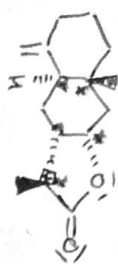


# Exercice 1A:

1. Mélange racémique (= couple d'énantiomères en proportions 50:50)

2.



Scénarios stéréogènes  
La molécule admet  $2^5 = 32$   
stéréoisomères de configuration.

3. D'après les règles CIP,



$\Rightarrow C_2$  est (R)

$\Rightarrow C_4$  est (S)

De même, on a:

$C_5 \rightarrow (S)$   
 $C_7 \rightarrow (R)$   
 $C_{13} \rightarrow (S)$

# Exercice 1B:

1. a. Diminution de la probabilité contre UV

b.  $I_0 \approx 0.00$

c. AEQS  $\Rightarrow V_1 > 2$  (temps d'induction croisé à l'équilibre),

$$\frac{d[O_2]}{dt}(t) \approx 0$$

On a lire  $V_1 = V_{-1} + V_2$  (1)

$$\text{d'où on tire: } [O_2] = \frac{k_1 [O_3]}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$$

$$\text{On a } r = -\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[O_2]}{dt}$$

$$\text{d'où } r = \frac{1}{2} (V_1 - V_{-1} + V_2)$$

$$r = V_2 \quad \text{avec (1)}$$

D'où puisque l'état 2 est équilibre  $\Rightarrow$  loi de Vail

$$r = k_2 [O_3] [O_2]$$

$$r = \frac{k_2 k_1 [O_3]}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$$

d.  $[O_2] \uparrow \Rightarrow r \downarrow$ . Le dioxygène est donc un inhibiteur de la réaction.

2. a. On a immédiatement:

$$\frac{d[O_3]}{dt} - \frac{d[O_2]}{dt} = V_1 + V_2 + V_3$$

b. En appliquant l'AEQS,

$$*ClO_2: \frac{d[ClO_2]}{dt} = V_1 - V_2 + V_3 \approx 0 \quad (1)$$

$$*ClO_3: \frac{d[ClO_3]}{dt} = V_2 - V_3 - 2V_4 \approx 0 \quad (2)$$

On en tire immédiatement  $v_1 = 2v_4$  (3)

Par combinaison linéaire de 1 et (1), on a :

$$r = 2(v_1 + v_2)$$

$$\text{donc } r \approx 2k_1 [\text{Cl}_2] [\text{O}_3] + 2k_3 [\text{ClO}_2] [\text{O}_3]$$

$$\text{or } [\text{ClO}_2] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{O}_3]^{1/2}$$

$$\text{donc } r \approx k_1 [\text{Cl}_2] [\text{O}_3] + k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{O}_3]^{3/2}$$

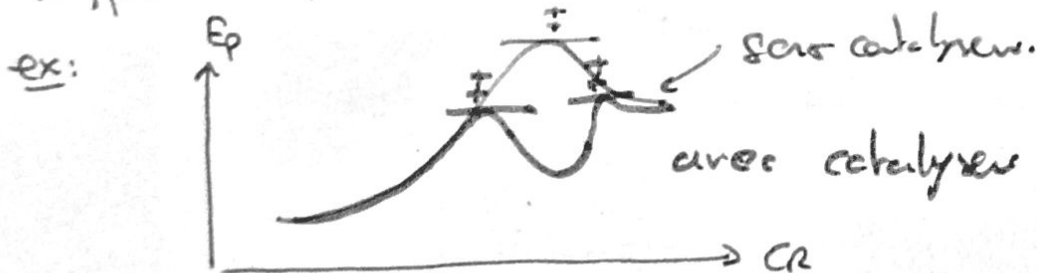
Les radicaux sont très réactifs, on peut donc approximer que  $v_3 \gg v_1$

$$\Leftrightarrow r_{\text{O}_3} \approx k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{O}_3]^{3/2}$$

d'où une cinétique apparente d'ordre global 2

c. Un catalyseur est une espèce chimique qui :

- diminue  $E_A$  des act. élémentaires
- engendre de nouveaux IR caractérisant  $E_A$  globale.
- n'apparaît pas dans l'équation bilan :  $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$



d.  $k' = k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}}$  Arrhenius  $\Rightarrow E_A' = E_{A3} + \frac{1}{2}(E_{A1} - E_{A4})$

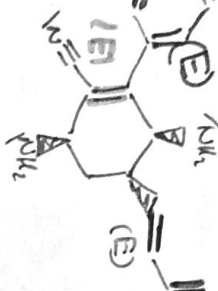
## Exercice 18:

- La molécule : - possède des centres asymétriques  
- n'est pas superposable à son image dans un miroir

