

## Exercice 1A

Étude du rayon de sodium.

1.  $[Na^+]= [Ne]^{40} \cdot 3S^{-1}$  dans les règles de l'affichage

C'est un élément de la famille des alcalins.

$$\text{II } \gamma_a \quad \begin{cases} A = 23 & (\text{nucéaire}) \\ Z = 11 & (\text{protons}) \\ N = A - 2 = 12 & (\text{neutrons}) \end{cases}$$

2. Soit  $N$  le nombre de nucléide dans un échantillon fermé. Le temps de demi-vie correspond à l'instant  $t_{1/2}$  où le nombre de nucléide est divisé par 2.

$$N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2}$$

$$\text{On a } t_{1/2} = \begin{cases} 2.6 \text{ ans pour } {}^{24}\text{Na} \\ 15 \text{ h pour } {}^{24}\text{Mg} \end{cases}$$

Le signal est proportionnel au nombre de positron/électron émis. Il est donc plus intéressant de prendre le  ${}^{24}\text{Na}$  (activité la plus rapide).

3. On a en qualité de mesure

$$-\frac{dn}{dt} = k n \quad \text{ou } n: \text{nombre de mol de } {}^{24}\text{Na}$$

$$\Leftrightarrow \int_{n_0}^{n(t)} \frac{dn}{n} = -k \int_0^t dt$$

$$\Leftrightarrow n(t) = n_0 e^{-kt}$$

$$\text{On cherche } T / n(T) = \frac{N_0}{2}$$

$$\Leftrightarrow T = \frac{\ln(2)}{k}$$

$$\text{AN: } k = \frac{\ln(2)}{T} = \frac{\ln(2)}{15} = 46.2 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

4. Avec les données de l'énoncé,  
 $n_0 = 20 \text{ mol de } {}^{24}\text{Na}$  introduit.

$$\text{AN: } n_0 = 20 \text{ mol}$$

Au bout de 6h, il reste  $n(6h)$  mol de  ${}^{24}\text{Na}$

$$\text{AN: } n(6h) = 20 \cdot \exp\{-46.2 \cdot 10^{-3} \times 6\}$$

$$n(6h) = 7.58 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Or on sait que

$$\left. \begin{array}{l} Cs(6h) \times V_{\text{Sang}} = n(6h) \\ Cs(6h) \times V_0 = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \end{array} \right\}$$

$$\text{donc } V_{\text{Sang}} = \frac{V_0 \cdot n(6h)}{1.5 \cdot 10^{-8}}$$

$$\text{AN: } \frac{V_{\text{Sang}}}{S. \text{ OSL}}$$

Soir par un homme de 80 kg,  $63.2 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$

On obtient une valeur inférieure à la valeur attendue (bon ordre de grandeur). Le patient a pu subir une hémorragie qui expliquerait cette valeur.

ANS: On sur-estime  $V_{\text{Sang}}$  ici en négligeant les processus biologique.

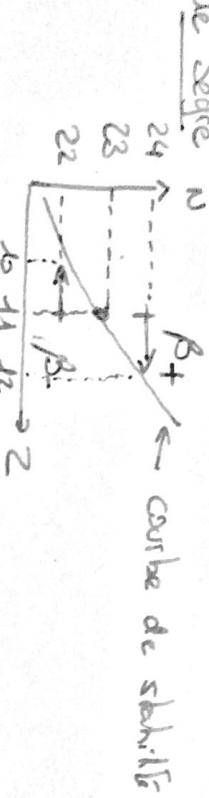
### 3. Suite



$\bar{\nu}_e$ : neutrino  
 $\bar{\nu}_e$ : antineutrino.



Pg: Cela est interprétable à l'aide du diagramme de Segré



Propriétés physico-chimiques du sodium.

S. D'après le doc 1, Na(s) est C.C.

$$Z = 2 \quad (\text{multiplicité})$$



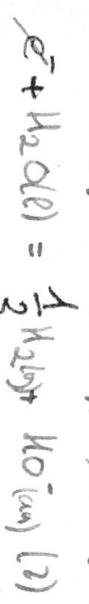
$$4R = \sqrt{3}a \quad (\text{condition de cohérence})$$

$$\text{or } d = \frac{R}{a_{\text{Na}}} = \frac{Z \cdot M(\text{Na})}{N_A \cdot a^3 \rho_{\text{Na}}}$$

$$\text{A.N.: } d = \frac{2 \times 23}{6.02 \cdot 10^{23} \times \left( \frac{4}{\sqrt{3}} \times 186 \times 10^{-10} \right)^3 \cdot 106}$$

$$d = 0.96 < 1 \rightarrow \text{Na flotte} \quad \text{-->}$$

6. Équation de réaction :  $\text{Na}(s) = \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$  (1)



Pg: En général, l'eau de robinet est légèrement basique

et l'eau de mer l'est. Une exp. en milieu H<sup>+</sup> ne serait pas correcte.

#### Thermodynamique:

$$\Delta r G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T = -RT \ln(Kr)$$

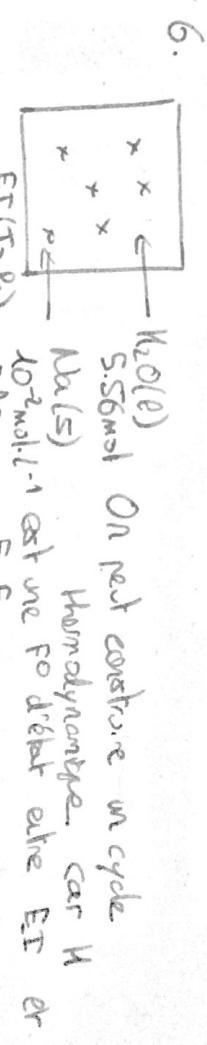
$$= 0 \text{ car } E^\circ(\text{H}^1/\text{H}_2\text{O}) = 0$$

$$\text{donc } k_N^\circ(T) = e^{-\frac{nF}{RT} E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na})}$$

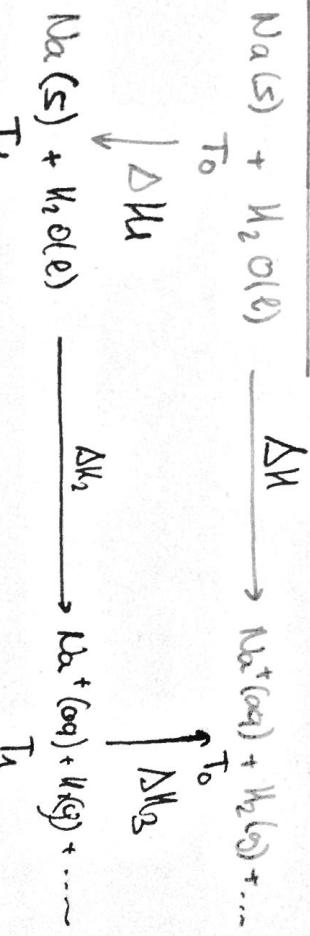
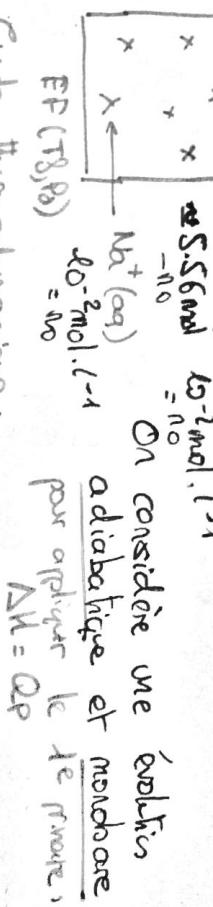
$$\text{A.N.: Avec } \alpha = \frac{RT}{F} \ln(kr) = 0.06 \text{ V}$$

$$\Leftrightarrow k_r^\circ(T) = 10^{45} \gg 1$$

La réaction est totale et quasitotale.

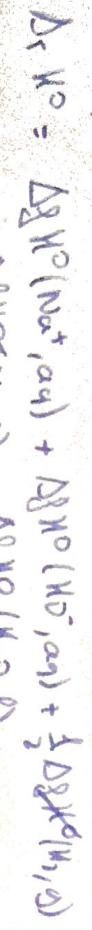


On considère une évolution adiabatique et monoatomique pour appliquer le 1<sup>er</sup> principe :  $\Delta H = Q_p$



À 298 K, on a d'après la loi de Hess

$$= \Delta H^\circ (\text{ESR})$$



$$\text{A.N. } \Delta H^\circ (298\text{K}) = -180 \text{ kJ/mol}^{-1}$$

Or  $\Delta H = 0$  (hypothèse adiabatique)



$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

$$\sum_{\text{P}} n_i(a) C_p^\circ (T_4 - T_0) + n_0 \Delta H^\circ \text{HO} - \sum_{\text{P}} \frac{n_i(b)}{10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}} C_p^\circ (T_4 - T_0)$$

$$\Rightarrow T_4 = T_0 + \frac{\sum_{\text{P}} n_i(b) C_p^\circ - \sum_{\text{P}} n_i(a) C_p^\circ}{\Delta H^\circ}$$

$$T_4 = T_0 + \frac{\sum_{\text{P}} n_i(b) C_p^\circ - \sum_{\text{P}} n_i(a) C_p^\circ}{\Delta H^\circ}$$

### Elaboration industrielle de Na(s):

10. On ne peut travailler qu'avec un mélange de gels fondus à cause:

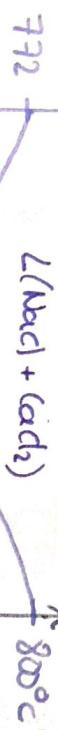
\* Liquide pur  $\Rightarrow$  Travailler à la température de corps pur de Na(s), soit à 800 K (moule intérieur, coût, réacteurs, ...)

