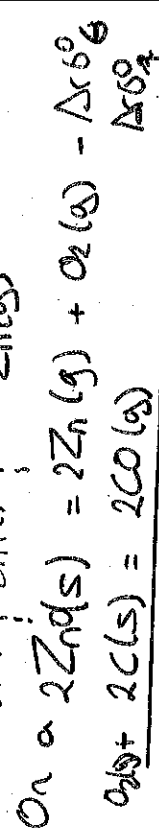
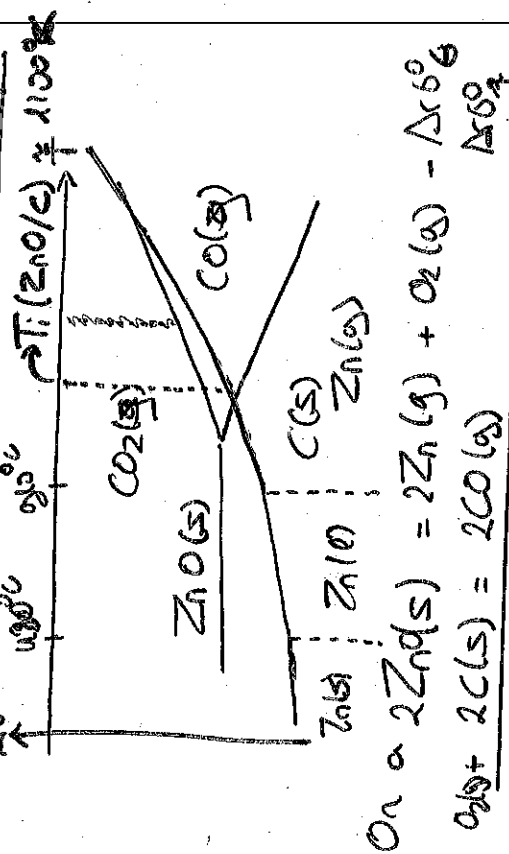
Les courbes $\Delta_r G^0 - f(T)$ sont donc des droites d'équation $\Delta_r H^0$ et de pente $-\Delta_r S^0$

7. Pour savoir dans quel sens lire un diagramme d'équilibre, il faut commencer par interpréter l'axe des ordonnées :



donc $\Delta G^0 = -RT \ln(K_{rO}) = RT \ln(P_{O_2})$

Plus on montre en pression d'O₂, plus on oxyde :



$$\Delta G^0 = \frac{\Delta G^0_{ZnO} - \Delta G^0_{CO}}{2}$$

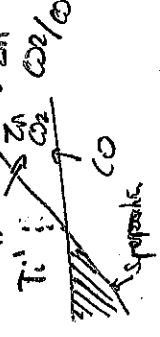
À partir des données thermodynamiques de la Table 1, on sait que le zinc est sous forme gazeuse autour de 1100°C

On cherche la température d'inversion $T_i / \Delta G^0(T_i) = 0$

$$T_i = - \frac{\Delta H^0_{ZnO} - \Delta H^0_{CO}}{\Delta S^0_{ZnO} - \Delta S^0_{CO}}$$

A.N: $T_i = \frac{-220 + 940}{0.18 + 0.42} = 1200K$

8 On peut utiliser du monoxyde de carbone à partir de 1500K lorsque les données d'existence de ZnO et de prédominance de CO(s) deviennent disjointes ZnO / Zn CO / CO



On peut estimer la température T_i de la même manière que précédemment :

$$T_i = - \frac{\Delta H^0_{ZnO} - \Delta H^0_{CO}}{\Delta S^0_{ZnO} - \Delta S^0_{CO}}$$

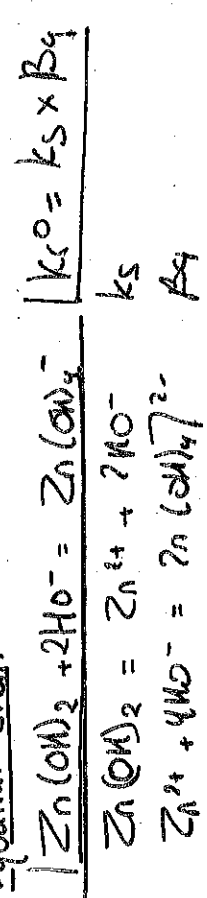
A.N: $T_i = \frac{-565 + 940}{0.17 - 0.42} = 1500K$

Les avantages de ce choix seraient :

- manipulation d'un réducteur gazeux, plus simple d'emploi,
- produit plus simple à avoir que C(s) \Rightarrow origine gaz et pétrole (composé organiques),
- inconvénients
- mélange de gaz avec Zn(l) \Rightarrow étape de séparation en plus
- chauffage à plus de 1500K

4. Production du zinc par hydrometallurgie

9. Equation - D.109 :

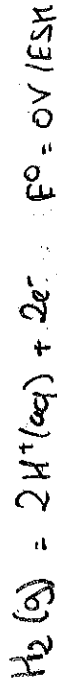
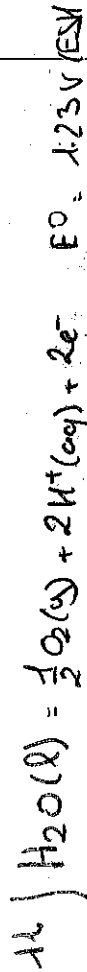
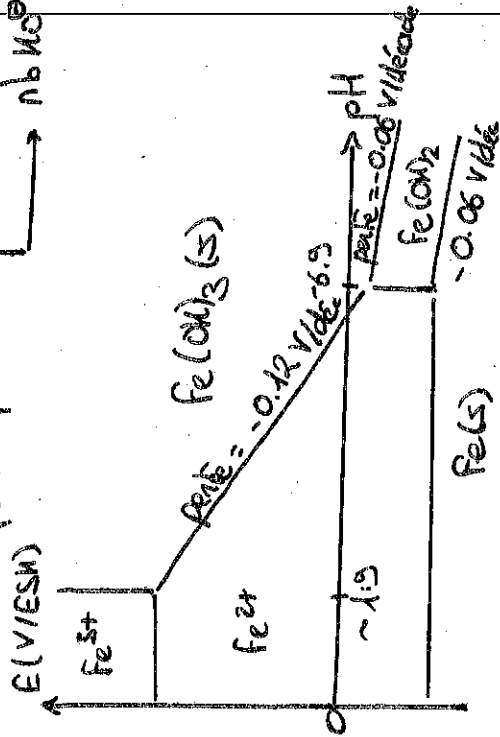


Il s'agit d'une fraction relative de valeur

$$pH = \frac{1}{2} (pK_s - \log B_4 + 2pK_e - pG_e)$$

A.N: $pH = 14$

10. On donne les espèces par rapport à Nb^{5+}



D'après Nernst,

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{h^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2}^2} \right) = \left(E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{RT}{2F} \ln(10) \text{ pH} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2}^2} \right)$$