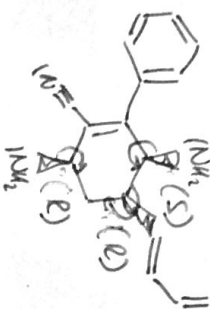
→ elle est chiral

- On a : d'après les règles de Cahn-Ingold-Prelog :

3 liaisons de configuration (2) Pas de stéréo



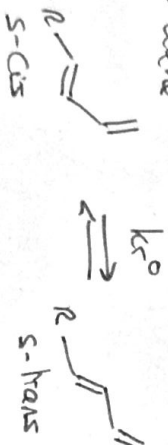
- Déterminez les règles CIP,



- On a 3 centres stéréogènes non contraints d'être liés les uns aux autres soit

$$2^3 = 8 \text{ stéréoisomères possibles}$$

- Il existe un équilibre de conformation au niveau du double



Ré: On a absence de ligne rotative du fait de la mesure



## Exercice 23:

- Dans une solution homogène soumise à une onde monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  et d'intensité  $I_0(\lambda)$ , l'intensité transmise est  $I_t(\lambda)$

On définit l'absorbance comme :

$$A = \log \frac{I_0(\lambda)}{I_t(\lambda)}$$

La loi de Beer-Lambert lie la concentration des espèces absorbantes à  $\lambda$  à l'absorbance :

$$A(\lambda) = \sum \epsilon_i(\lambda) \rho c_i$$

avec  $\rho$  : longueur du chemin optique  
 $c_i$  : concentration de l'espèce ;  
 $\epsilon_i$  : coefficient d'absorption molaire ;

- À 490 nm, seul  $I_2$  absorbe. Sachant que  $I_2$  varie de manière significative (c-à-d qu'il n'est pas en large excès), il permet donc de suivre la cinétique.

- À partir de Beer Lambert

$$A = \underbrace{\epsilon_{I_2}(490 \text{ nm})}_{h} \rho [I_2]$$

$$A = h [I_2]$$

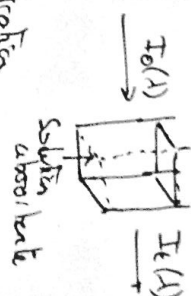
On détermine  $h$  à partir de la pente de la relation  $A = f[I_2]$

- Il faut effectuer un zéro pour :

- s'affaiblir de l'absorbance résiduelle du solvant de la cuve  
- s'affaiblir d'éventuelle réflexion de la paroi

- On a :

$\rho$ (mol/L)	$[I_2]_0$	$[KI]_0$	$[H^+]_0$
1	$4,54 \cdot 10^{-3}$	$6,15 \cdot 10^{-1}$	$9,10 \cdot 10^{-2}$
2	"	$3,10 \cdot 10^{-1}$	$9,10 \cdot 10^{-2}$
3	"	$6,15 \cdot 10^{-1}$	$18,2 \cdot 10^{-2}$



à partir des données de dilution

2. On a  $[PH]_{0i}, [H^+]_{0i} \gg [I_2]_{0i}$ , on peut donc appliquer la détermination de l'ordre:

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = k_{app} [I_2]^x \quad k_{app} = k [PH]_0^\alpha [H^+]_0^\beta$$

On a une variation linéaire de l'absorbance soit:

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = k_{app} \quad \text{avec } x=0$$

$$\Rightarrow [I_2](t) = [I_2]_0 - k_{app} t$$

$$\Rightarrow \ln(A(t) - A_0 - k_{app} t)$$

$$\text{On a } \left\{ \begin{array}{l} h [PH]_{01}^\alpha [H^+]_{01}^\beta = 2.52 \cdot 10^{-2} \quad (1) \\ h [PH]_{02}^\alpha [H^+]_{02}^\beta = 1.25 \cdot 10^{-2} \quad (2) \\ h [PH]_{03}^\alpha [H^+]_{03}^\beta = 5.13 \cdot 10^{-2} \quad (3) \end{array} \right.$$

$$\frac{(1)}{(2)} \Rightarrow \frac{[PH]_{01}^\alpha}{[PH]_{02}^\alpha} = \frac{P_1}{P_2} \Rightarrow \alpha \ln(2) = \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)}{\ln(2)} \quad \text{A.N.: } \alpha = 1.01$$

$$\frac{(1)}{(3)} \Rightarrow \frac{[H^+]_{01}^\beta}{[H^+]_{03}^\beta} = \frac{P_1}{P_3} \Rightarrow \beta = \frac{\ln\left(\frac{P_3}{P_1}\right)}{\ln(2)}$$

$$\text{A.N.: } \beta = 1$$

3. 1. L'état de la matière que  $\frac{\partial n}{\partial t}$  est une espèce instable dans ces conditions réactionnelles  $\Rightarrow$  on peut donc appliquer l'AEQS.