\* Solide pur  $\Rightarrow$  Travailler avec des composés diffusant peu. Les réactions sont très lentes (diffusion plus lente que combustion)

\* Solutin aqueuse  $\Rightarrow$  On détruit Na(s) dans HO(l).

L'ex.: On peut utiliser les denrées de l'environnement pour justifier

11. Diagramme binnaire à échelle (num misables)



### B. Proposition de formule:



### Équation de réaction



N.B.: le sucre présente une incohérence. On traite en général les oxydes avec l'oxydation par O<sub>2</sub>. (c'est ce qui se passe en vraie, pour faire des oxydes, on part des des hydroxydes et on les chauffe par les deshydratateurs) = industriel

La présence de Na<sub>2</sub>O a pour effet d'acidifier le vase pour pH ~ 8.

9. On le conserve sous forme de pastille solide qui présentent une couche d'oxyde à la surface du fait de l'oxydation par O<sub>2</sub> de l'air.

- Rq: • On calcule ici une borne supérieure de la température attenue.
- On se place dans l'approximation d'Elmgren
- L'ouv. se sera complètement répondu. Chavit bien la limite des raisonnements.

A.N :  $T_4 = 298 + 923$

$$\underline{T_4 = 1221\text{ K}}$$

- EQUATION DE RÉACTION
- 1)  $2\text{Na(s)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  (oxyde)
- 2)  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2(\text{Na}^+(\text{aq}); \text{HO}^-(\text{aq}))$  (hydroxyde)

Sur la droite horizontale,

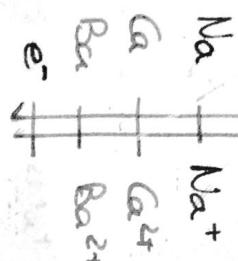
- On desire ne pas avoir de  $\text{NaCl(s)}$  pour ne pas mettre un  $\text{X}_S$  de réactif qui ne participera pas à la réact.
- On ne veut pas travailler avec  $\text{XNaCl}$  trop faible.

pour la même raison.

Le meilleur compromis est donc le point  $\Pi$ .

12. Si on place les différents couples en solution de sel fondu:

$\Delta \text{Pas droit}$



$nE^\circ$

On va former des dichlore  $\text{Cl}_2(\text{g})$  (sa teneur en  $\text{Cl}$  est très...)

Équation de réact.



13. Allure  $i-E$

$E_{\text{eq}}(\text{Na}^+\text{Na})$

Utilisation du sodium métallique:

15. En classant les espèces par:

$\text{H}_2\text{O}^\ominus$  (aq)       $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

$\text{HS}^\ominus$  (aq)       $\text{S}^{2-}(\text{aq})$

$\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$

Tension minimale à

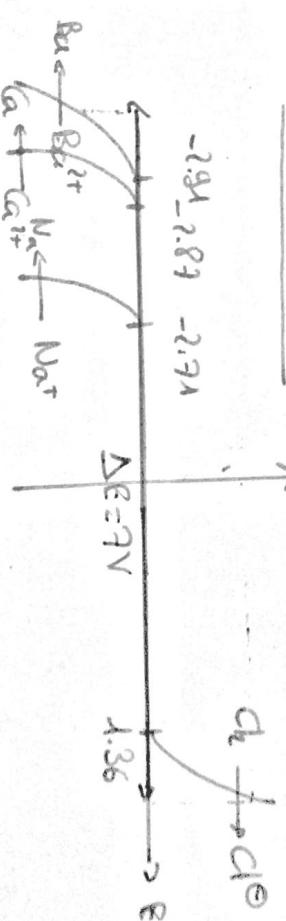
atteindre

On peut faire une estimation en calculant standard  $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{Na}^+/n\text{e})$

$$|\Delta E^\circ \approx 4.07 \text{ V}|$$

On a appliquée une tension  $\approx 7 \text{ V}$ . Cette différence est prévisible du fait des intensités auxquelles on a affaire. La différence montre des surtensions cathodiques et anodiques.

14. Allure  $i-E$  en  $^\circ$ :



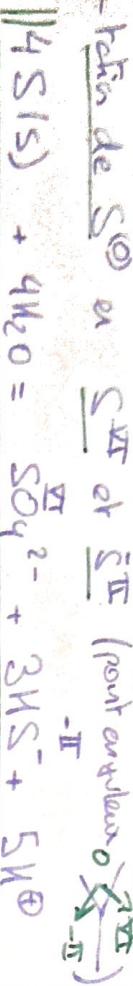
On voit que l'on synthétise à la cathode majoritairement du Na mais on réduit en partie et en bien plus faible mesure le calcium et le barium.

|| On aura donc entre 0.5% et 1% d'impuretés de calcium et de barium.

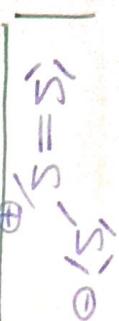
On peut faire une estimation en calculant

16. On regarde les dommages disjoints avec  $\text{NaO}$  à  $\text{pH} > 7$ . Il n'y en a pas. Il n'y a donc pas d'oxydation des composés de cette par  $\text{NaO}$ .

On a une seule réaction possible, il s'agit de la dismutation de  $\text{S}^{\ominus}$  en  $\text{S}^{\frac{VI}{II}}$  et  $\text{S}^{\frac{V}{IV}}$  (point entier  $\text{O}_{\frac{-II}{-IV}}$ )

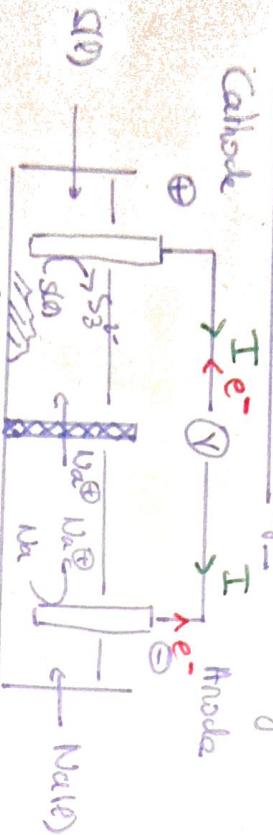


17. Schéma de Lewis:



On a en rotation de Gillemse un solide  $\text{X}_2\text{E}$ . D'après modèle VSEPR, géométrie est cubique

18. Accumulateur en mode décharge : rôle génératrices



Nb:  $\text{Na}_2\text{S}$

membrane  
semi-perméable

19. Pour le système à l'équilibre, on a:

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{Na}^+\text{Na}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Na}^+]_0}{c_0} \right)$$

$$\alpha(\text{Na}) \approx 1$$

car solvatia  
(quasi CP).

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{S}, \text{S}^{\frac{3}{2}\ominus}) + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{[\text{S}^{\frac{3}{2}\ominus}]_0}{c_0} \right)$$

$$\alpha(\text{S}) \approx 1$$

avec  $[\text{X}]_0$  la concentration de l'espèce X dans le compartiment  $\text{H} (= \oplus)$  ou  $\ominus$ )

Or avec l'équation de l'équation

$$\text{Na} = \text{Na}^+ + e^- \times 2$$

$$\frac{3}{2} \text{S} + 2e^- = \text{S}_3^{\frac{3}{2}\ominus}$$

$$\Delta rH^\ominus = 2\Delta rH^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) + \Delta rH^\ominus(\text{S}_3^{\frac{3}{2}\ominus})$$

$$-2\Delta rH^\ominus(\text{Na}, s) - 3\Delta rH^\ominus(\text{S}, s) = 0$$

car Etat standard de référence

On appelle  $E^\ominus_{\text{pile}}$  =  $E^\ominus_{\text{pile}}$

Calcul de l'enthalpie de formation standard:

$$\Delta rH^\ominus = 2\Delta rH^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) + \Delta rH^\ominus(\text{S}_3^{\frac{3}{2}\ominus})$$

Loi de  
 $\Delta rH^\ominus(\text{Na}, s) - 3\Delta rH^\ominus(\text{S}, s) = 0$

$$\text{On appelle } \Delta rH^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) \approx \Delta rH^\ominus(\text{Na}^+, \text{aq})$$

On se placera donc le cadre de l'approximation d'ellipsoïde

$$\Delta rG^\ominus = -2Fe^\ominus_{\text{pile}} = \Delta rH^\ominus - T\Delta rS^\ominus$$

$$E^\ominus_{\text{pile}}(T) = -\frac{\Delta rH^\ominus}{2F} + \frac{\Delta rS^\ominus}{2F}T = 1.79V$$