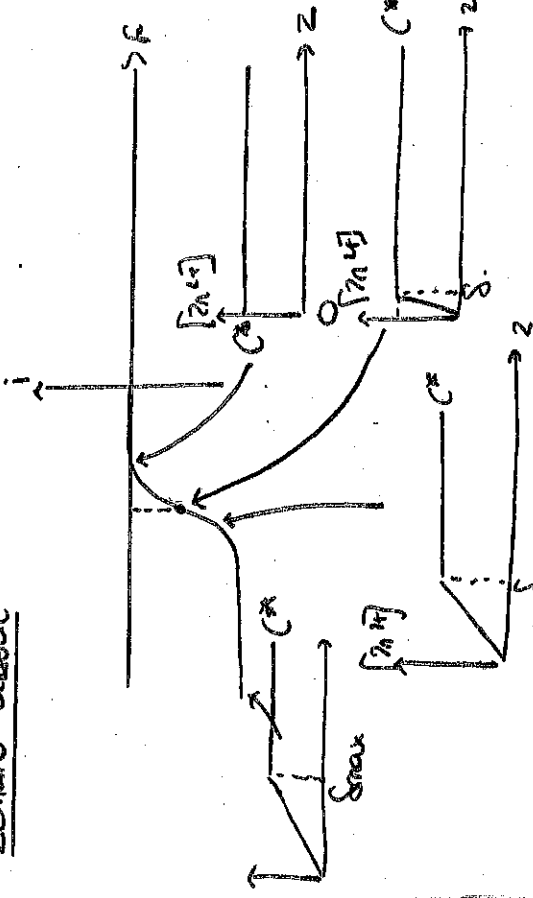
$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -\alpha \text{ pH}$ avec $\alpha = \frac{RT}{F} \ln(10)$

$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{h^2 p_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right)$

$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \alpha \text{ pH}$

12. Le segment AB est associé au plateau de diffusion. Il est dû au fait que l'agent de matière descend (monte à haut potentiel)

Schéma associé



Interprétable en terme de profil de concentration de Zn^{2+} . La courbe de diffusion atteint sa taille maximale (imposée par la convection) à haut potentiel ce qui fixe le courant

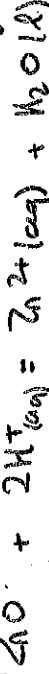
(Rappel: $i = -nF \int_0^\delta \frac{d[\text{Zn}^{2+}]}{dz} dz = -nFS j_{\text{Zn}}^{\text{fick}} + nFSD_{\text{Zn}} \frac{C^*}{\delta_{\text{max}}}$)

$i_{\text{max}} = nFSD_{\text{Zn}} \frac{C^*}{\delta_{\text{max}}}$

À grande convection, C^*/δ_{max} est grand, on observe donc jamais le plateau (limite non limitant).

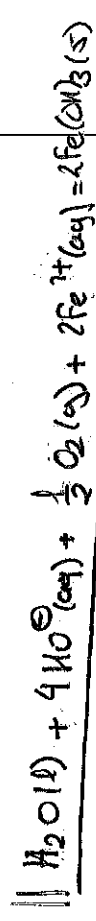
13. Préparation d'une solution de sulfate de zinc acidifiée

13. Lixiviation permet de solubiliser les oxydes



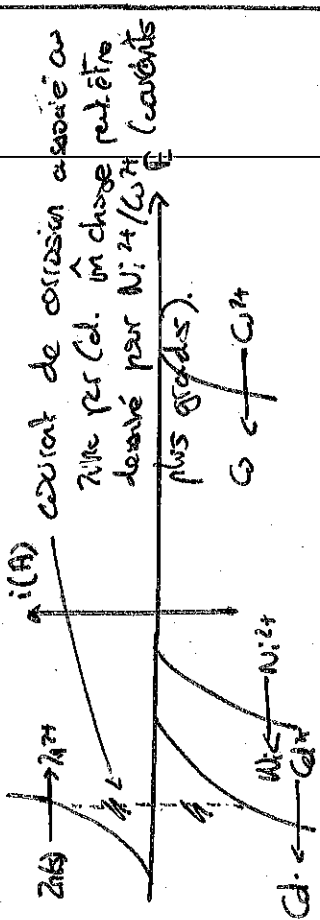
On les retrouve sans forme d'ions solubles dans l'eau

14. D'après le diagramme E-pH du fer, à pH=5, Fe^{2+} et O_2 ont des densités de redoximétrie dissemblables et vont former des hydroxydes de $Fe(III)$.



On récupère un fer solide \Rightarrow simple de manipulation.

15. Interprétation de la corrosion:

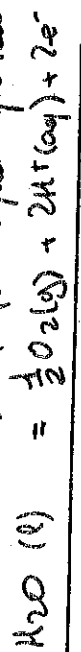
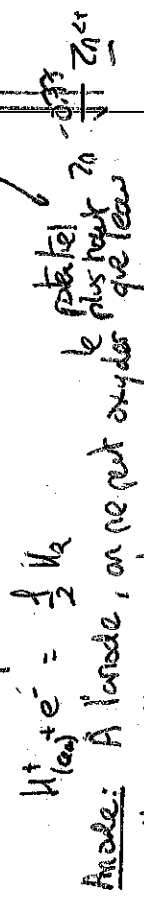


On réalise la réduction des impuretés à l'aide de Zn(s). On récupère alors au fond des solides associés aux impuretés et dans la solution le zinc extrait et celui ajouté.

Il suffit dès lors de réaliser une simple filtration.

4.3 Electrolyse de la solution de sulfate de zinc acidifiée.

16. Cathode: Réduction du proton est plus favorable que celle du zinc.



On doit donc appliquer un potentiel

$$E_0 = E_{eq}(O_2/H_2O) - E_{eq}(H^+/H_2)$$

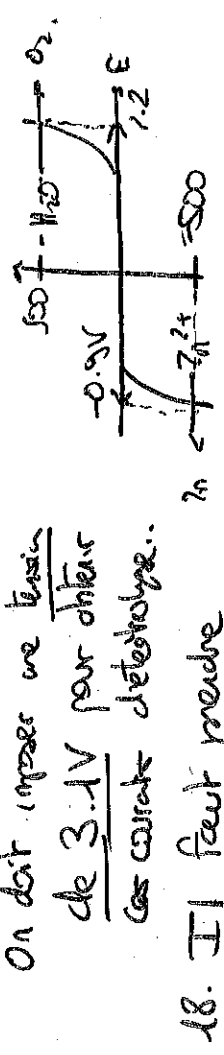
$$E_{H_2O} \approx E^0(O_2/H_2O) - E^0(H^+/H_2) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p_{H_2}} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{p_{H_2}^2} \right)$$

$$AN: E_0 = 1.23V$$

Il faudra appliquer une tension au minimum de 1.23V

17. La tension du proton est grande, sur cathode d'aluminium, devrait être associée au Zn^{2+}

On doit imposer une tension de 3.1V pour obtenir ces courants d'électrolyse.