$$2. \quad v = + \frac{d[PI]}{dt} = k_3 [I_2] [I_2]$$

AEQS sur  $I_2 \Rightarrow v_t > 0$ ,

$$\frac{d[I_2]}{dt} = v_2 - v_3 = k_2 [PH] [I_2] - k_3 [I_2] [I_2] \approx 0$$

$$\Rightarrow [I_2] = \frac{k_2 [PH] [I_2]}{k_3 [I_2]}$$

Or on a un régime rapide:

$$k_{PI} \Rightarrow k_1^0 = \frac{[PH] [H^+]}{[PI] [H^+]}$$

$$\text{d'où } [I_2] = \frac{k_1 k_1^0 [PH] [H^+]}{k_3 [I_2]}$$

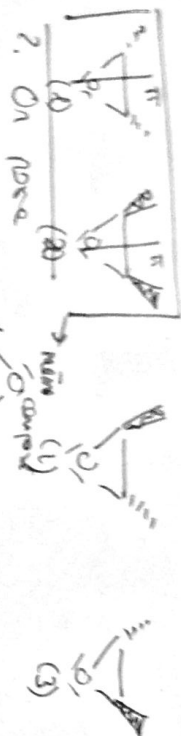
$$\text{Au bilan, } v = \frac{k_2 k_1^0 [PH] [H^+]}{k_3 [I_2]}$$

On retrouve bien la cinétique macroscopique avec  $\alpha=1, \beta=1, x=0$  et  $k = k_2 k_1^0$

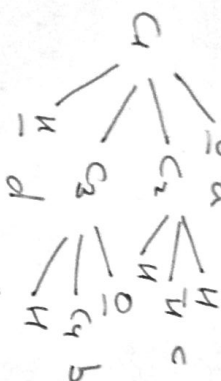


# Exercice 1c:

1. Il y a 3 stéréoisomères de configuration

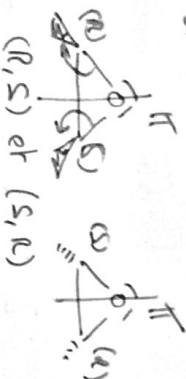


D'après les règles CIP,

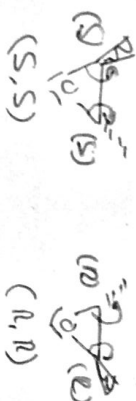


$a > b > c > d$

donc:



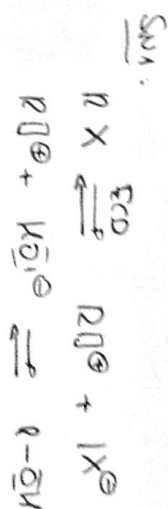
De même



3. (R,S) et (S,R) forment un seul et même composé dit méso qui possède un plan de symétrie  $\Rightarrow$  cette molécule est achirale (Superposable à son image dans un miroir)

# Exercice 2c:

1. Mécanismes:



S<sub>N</sub>2



2. On se place à l'équilibre équivalente,

pour un chélique d'ordre 1 en  $H_2O$ ,

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -k[H_2O]$$

Cette équation différentielle linéaire, homogène, du premier ordre à coefficient constant admet pour solution  $[H_2O](t) = [H_2O]_0 e^{-kt}$

$$[H_2O](t) = [H_2O]_0 e^{-kt}$$

b. Par régression linéaire:

$$\ln([H_2O](t)) = \ln([H_2O]_0) - \frac{k}{a} t$$

c. Par régression linéaire, on obtient:

$$R^2 \sim 0.9998$$

disposition électronique des résidus

$\Rightarrow$  chélique d'ordre 1 valide

d. On en tire:  $k = 0.147 \text{ h}^{-1}$

$$\text{Chélique d'ordre 1} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

$$\Rightarrow \tau_{1/2} = 4.72 \text{ h}$$

e. La cinétique est d'ordre global 1

$\Rightarrow$  l'étape cinétiquement déterminante est d'ordre 1

$\Rightarrow$   $S_N1$

2. a. En supposant un ordre global 2,

$$\frac{1}{\langle t_{1/2} \rangle} = \frac{1}{x_0 k}$$

On calcule  $\langle t_{1/2} \rangle$

On obtient une valeur constante de moyenne  
11.1 mol.L<sup>-1</sup>.min et d'écart-type 0.01 mol.L<sup>-1</sup>.min

La cinétique est donc bien d'ordre 2

b. On peut utiliser la dégénérescence de l'ordre sur  $H_2O$   
à le plaçant en large excès

$$c. \frac{1}{\langle t_{1/2} \rangle} = \frac{1}{0.09 \text{ mol.L}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

d. Le mécanisme suivi admet une étape cinétiquement  
déterminante d'ordre 2  
 $\Rightarrow$   $S_N2$