$\frac{\partial}{\partial T} = -0.90 \text{ mV/K} = \alpha$

A.N. :

$$\Delta rH^\ominus = (\alpha T - e^\ominus_{\text{pile}}) \times 1F$$

$$= -284.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On a alors

$$\Delta G^\circ(\text{S}_3^{10}, \text{sol}) \approx \Delta H^\circ - 2 \Delta H^\circ(\text{Na}^+, \text{aq})$$

$$\underline{\text{A.N.}}: |\Delta G^\circ(\text{S}_3^{10}, \text{sol})| \approx 195 \cdot 3 \text{ kJ/mol}$$

20. La capacité va nous permettre de renvoyer à la charge stockée dans la batterie.

$$\text{Soit } C = 240 \text{ Ah} \Rightarrow 240 \times 3600 = Q$$

$$Q = 864000 \text{ C}$$

Loi de Faraday :

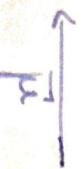
$$Q = F n(\text{Na}) = 2F n(\text{S})$$

$$\Rightarrow \begin{cases} m(\text{Na}) = M(\text{Ne}) \cdot \frac{Q}{F} \\ m(\text{S}) = M(\text{S}) \frac{Q}{2F} \end{cases}$$

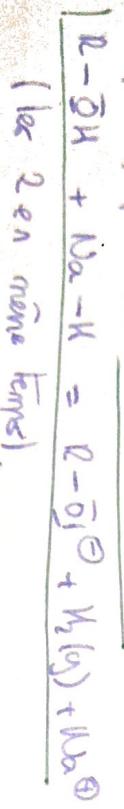
$$\underline{\text{A.N.}}: \begin{cases} m(\text{Na}) = 206 \text{ g} \\ m(\text{S}) = 143 \text{ g} \end{cases}$$

Polarité de la liaison Na-H :

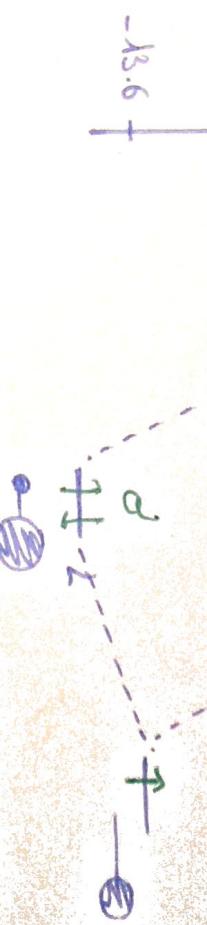
21. Polarité de la liaison



On peut proposer la formule des liaisons



23. Dans l'état fondamental, on a  $(\sigma)^2 (\pi)^0 (\sigma^*)^0$ . On retrouve bien la polarité car la densité d'échange est très localisée sur l'atome d'hydrogène.



### Exercice 1B

#### A. Structure

1. Départ l'Infous:  $[In]^{4+} : [Kr]^{36}S_{2}4d^{10}5p^1$

Il s'agit de: - la 5<sup>e</sup> période ( $n=5$ )  
- la 13<sup>e</sup> colonne ( $13^{\text{e}}$  au dessus de Kr)

- Par 1 mol de  $In_2O_3$ , on a 2/5 mol d'In. Soit en masse:

$$w(In) = \frac{2M(In)}{2M(In) + 3M(O)} = \frac{A_N}{A_N + 3} = \frac{82.7}{82.7 + 3} = 82.7\%$$

Dans l'I.T.T.O, on a alors  $0.9 \times w(In) = 74\%$

3. L'oxygène est de coordination 4 (4 In voisins + c.e. Ta)

4. On compte 6 O par maille soit 48 O par maille.  
On a deduit qu'il y a 32 In par maille.

5. Condition de coïncid:

$$R_{In} + R_O = \frac{\sqrt{3}a}{8} \quad (\text{grande diagonale})$$

$$A.N.: R_{In} + R_O = 2 \times 5.1 \text{ pm}$$

6. Les rapports ioniques indiquent  $R_{In} + R_O \approx 220 \text{ pm}$ . La structure est compatible avec les rapports (O a de la place rur uner dans un site Ta)

B- Lixiviat de "e-cléchots":

7. Coupes rongées sur les coupes de Mo de pente

- 0.06 mV / décade.

La frontière  $In_{0.5}(s)/In(s)$  est parallèle à celle de Mo, la pente est donc de - 0.06 mV / décade

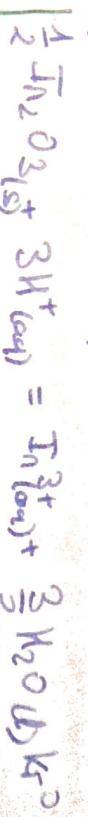
$$\alpha [2In(s) + 3H_2O] = In_2O_3(s) + 6H^+ + 6e^-$$

Nec Nest, on aurait une pente de  
- 0.06  $\times \frac{8}{6} = - 0.06 \text{ mV / décade}$

(ce qui est en accord avec la mesure précédente)

8. Le domaine  $In(s)$  est complètement disjoint avec celui de l'oxyde.  $In(s)$  est donc oxydé en mises en œuvre.

g. L'équilibre (1) correspond à la fraction véliale sur



10. La fraction est à pH = 3.1

$$\text{Soit } K_{s,I} = \frac{a^{3/2}(In^{3+})}{a^{1/2}(H^+) a^{3/2}(In_2O_3)} = 1 \Rightarrow \frac{[In^{3+}]^{3/2}}{[H^+]^3} = 1$$

$$A.N.: K_{s,I} = \frac{10^{-2}}{(10^{-3})^3} = 2 \cdot 10^7 \gg 1$$

11. On a trouvé  $\log(K_{s,I}) \approx 7.3 > \log(K_{s,II})$

On peut donc séparer en milieu acide  $In^{IV}$  de  $In^{III}$  (le premier réagira sans forme d'oxyde alors que l'autre passera en solution).

L'ajout de chlorure aura pour effet d'augmenter la

constante de réaction  $\log(K_{s,I}) = \log(K_{s,II}) + \log(K_c)$

On aura donc une plus grande proportion dimanche en fonction ce qui n'est pas désiré. Il faut mieux travailler avec  $K_{s,II}$  plutôt que  $K_c$ .

12. On sait  $K_{SII} = 10^{21} \gg 1$ . La réaction est quasiment : on dirait beaucoup d'importance de  $\text{Sn(II)}$ .

### C Extraction par évant.

13. La réaction est exothermique  $\Delta H^\circ < 0$  (elle libère de l'énergie sous forme de chaleur).

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_\text{O} - T \Delta S^\circ$$

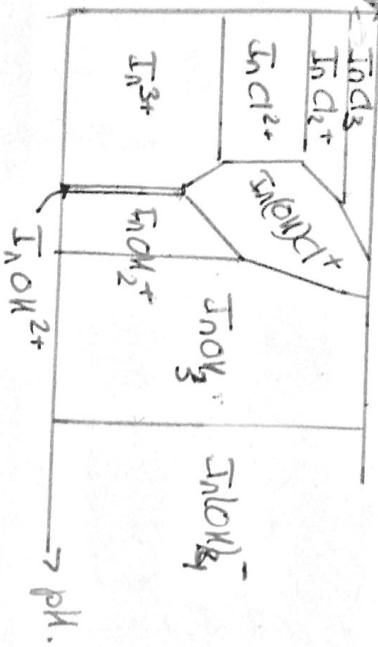
AN

$$\Delta H^\circ (300\text{K}) = -14.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La réaction est spontanée ( $\Delta G^\circ < 0$ ). On dir

quelle est exergonique

14. En classant les substituants par  $\log K^\circ$



Avec le diagramme Q.15, on a  $\log (\text{ClO}_4) = 0$  par mol. l<sup>-1</sup>. En milieu acide, l'espèce majoritaire est celle du domine A soit  $\text{InCl}_3$

Cette espèce est neutre et non chargée. On salbat à ce qu'elle ait une très forte affinité avec la phase organique.

15. En milieu HCl, on remarque que sur toute la

pente de  $[\text{In}]_\text{aq}$ , l'écart entre In et les autres molécules est assez de 10 à 1000 de D.

Cela signifie qu'en avançant une sélectivité 10 fois meilleure de  $\text{In}$  en phase organique que dans le cas du fer ou de Sn

du fer ou de Sn

16. On cherche le composé d'après fig 5 et 6 qui propose le plus petit coefficient de distribution D

À priori, la rate associé à  $\text{HgSO}_4$  est plus grande que celle associée à  $\text{HCl}$ .

Fig : On peut faire une analyse plus poussée en comparant

la sélectivité sera donc meilleur en présence de  $\text{HCl}$ .

- back extraction plus intéressante que le procédé précédent au bout  $\sim 30$  min

17. On réalise :

1. L'extraction permettant de recuperer  $\text{In}^{3+}$  à 99,5 % importés de  $\text{Sn}^{4+}$  et test en milieu HCl.

2. Ajout de  $\text{D}_2\text{EHA}$  en solution dans le benzène pris back extrait au bout  $\sim 30$  min.

3. On répète  $\text{In}^{(III)}$  à phase organique

demandé cationne. On peut répéter l'étape 2 et 3 pour améliorer la réaction.