18. Il faut prendre en compte la réduction du proton à $j \neq 0$ (en réalité, on a $j_{(H_2O/O_2)} = j_c(Zn/Zn^{2+}) + j_c(H^+/H_2)$)

Il faut donc surévaluer le courant anodique pour avoir $j_c(Zn/Zn^{2+}) \approx 500 A.m^{-2}$

S. Utilisation du zinc:

A. 19. Il s'agit d'une pile de corrosion où la corrosion est due à des différences en termes:

- de concentration
- d'impuretés
- de température



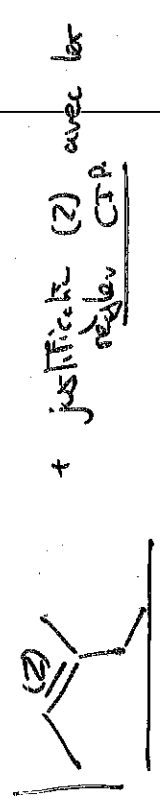
Mieux $Na^+, Cl^- \Rightarrow$ excellent conducteur ionique \Rightarrow facilite la corrosion. et "fermant" le circuit.



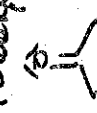
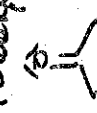
la structure n'est pas totalement déterminée puisque on ne connaît pas la stéréochimie de l'alcène.




21. Dans la 2^e expérience, on utilise le zinc comme anode sacrificielle. Il va donc protéger le clou en fer en s'oxydant à sa place.

Dans la 3^e expérience, le zinc sert à protéger des objets en fer: coque de bateau par exemple.

R. 22. Structure de A



23. Cuivre oxydés \Rightarrow  et 
 24. On ne s'arrêterait pas à l'aldéhyde, donc on aurait  et 

25. Les isomères possibles sont  non chiral,  non chiral,  chiral, composé C

Déterminez les règles CIP, 

26. Formule topologique de B  ou 

Exercice 1B:

De l'atome à la molécule

1. [P]¹⁵: [Ne] 3s² 3p³ → Se⁻ de valeur digne finitions
[S]¹⁶: [Ne] 3s² 3p⁴ → 6e⁻ de valeur.

Les éléments P et S appartiennent respectivement à la colonne 15 (pnictogènes) et 16 (chalcogènes).

2. L'énergie de première ionisation est l'énergie qu'il faut fournir pour extraire un électron d'un composé X en phase gazeuse.



On a alors pour hypothèse que:

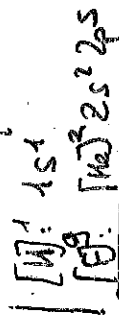
- énergie cinétique de X⁺, e⁻ est nulle
- X⁺ et e⁻ sont ∞ loin (sans interaction)

Dans la classification périodique,



Le phosphore est stabilisé par la présence d'une sous-couche p à moitié remplie. Il faut donc fournir un travail plus grand pour extraire un électron.

3. Structure électronique:



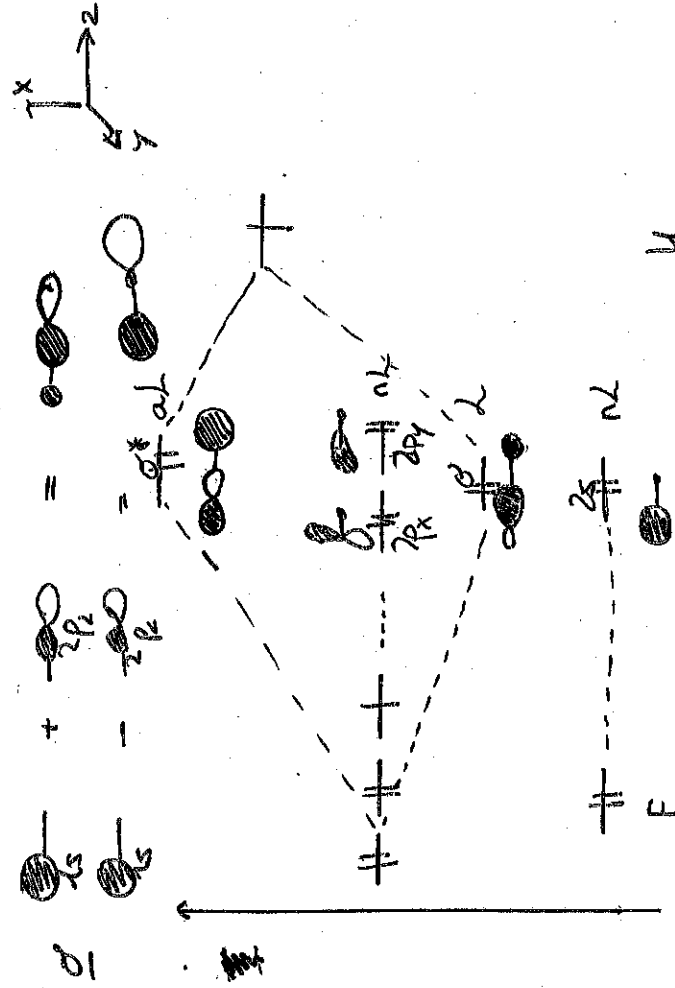
4. On se place dans le cadre:

- de l'approximation de Born-Oppenheimer (permet de séparer qu'il y a la partie électronique de l'énergie)
- de l'approximation monoélectronique (permet de considérer les électrons sous la force de l'atome d'onde monoélectronique (soit les OA)).

- de la combinaison linéaire orbitale d'onde permet de combiner les orbitales seules elles ont la bonne symétrie → on écart d'énergie faible

L'écart en énergie entre la 1s et la 2s est grand (en général), on prend 15-16 eV comme limite. On peut considérer qu'elles n'interagissent pas.

Il faut considérer deux interactions



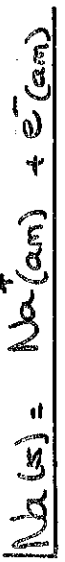
7. L'indice de Kausen est 0. Il n'est pas compatible avec ce qui est attendu de la formule de Lewis



Eq: En considérant une interaction à 30A Val faible (+ 2s), on avait l'indice de Lewis attendu.