#### D. Récupération de l'indium métallique:

20. On est à  $pH = 2$

Avec Nas<sup>-</sup>, on a à l'équilibre homodynamique:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.06 \times 2 = -0.12 \text{ V / ESH.}$$

$$E_{\text{eq}}^{\text{eq}} (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 - 0.06 \times 2 = 1.11 \text{ V / ESH.}$$

On mesure l'écart entre  $E_c$  et  $E_{\text{eq}}$  avec

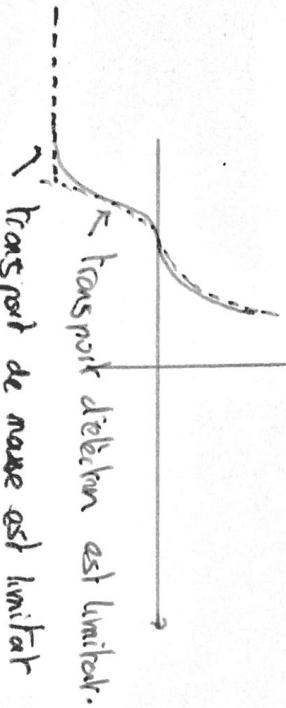
$$\rho_c = E_c - E_{\text{eq}} (\text{H}^+, \text{H}_2)$$

$$\rho_c = -0.57 + 0.12 = -0.45 \text{ V / ESH}$$

21. La présence du palier est liée à la diffusion (et à la convection naturelle). C'est la compétition entre les deux qui bloque la croissance de la couche de diffusion.

Le proton est le hydrogène formé au cours de la réaction. Il ne sera pas limité par le transport de matière mais seulement par le transport d'électrons.

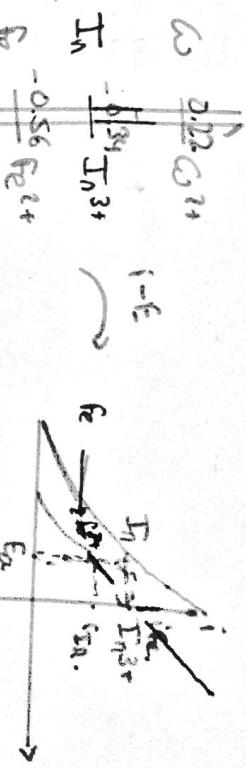
L'indium /  $\text{In}^{3+}$  forme un couple lab. Ils sont limités par le transfert d'électrons rapide de leur potentiel d'équilibre puis par l'apport de matière aux grands potentiels.



transport d'électrons est limitatif.

transport de matière est limitatif

22.



$$E_0' = E_0 - 0.06 \text{ pH}$$

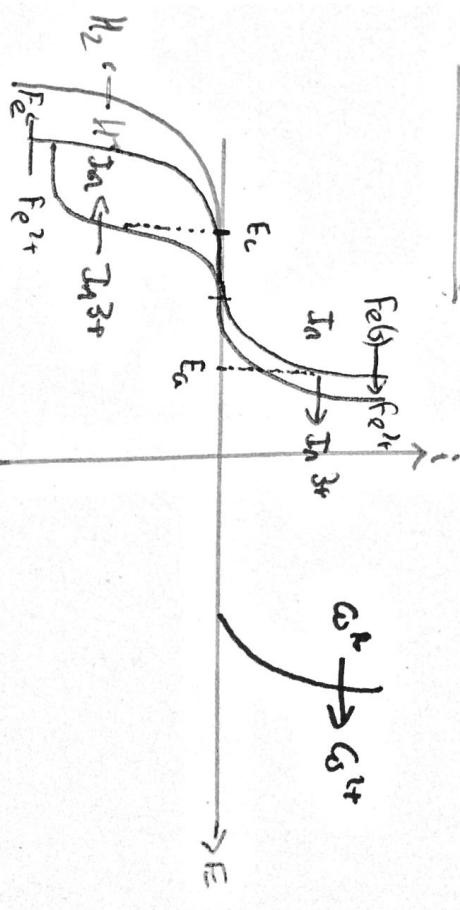
Sur la plage  $(E_c, E_a)$ , on va oxyder  $\text{In}$  en  $\text{In}^{3+}$  ainsi que le fer ( $\text{Fe}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ). On ne répercute donc les hares que les impuretés de cuivre

23. Il s'agit d'un dégagement de  $\text{H}_2(\text{g})$ . J'opte la

Figure 3

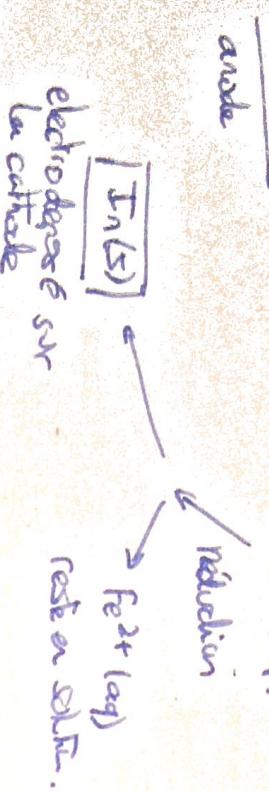
Le cuivre est réoxydé sous forme de hares stables au fur que l'on réduise l'électrode d'oxydation de l'anode. Le fer  $^{2+}$  reste en solution car il n'est pas réduit à la cathode:

Schéma final



On a alors

Int(s)	W(s) baves
Pe(s)	electrodestion
Cu(s)	anode



### E. Procédé pyrométallurgique

25. En partant d'un mélange  $x_{Sn} = 1 - x_{In} = 0.7$  d'après Q2. Il faut exposer une poudre en dioxygène de  $\sim 10^{-16}$  bar pour réduire l'ITO en In-Sn métallique. Cela correspond à  $CO_2 \sim 50\%$

La figure 12 nous permet de voir la température optimale qui serait à 1373K car il s'agit de la température minimale pour atteindre une répartition optimale.

On peut alors réduire l'indium par répartition du métal au-dessus de 1373K

$$\text{avec } \frac{P_{In}}{P_{Sn}} \sim 10^{-3.5} \text{ bar}$$

$$\text{et } \frac{P_{In}}{P_{Sn}} \sim 10^{3.5} \text{ à } 3000$$

Au bilon:

- On exerce une pression en atmosphère de 10-16 bar pour réduire l'ITO.
- On chauffe à 1373 K pour oxyder.
- Optimise de vaporisation
- On recueille en phase gazeuse 3000 fois plus d'indium que d'étain.
- On le fait refroidir pour recueillir la composition pur.

## Exercice 10

### Stérobénème de la diséoiridine

24. Dans les règles CIP,

$$\begin{array}{|c|c|} \hline (3) & (2) \\ \hline (24) & (5) \\ \hline \end{array}$$

+ justification

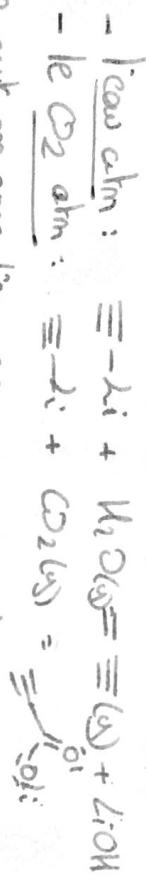
La molécule est chiral car non superposable à son image dans un miroir

Obtenir du synthon 4.

Proposition de voie de synthèse.



26. Base et nucéophile.  
Pour éviter réaction avec



27. On peut proposer l'hydrogénation suivante :



Pour synthétiser  $\equiv -\text{Li}^+$ , on peut proposer l'enchaînement  
BeLi en stoichiométrie



28. DMSO est un solvant rotaire et aggrégatif. De plus, il est assez mal l'absorbeur électronophile pour  $\equiv -\text{Li}^+$  qui est une base très forte.

On a donc pas de réaction  $\text{AlB}_3$  et les  $\text{AlD}_3$  sont très faibles avec DMSO

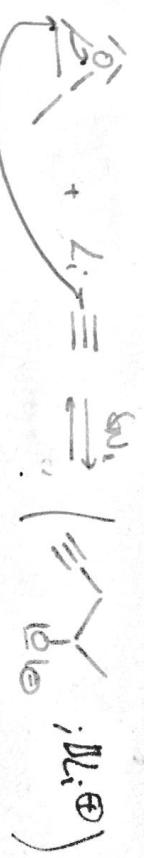
$\Rightarrow$  pas de réaction possibles

## Exercice 11

Structure de 6



### Représentation de réactions



30. On avait - lég  $\text{Li}^+ \text{O}^\bullet$ .

L'ajout de  $\text{Na}^+$  va permettre de détruire l'acétyle en acétyle (avec dégagement gazeux)

On fait faire tous les sets de  $\text{Li}^+$  et entièrement l'oxyde de porosité restant en phase vapeur.

On peut filtrer un déshéchah type  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NaHSO}_4$  et une recristallisation pour la purification.

31. Identification RMN:

$3.26 \text{ ppm}$

$2.05 \text{ ppm} \xrightarrow{\text{Cu}} 2.04 \text{ ppm}$

$1.98 \text{ ppm} \xrightarrow{\text{Cu}} 1.16 \text{ ppm}$

Rq : • Les signaux à 1.98 / 3.26 ppm sont difficiles à juger. Il faut de l'oxygène, le blindage est plus grand mais les couplages sont étranges.