L'électrolyte solvate dans l'eau

1. Équation de réaction



2. On considère que

$$[A] = \sum e^-(800 nm) f [e^-] \text{ d'après la loi de Beer-Lambert}$$

On a initialement

$$A_0 = 0.298$$

$$\frac{A.N}{[e^-]} = \frac{0.298}{4900 \times 1} = 6.34 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

3. Hypothèse : cinétique d'ordre 2.

$$v = k [e^-]^2 = - \frac{d[e^-]}{dt}$$

$$\Leftrightarrow - \frac{dA}{dt} = \frac{k}{\epsilon l} A^2 \Leftrightarrow \int_{A_0}^{A(t)} \frac{dA}{A^2} = - \frac{k}{\epsilon l} \int_0^t dt$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{1}{A(t)} - \frac{1}{A_0} \right) \frac{1}{\epsilon l} = \frac{k}{\epsilon l} t$$

Peut-être : $y = ax + b$ avec $a = 9355 t$ et $R^2 = 0.9997$
 $b = 3.35$

Le modèle d'ordre 2 est valide (R^2 est + dispersion élevée des résidus)

On calcule les finalités : $A_0 = 0.298$
 $k = 43.9 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

4. A.N.:

$$\begin{cases} \tau = 0.57 \cdot 10^{-9} \text{ dm} \\ b = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ NA = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{cases}$$

$$k_{diff} = 4\pi \times D \times r \times NA$$

$$k_{diff} = 47.9 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

On trouve $h \ll \lambda_{diff}$. La cinétique n'est donc pas limitée par la diffusion mais par l'étape cinétique de l'électrode (une réaction)

S. a. Par régression linéaire comme à Q3, on obtient $R^2 = 0.96$
 La cinétique d'ordre 2 n'est valable comme approximation qu'à très courts

b. Deux types de mécanismes en compétition

$$- \frac{dA}{dt} = k_1 A + \frac{k_2 A^2}{\epsilon l}$$

À faible concentration, (\Rightarrow temps longs)

$$- \frac{dA}{dt} \approx k_1 A$$

À forte concentration (\Rightarrow temps courts)

$$- \frac{dA}{dt} \approx \frac{k_2 A^2}{\epsilon l}$$

On applique la méthode des intégrales ex $[1, 3, 9]$

avec $A(t) \approx A e^{-kt}$

$$\Leftrightarrow \ln A(t) \approx \ln(A) - kt$$

Regress: $R^2 = 0.99562 \dots$

dispersion élevée des résidus

Le modèle d'ordre 1 est valide

Rq: On aurait pu le valider d'autres manières (ex: $-\frac{dA}{dt} = f(A)$)

$$- \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = k_1 + \frac{k_2 A}{\epsilon l}$$

En traçant $-\frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = f(A)$, on va obtenir une droite de pente $\frac{k_2}{\epsilon l}$ et d'ordonnée à l'origine k_1 .

Regress: $R^2 = 0.9999$ (en accord avec les conditions précédentes)

$$d'où \begin{cases} k_1 = 3.286 \text{ s}^{-1} \\ k_2 = 3.265 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{cases}$$

4. Réaction de transfert d'électrons : l'exemple des piles à combustible

1. $\Delta S_{We} = dq \cdot e = -nF d\xi$ (travail reçu par la pile).

2. On applique le premier principe / second principe sur le système pile

$$\begin{cases} dU = \delta Q + \delta W_P + \delta W_e \\ dS = \delta S_e + \delta S_c \end{cases} \quad \text{avec } \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \delta S_e$$

On a

$$G = U - TS + PV$$

$$dG = dU - T dS - S dT + P dV + V dP$$

$$= T_{ext} \delta S_e - P_{ext} dV + \delta W_e - T \delta S_e - T \delta S_c - S dT + P dV + V dP$$

$$dG = (T_{ext} - T) \delta S_e + (P - P_{ext}) dV - S dT + V dP + \delta W_e - T \delta S_c$$

Or on travaille à T et P fixés par le thermostat et le barostat (ext), ≤ 0

$$dG = \delta W_e - T \delta S_c$$

$$|dG| \leq \delta W_e$$

D'après les identités thermodynamiques,

$$dG = -S dT + V dP + \Delta_r G d\xi$$

$$dG = \Delta_r G d\xi$$

Le fonctionnement d'une pile étant réversible,

$$dG - \Delta_r G d\xi = -nF d\xi$$

d'où on tire $\Delta_r G$,

$$|\Delta_r G| = -nF e$$

3. On a par définition,

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

En se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham,

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{P, \xi}$$

$$|\Delta_r S| = -nF \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P, \xi}$$

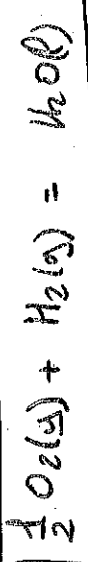
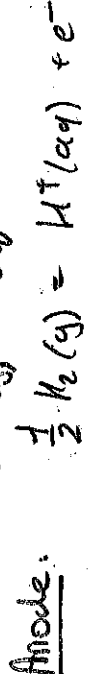
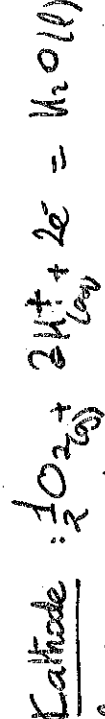
On en déduit

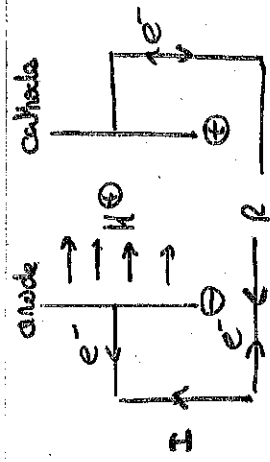
$$|\Delta_r H| = -nF e + T \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P, \xi}$$

4. Les avantages d'une pile à combustible sont les suivants

- O_2 et H_2 relativement peu chers. et abondants
- Fonctionnement en rendeur direct, pas besoin de cycle de charge

5.





$$6. \eta \approx \frac{\Delta W_{\text{e}}}{\Delta Q} \quad \text{or} \quad \Delta W_{\text{e}} = -nF e \Delta \phi = \Delta G \Delta \phi$$

$$\Delta G_{\text{ep}} = dH = \Delta S H d\phi$$

$$\text{d'où } \eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} < 1$$

7. En utilisant la loi de Hess, à 298K,

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(H_2, O, l) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta S}{\Delta T} = S_{\text{m}}^{\circ}(H_2O, l) - S_{\text{m}}^{\circ}(H_2, g) - \frac{1}{2} S_{\text{m}}^{\circ}(O_2, g)$$

$$= -266 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{AN } \eta \approx 1 - \frac{266 \times 298 \times 10^{-3}}{285.8} = 72.3\%$$

8. $e(298K) = -\frac{\Delta G(298K)}{nF}$

$$= -\frac{1}{2F} (\Delta H^{\circ}(298K) - T_{298} \Delta S^{\circ}(298K))$$

$$|e(298K)| = 1.07 \text{ V}$$

9. Dans le cadre de l'approximation d'Hellmuth,

$$|e(T)| = -\frac{1}{2F} \Delta H^{\circ} + \frac{\Delta S^{\circ} \times T}{2F}$$