32. Calcul du rendement:

Avec Q30, on sait que l'oxyde de portos est le réactif limitant

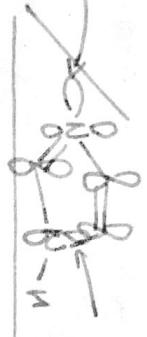
$$\frac{P}{P_0} = \frac{n(P)}{n(R, \text{lim})}$$

33. Non. On s'attendrait à obtenir un mélange racémique de 4 car le mélange initial est actif. (Principe de Pasteur)

Il faut partir d'un réactif énantioméreux.



34. Le composé rosé a un doublet non lié disponible.

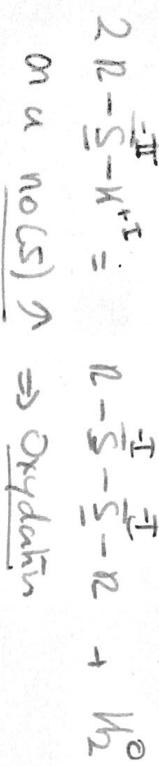
Seul doublet disponible :    
 Autre doublet partagé par l'acétate qui le rend peu réactif.

L'imide joue le rôle de :

- catalyseur nucéophile a activé TESCI.
- base en captant le H<sup>+</sup> et qui empêche la formation de HCl.

Obtention du synthon 3:

35. Il s'agit d'une oxydation. On parle de formation de per disulfure. (très important en biologie)

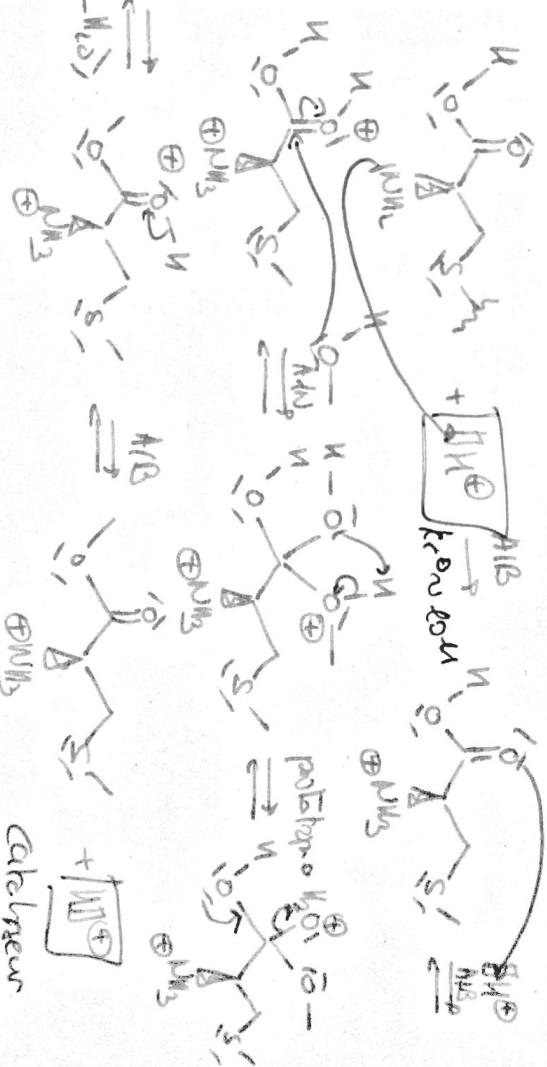


APTS est :

- un acide fort
- soluble ou mixte organique.
- solide

On a placé > 2 eq à cause des lénas qui vont aussi se protoner. En général, on a introduit juste en proportion catalytique pour réduire l'activation électrophile.

Proposition de mécanisme:



37. Passage par un chlorure d'acyle + DMAP

Passage par un hydrogène d'acide + DMAP

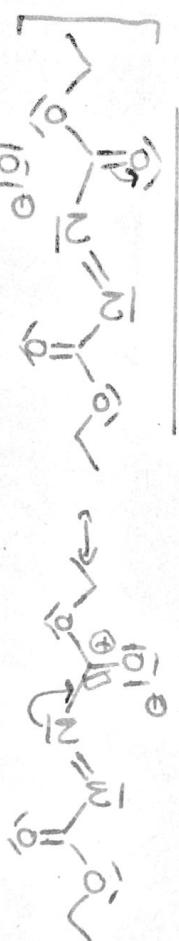
Par être plus original, on peut proposer d'utiliser aussi du diacrométhane



Il fallait protéger ces fonctions afin de recouvrir réduire le charge avec l'organolithium (sinon celui-ci aurait réagi avec les protons de l'alcool et de l'acide).

Macro lacunaré selon la réaction de Nitrousohu :