10. La valeur calculée ne prend pas en compte les effets suivants :

- existence de surtension
- phénomènes dissipatifs (effet Joule)

En gros, tout ce qui introduit de la non-réversibilité

11. Or a

$$Q = \int_0^t I(t') dt' = I \cdot t \leftarrow \text{charge totale consommée sur les piles}$$

$$= 2F n_0(M_2)$$

$$\text{donc } n_c(M_2) = \frac{I \cdot t}{2F}$$

$$\text{AN: } \begin{cases} n_c(M_2) = 373.05 \text{ mol} \\ n_c(M_2) = 186.53 \text{ g} \end{cases}$$

S. Les métaux

1. Comme un gaz d'électrons. Les métaux sont caractérisés par les propriétés suivantes :

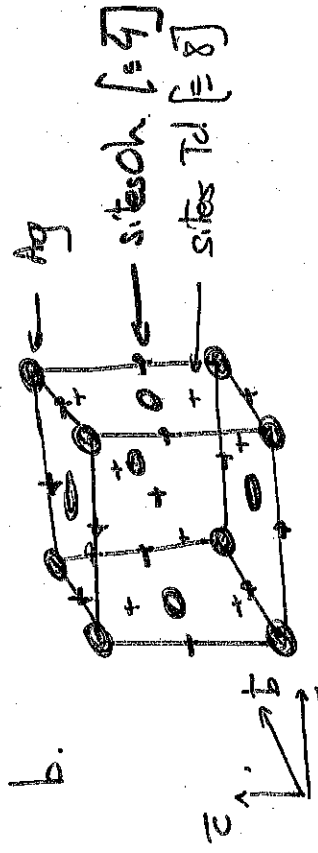
- électrique/Δ: Conducteur
- optique: forte réflexion dans le visible
- mécanique: ductiles, malléables et tenaces
- chimique: réducteurs.

$$2. \left\{ \begin{array}{l} \rho \approx \frac{4N(Ag)}{NA a^3} \\ \rho \approx \frac{2\sqrt{2} \pi(Ag)}{NA a^3} \end{array} \right. \Rightarrow \rho = \frac{2\sqrt{2} \pi(Ag)}{NA a^3}$$

$$\text{AN: } \rho = 1.7 \cdot 10^5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

3. a. Alliage d'insertion: Le composé Sb se répartit dans les interstices de A. Ici, ce sont les sites Td et Oh.

Alliage substitution: A est substitué par B.



c. Sites Oh:

$$\left. \begin{aligned} 2R_O + 2R_{Ag} &= a \\ 2R_{Ag} &= \sqrt{2}a \end{aligned} \right\} \Rightarrow R_O = R_{Ag}(\sqrt{2} - 1)$$

Sites Td:

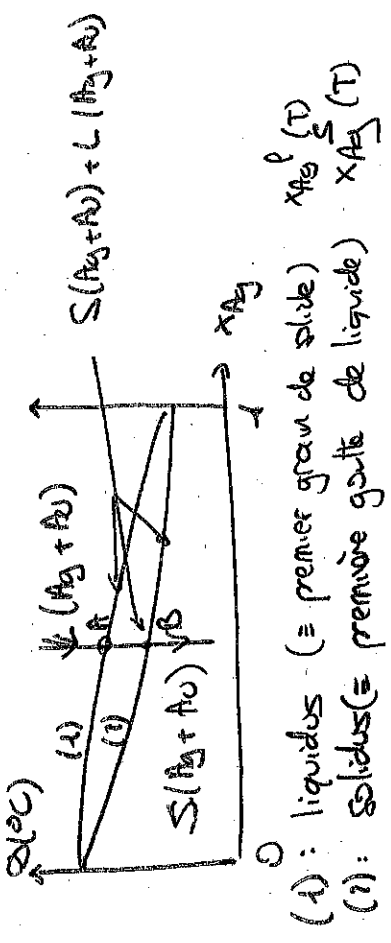
$$\left. \begin{aligned} R_T + R_{Ag} &= \frac{\sqrt{3}a}{4} \\ 4R_{Ag} &= \sqrt{2}a \end{aligned} \right\} \Rightarrow R_T = R_{Ag} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right)$$

AN

$$\left. \begin{aligned} R_O &= 59.65 \text{ pm} \\ R_T &= 32.36 \text{ pm} \end{aligned} \right\}$$

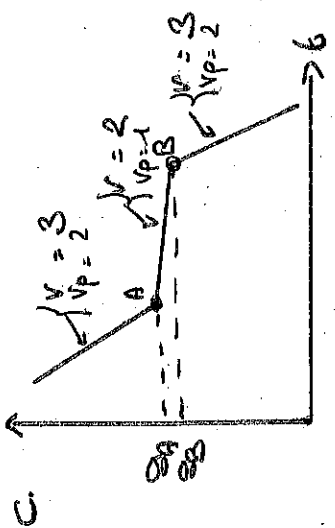
d. $R'_{Ag} > R_O, R_T \Rightarrow$ on a donc à faire à un alliage de substitution

4. a.



b. Ag et Au sont miscibles:

- à l'issue du diagramme binaire, fusées simples
- paramètre cristallin fournis $\rightarrow R \sim R'$ (à rayon) \rightarrow même maille cristalline



d. Théorème des moments:

$$x^L = \frac{MS}{LS} = \frac{x_{Ag}^L - x_{Au}^L}{x_{Ag}^L - x_{Au}^L} = \frac{0.6 - 0.55}{0.7 - 0.55}$$

$$\left. \begin{aligned} x^L &= 0.33 \\ x^S &= 0.66 \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} n_{Ag}^L &= x_{Ag}^L n_{tot}^L = x_{Ag}^L \times P \times n_{tot} \\ n_{Au}^S &= (1 - x_{Ag}^S) n_{tot}^S = (1 - x_{Ag}^S) \times S \times n_{tot} \end{aligned} \right\}$$

AN:

$$\left. \begin{aligned} n_{Ag}^L &= 0.7 \times 0.33 \times 10 = 2.31 \text{ mol d'Ag solide} \\ n_{Au}^S &= 0.45 \times 0.66 \times 10 = 2.97 \text{ mol d'Au solide} \end{aligned} \right\}$$

Exercice 10

I. Catalyse asymétrique par les métaux de transition

1. Réaction 1: Catalyse homogène par le complexe de Wilkinson avec un Rh de no. égal à 1

Méthode présente l'avantage d'apporter:

- une excellente chimio-sélectivité: sélection de la C=C au lieu de celle de l'α-énone
- une excellente spécificité: possibilité de changer les ligands facilement pour obtenir la réactivité et la sélectivité désirée

Réaction 2 & 3: Catalyse hétérogène par Ni Raney et Pt(s) qui présentent l'avantage

- faciliter la récupération et la réalisation du métal
- possibilité de réaliser des réactions en conditions extrêmes = haute pression, (ex: $P_H = 65$ bars), haute température, ...

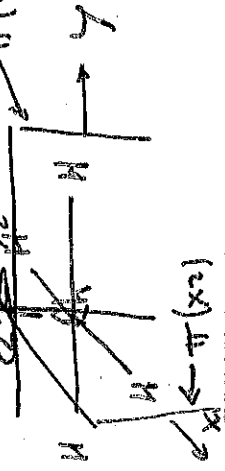
Orbitales moléculaires d'un complexe plan carré:

2. D'après les règles de l'Aufbau,

$$[M]^{-2} = \frac{1s^2}{[Rh^+]^{44}} = [Kr]^{36} 4d^6$$

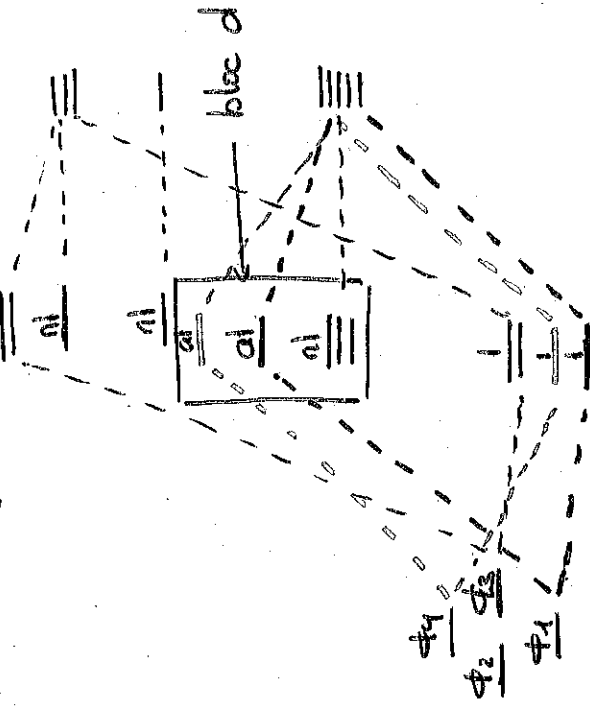
e⁻ de valence

3. On va chercher à identifier les orbitales de même symétrie qui ont un recouvrement non nul.



Orbitales	$\pi(xz)$	$\pi(yz)$	$\pi(xz)$	$\pi(yz)$
ϕ_1	S	S	S	S
ϕ_2	A	S	S	ϕ
ϕ_3	S	A	S	ϕ
ϕ_4	S	S	S	A
SS	S	S	S	S
SPx	S	A	S	ϕ
SPy	A	S	S	ϕ
SPz	S	S	S	ϕ
4dz ²	S	S	S	S
4dx ² -y ²	S	S	S	A
4dxy	A	A	S	A
4dxz	S	A	A	ϕ
4dyz	A	S	A	ϕ

On obtient le diagramme suivant



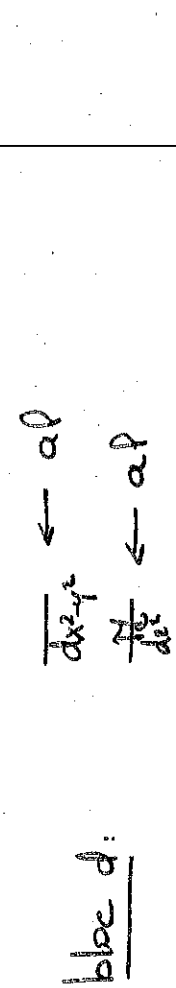
l: lant
nl: non lant
al: anti lant

Rq: l'interaction $4d_{z^2} - 4p_z$ donne l'ordre $5s - 4p_1$ par des raisons d'écart en énergie. On peut donc négliger l'interaction σ 3 orbitales par une σ 2 orbitales.

4. On aurait pu perdre un autre d'inversion qui est un meilleur élément de symétrie.

5. En remplissant le diagramme, on a avec 16e

On regarde la position par rapport aux orbitales d'origine

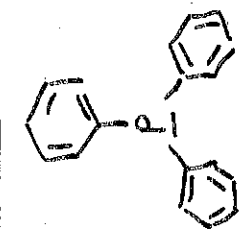


On remarque que si l'on ajoute plus de 16e, le complexe est destabilisé par le fait que l'on remplit des orbitales fortement antiliantes tel que dx_{yz} .

On a donc en général des complexes plan carrés d'16e

Extension au complexe de Wilkinson:

6. Schéma de Lewis:



En notant de Gillespie, l'ordre catal est AX_3E
 En VSEPR, la géométrie est donc pyramide trigonale
 L'angle idéal est de 109.25°

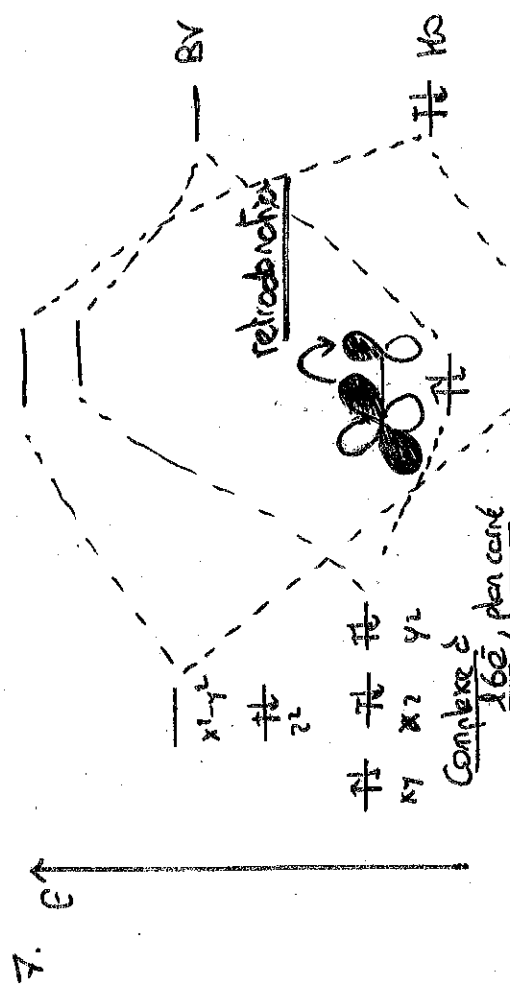
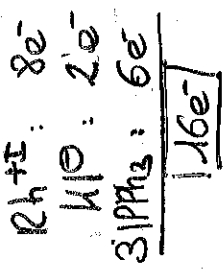


Diagramme d'électron: En ionique

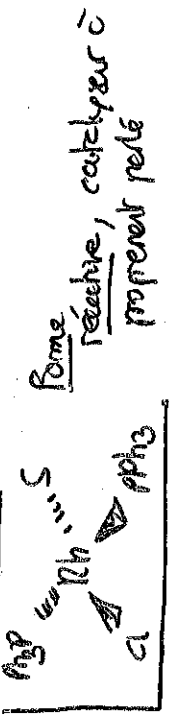


Etude du mécanisme d'hydrogénation:

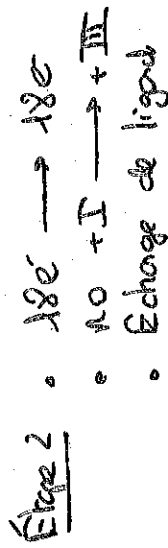
8. On somme les atomes et sites du cycle, par obtenir:

$$I = (q) + h(q) = - (q)$$

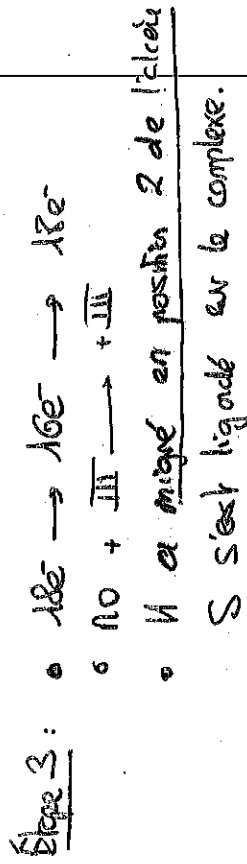
9. Il n'agit pas dans l'équation de réaction, il s'agit donc du catalyseur. Pour être plus précis, on parle de complexe pré-catalyseur, car la forme catalytique active est



10. Étape 1 : . passage $16e^- \rightarrow 18e^-$
 • no passe + I \rightarrow + III
 • Syn-addition de H_2 (non polarisé)
 II s'agit d'une addition oxydante



II s'agit d'une substitution (non oxydante)

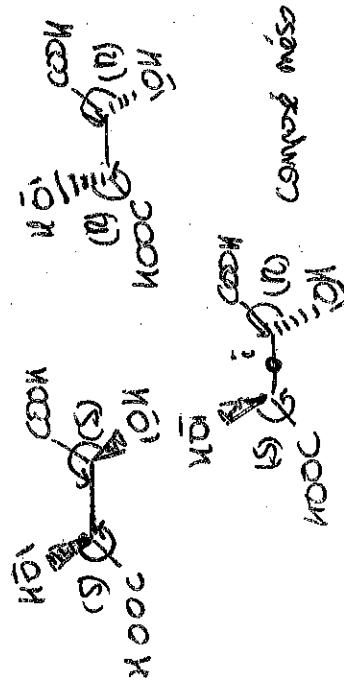


II s'agit d'une insertion (1,2) (migration) suite d'une complexation d'un molécule de solvant.

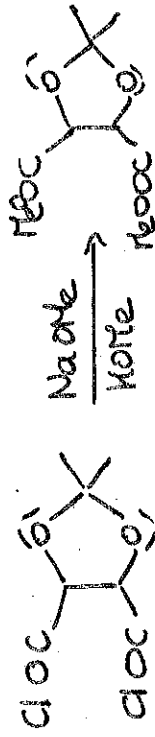
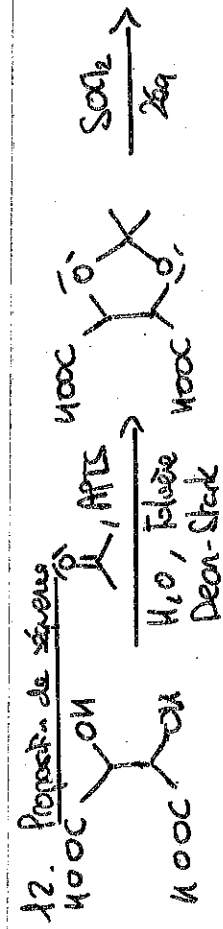
Hydrogénation énantioselective en présence d'un complexe à

ligand chiraux

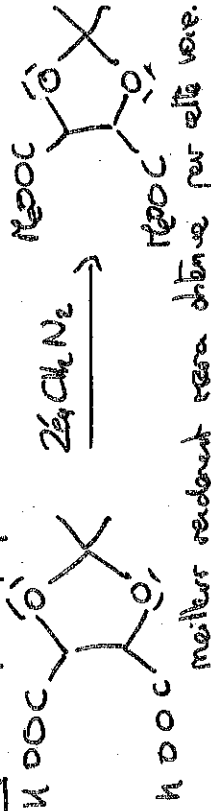
11. Stereoisomère de l'acide tartrique



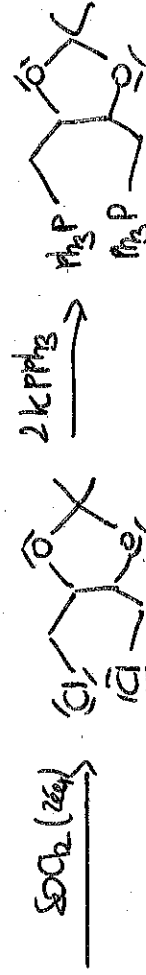
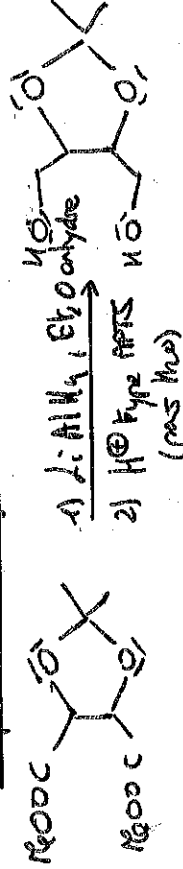
II γ a β stéréoisomère de configuration