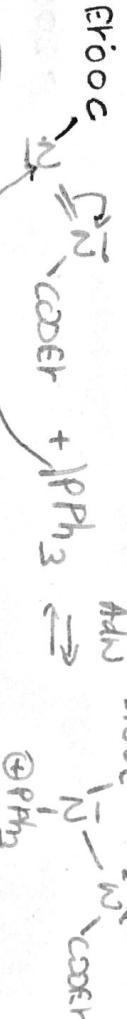
#### 43. Formes résonantes



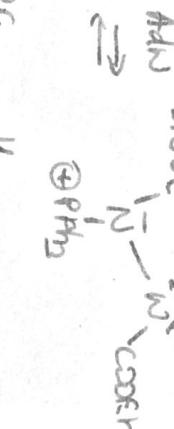
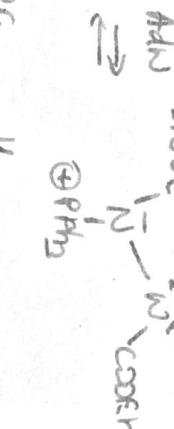
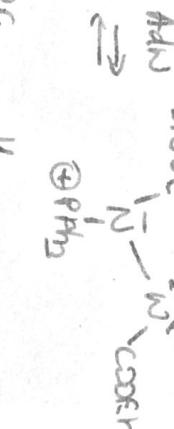
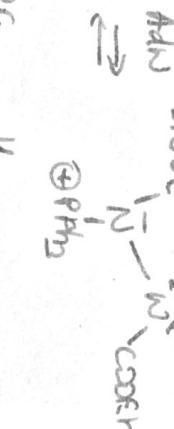
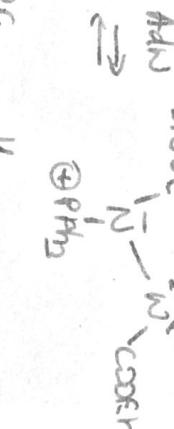
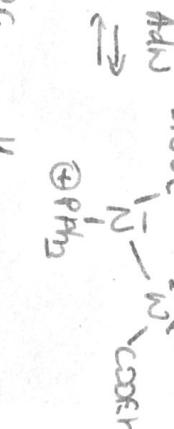
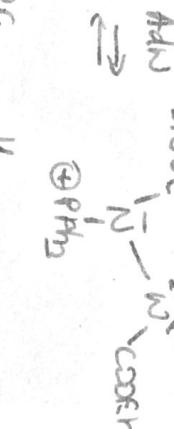
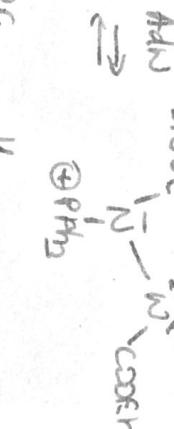
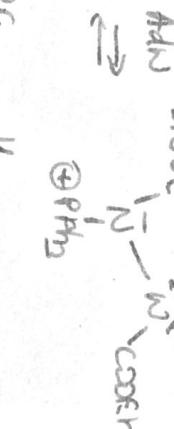
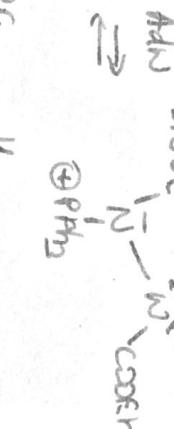
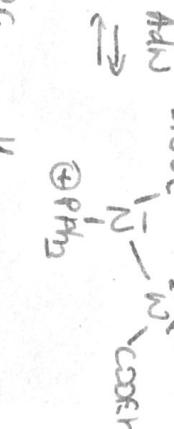
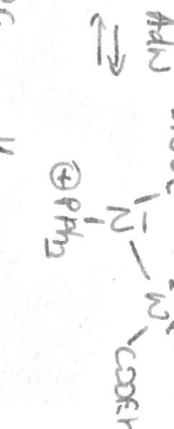
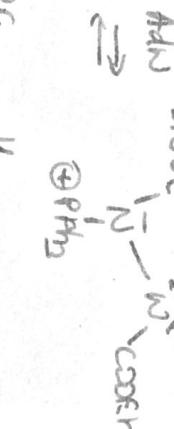
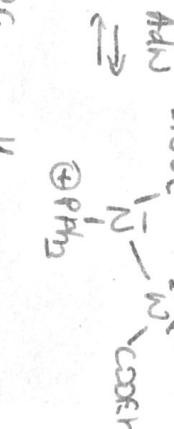
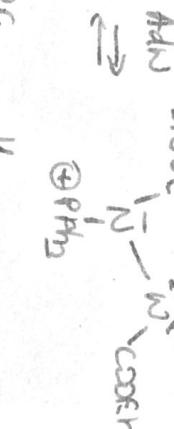
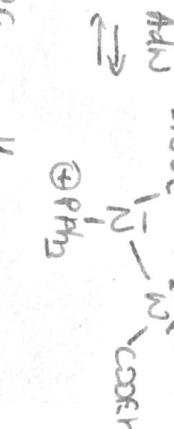
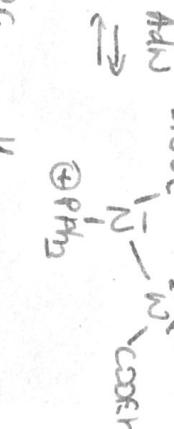
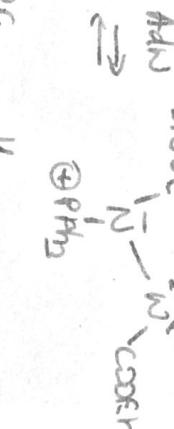
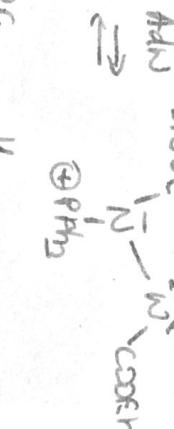
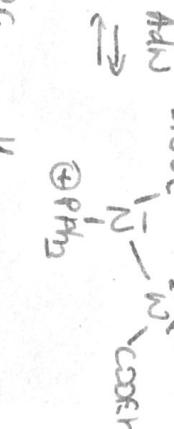
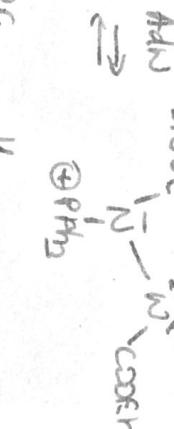
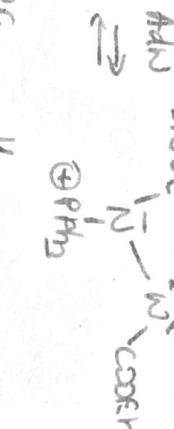
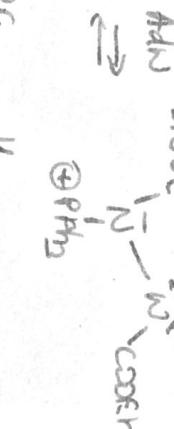
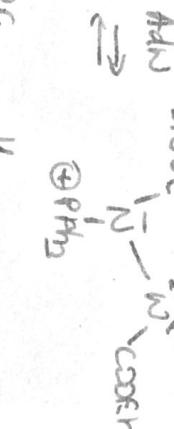
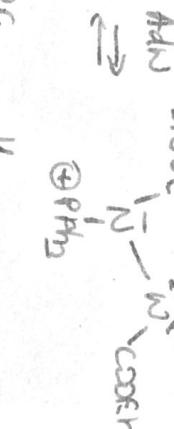
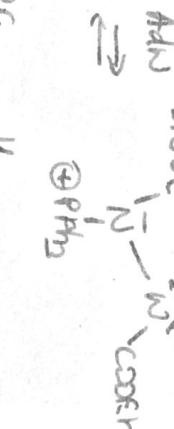
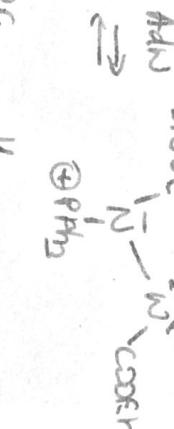
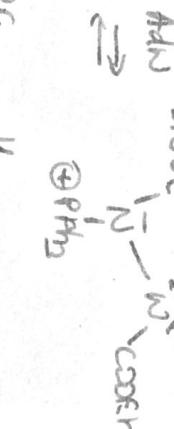
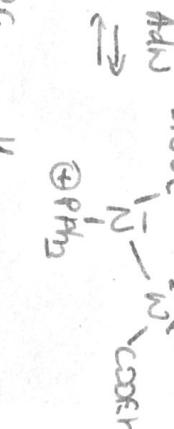
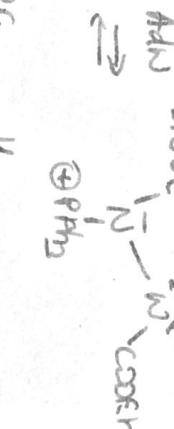
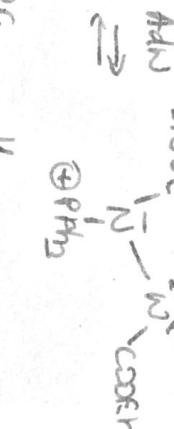
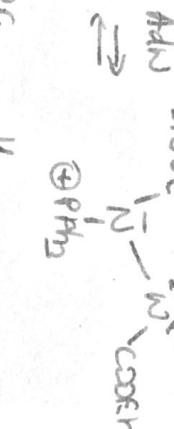
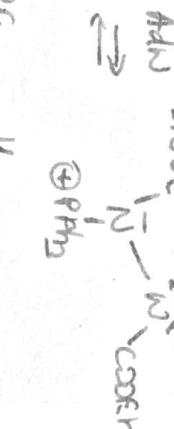
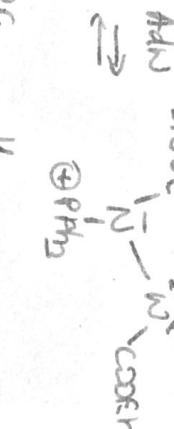
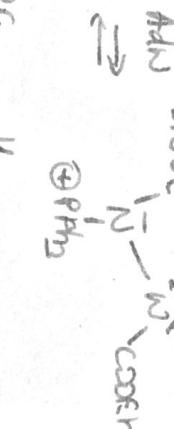
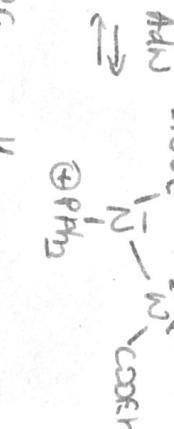
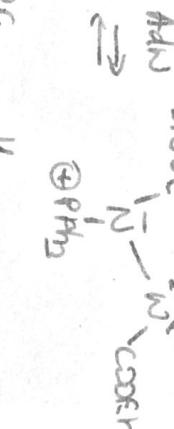
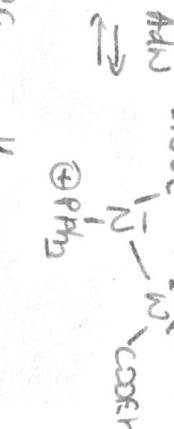
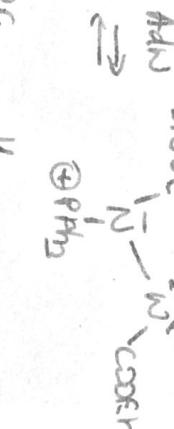
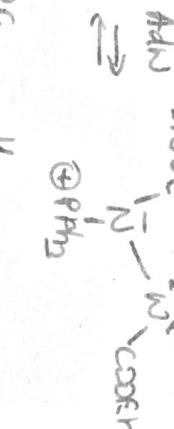
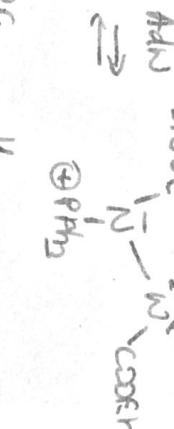
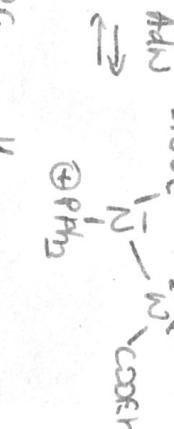
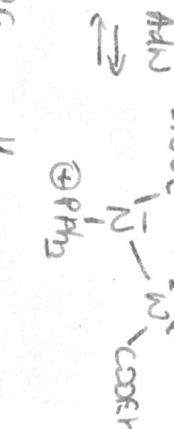
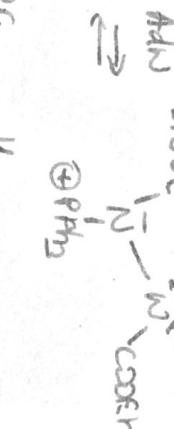
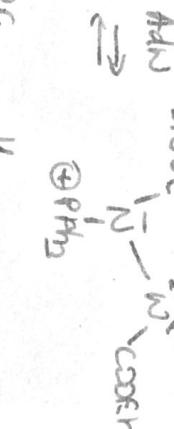
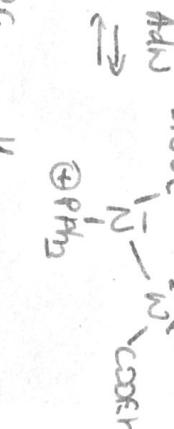
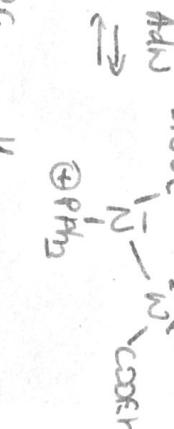
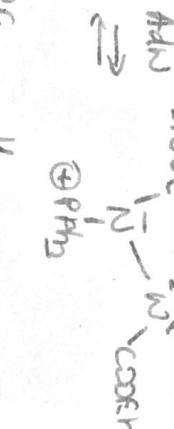
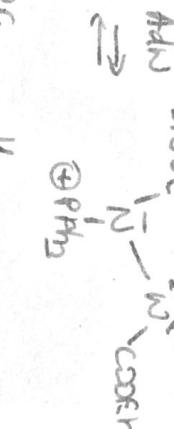
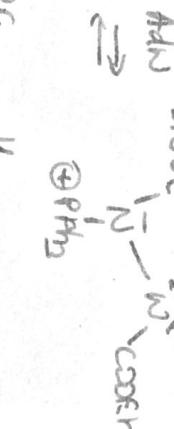
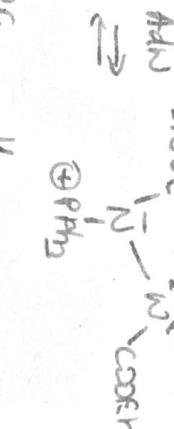
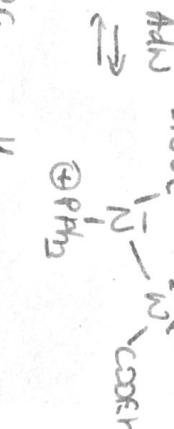