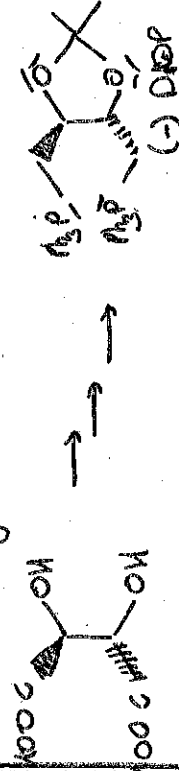
Rg: On peut proposer aussi directement



13. Proposition de séquence



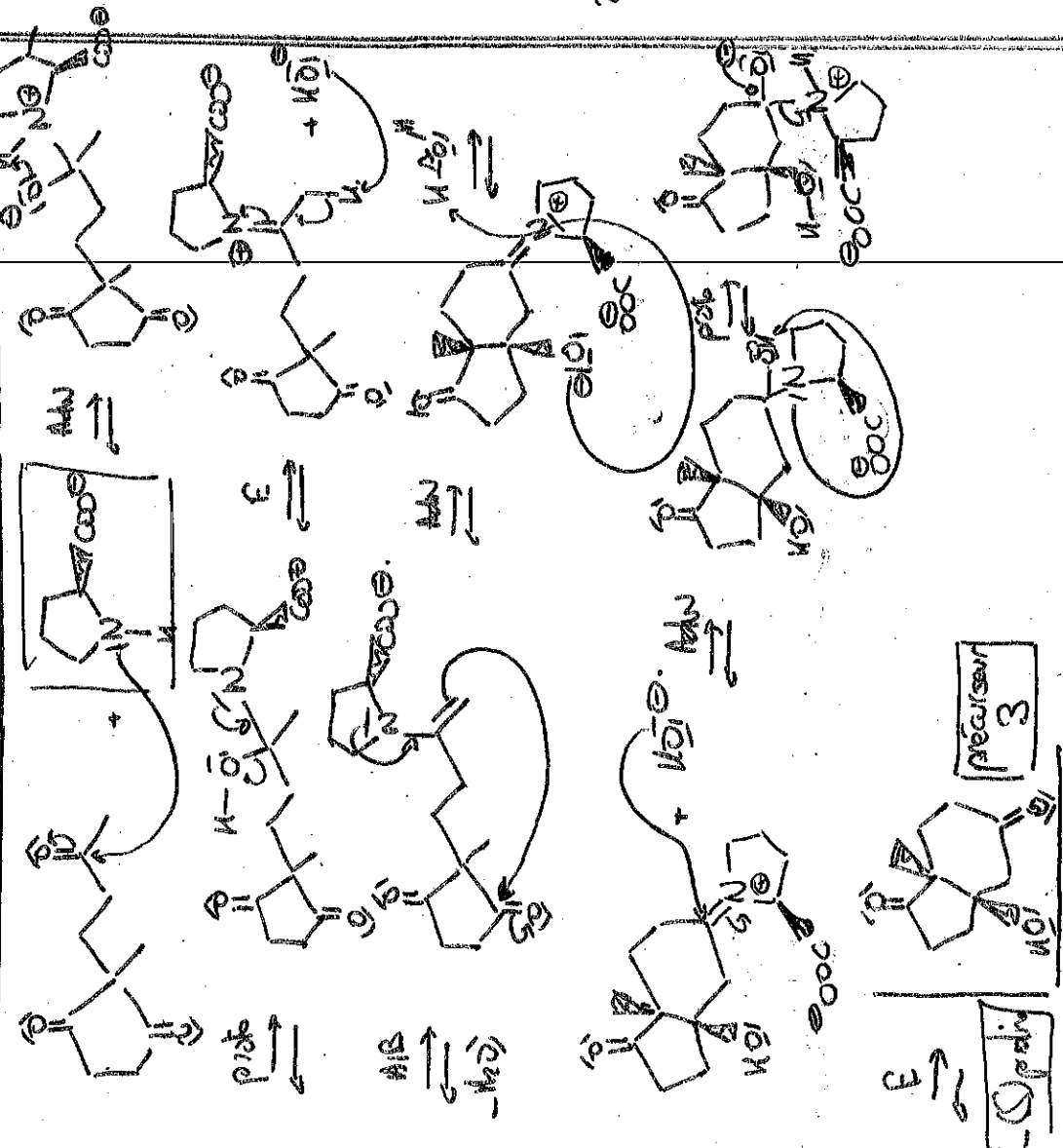
14. On a juste à fixer la configuration des 2 C*



$$15.) ee = |x_0 - x_5| = 0.95 \Leftrightarrow$$

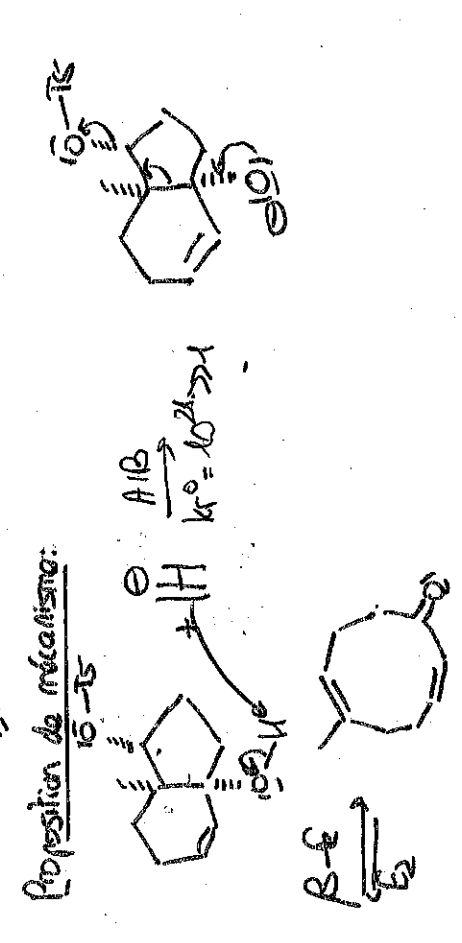
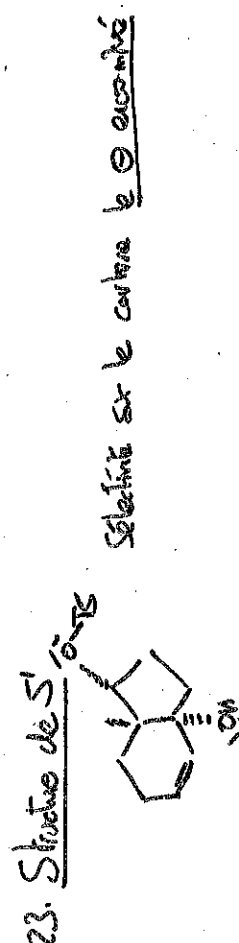
$$\left\{ \begin{array}{l} x_0 = 97.5\% \\ x_5 = 02.5\% \end{array} \right.$$

Conversion cétone → énantiomère / cyclisation et régénération :



Catalyseur régénéré
 La proline est régénérée, elle agit ici comme un catalyseur actif la nucléophilie du carbone en α du cétone. De plus, elle permet d'induire de la stéréosélectivité par le biais du C^* (asymétrique)

22. Séquence ? :
- 1) Aménagement fonctionnel avec réduction de $C=O$ et $C-OH$.
 - 2) Déshydratation en format un bon nucléofuge à l'aide de DMSO (Mitsunobu au début).
 - 3) Protection de la fonction alcool par un ester silylé -OTMS
 - 4) BH_3 . S'il agit comme NbH_4 a donner des hydrogènes mais de manière sélective. on obtient donc majoritairement l'alcool (9)
 - 5) Déprotection de l'alcool par H^+ . la base faible NH_4^+ permet de capter le proton de H^+ .



24. Lors de la séquence 5, on a :
- réduit sélectivement l'estér en aldéhyde, puis alcool (ils ont dit en même temps en bage & s et
 - formation d'un pont porteur tosyl
 - déprotection α de la cétone cycle pour $S_{N}2$ (attaque longue)
- On peut faire une réaction de Wittig avec $=PPh_3$