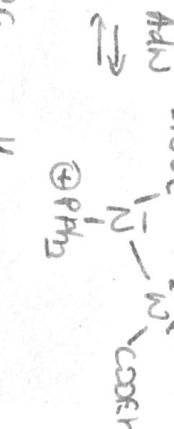
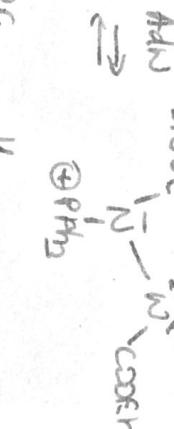
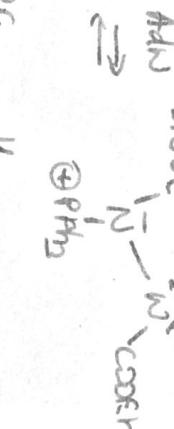
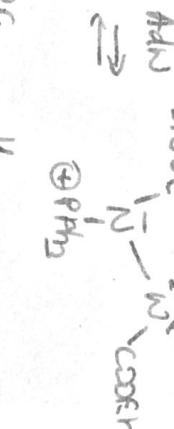
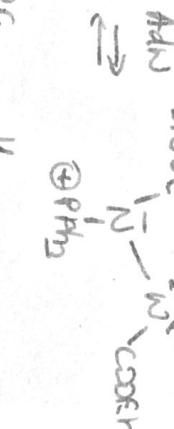
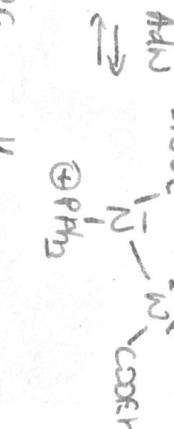
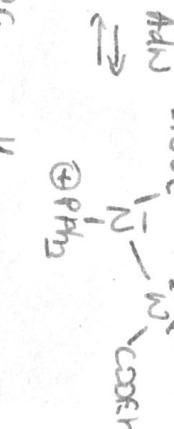
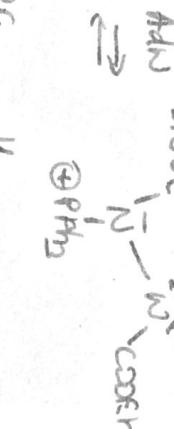
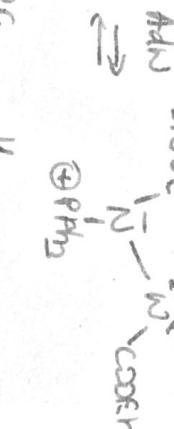
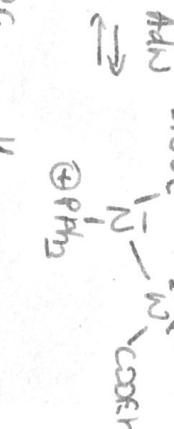
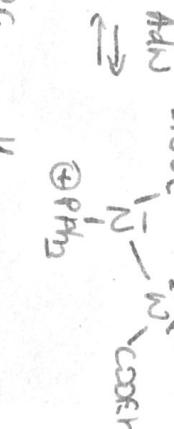
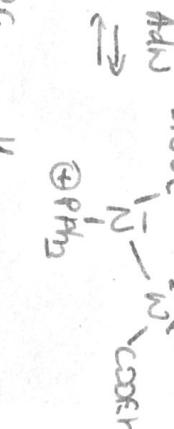
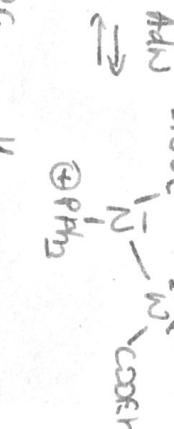
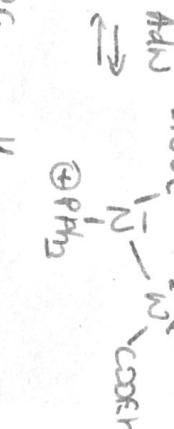
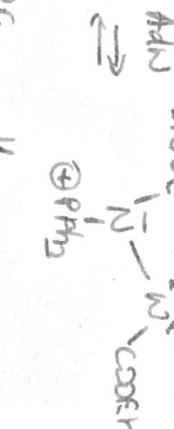
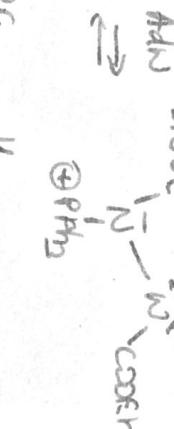
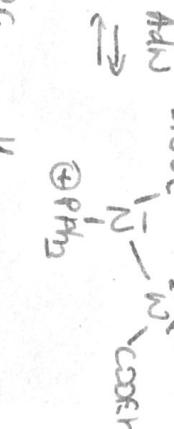
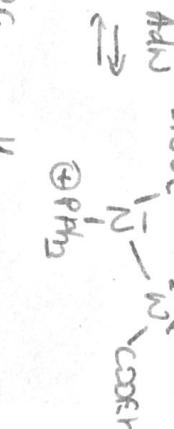
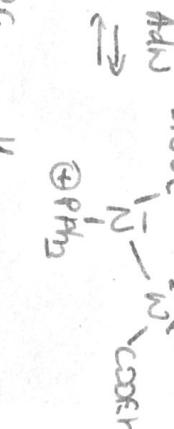
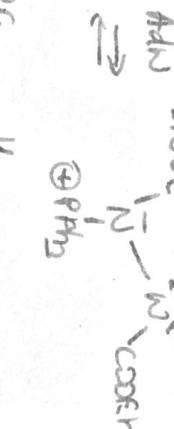
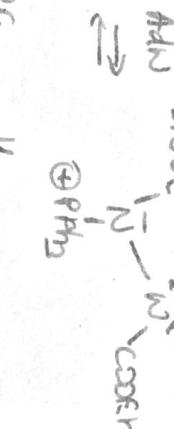
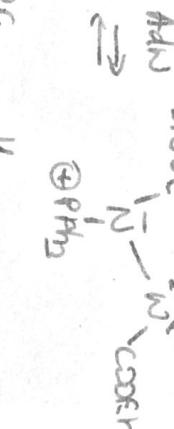
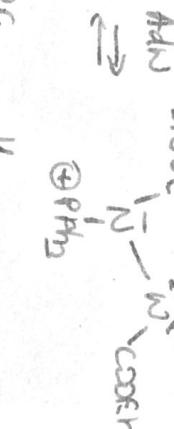
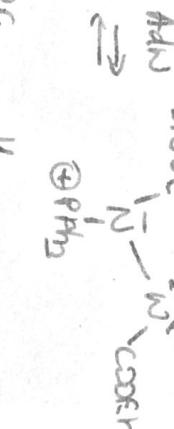
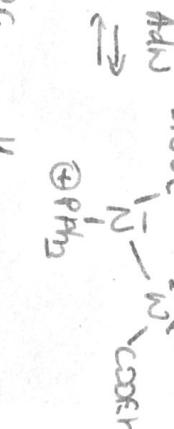
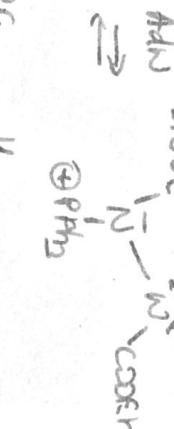
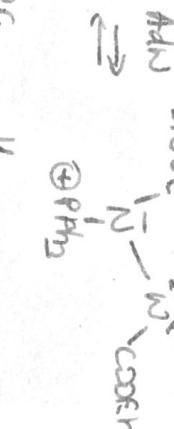
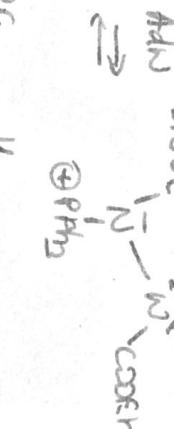
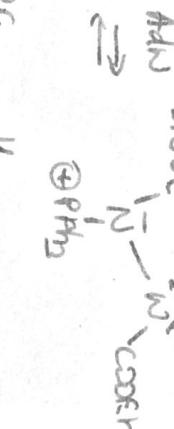
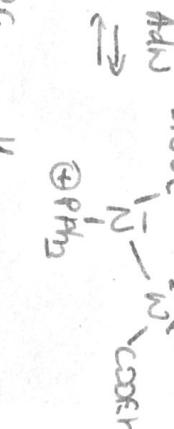
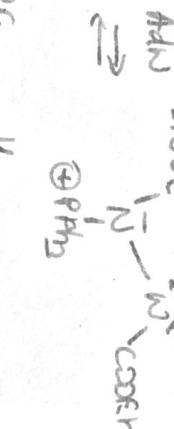
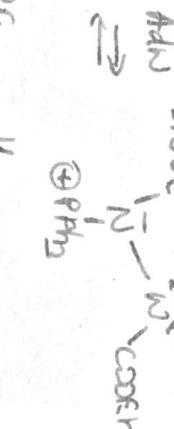
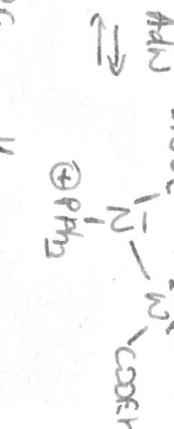
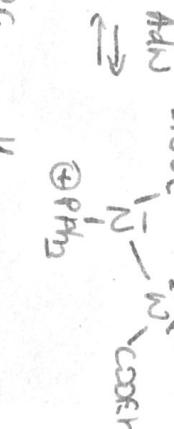
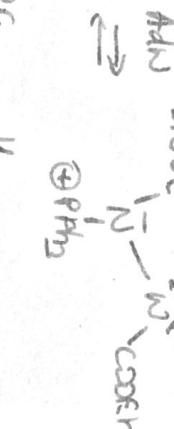
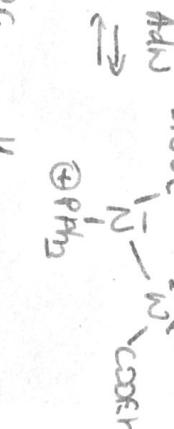
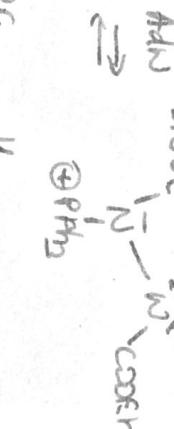
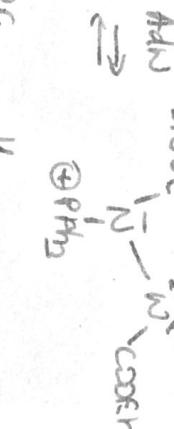
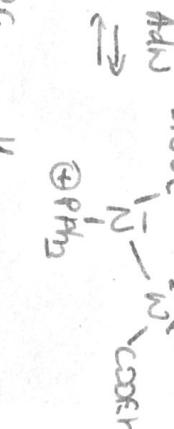
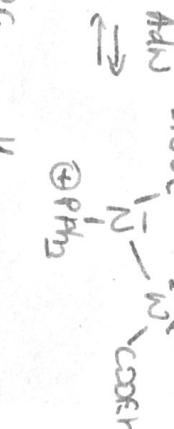
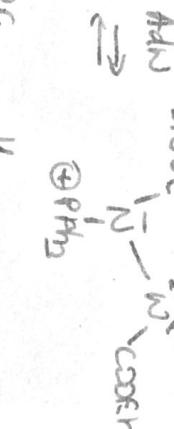
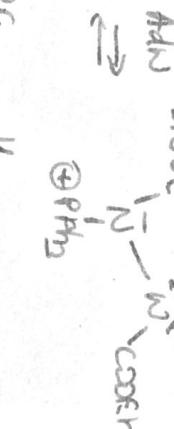
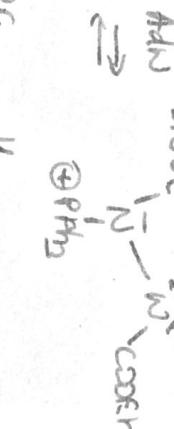
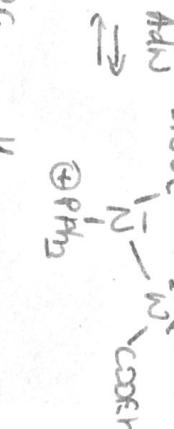
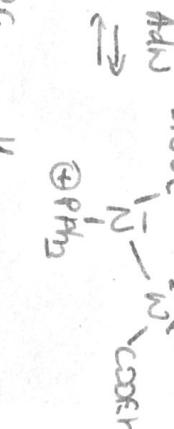
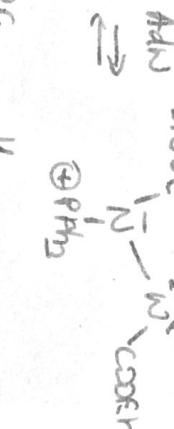
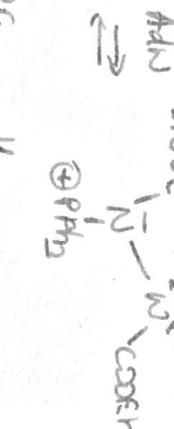
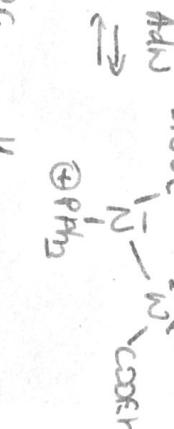
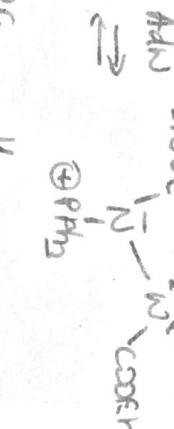
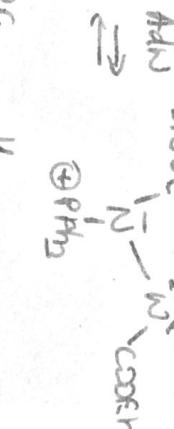
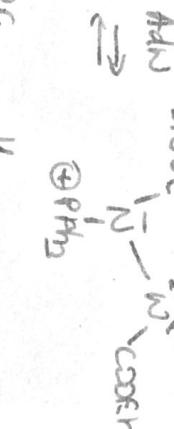
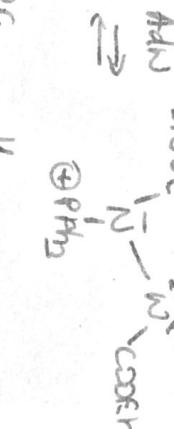
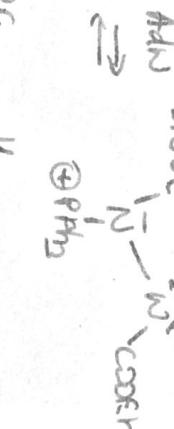
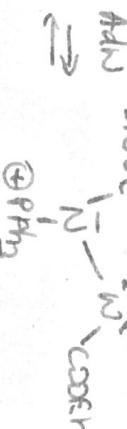
On a donc

2 sites électrophiles, sur N et  $\text{O}^{\oplus}$

Proposées de mécanisme :



$\text{PhCO} \rightarrow \text{PhCO} + \text{PPh}_3 \rightleftharpoons$



## Conformation aléthophile

$$[(\text{HO})^2 (\text{H}_2\text{O})^2 (\text{H}_2\text{N})^4 (\text{SO}_3)^2]$$

car le C porte 4e  
et O porte 6e

l'indice de liaison est 3.

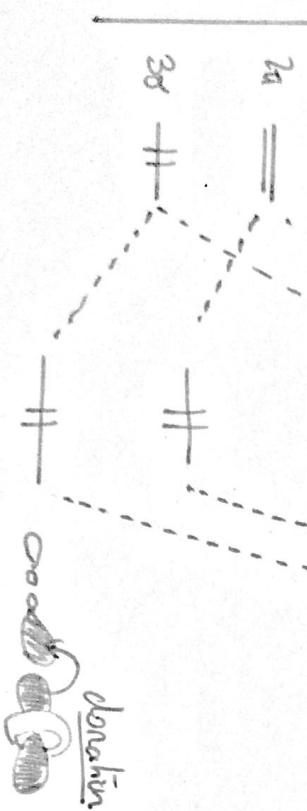
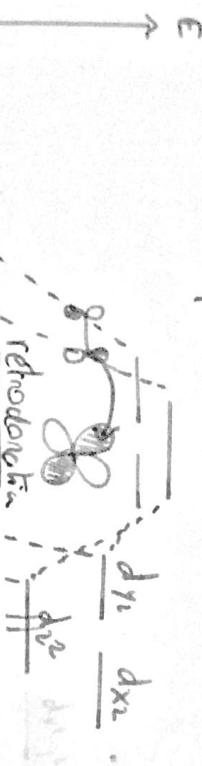
$$\underline{\text{IL}} = \frac{8-2}{2} = 3$$

4. Formule de Lewis:



CO est le nucleophile, il va donc se lier par le carbone (plus grande de la HO)

so. Interaction



Les orbitales  $\pi^*$  sont responsables de la hydrophobie vers les orbitales d'interactions. Les orbitales  $\sigma$  sont responsables de la donation et réception lors des interactions planes d'interactions.