



Samedi 6 décembre 2008

DS n°3**Chimie Organique
et Cinétique Chimique**

Durée : 2 heures

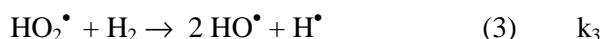
Instructions générales :

- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend **6** pages.
- Les candidats sont invités à porter une attention toute particulière à la **qualité de la rédaction, de l'orthographe et des justifications**.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- L'usage d'une calculatrice n'est pas autorisé pour cette épreuve.
- Les parties sont indépendantes. Elles peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat.

Partie 1 [≈13% des points] :**Etude cinétique de la réaction de formation d'eau**

La synthèse d'eau vapeur, à partir de dihydrogène et de dioxygène, a lieu sous irradiation lumineuse, d'intensité notée I_0 .

Le mécanisme suivant est proposé :



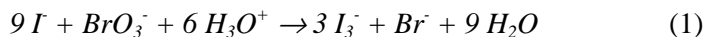
- 1) Quels sont les intermédiaires de réaction ?
- 2) Identifier (en justifiant la réponse) le type de mécanisme et ses phases.
- 3) Montrer que ce mécanisme est en chaîne dite ramifiée.
- 4) Dans le cadre d'hypothèses à expliciter et à justifier, montrer que la vitesse de formation de l'eau s'exprime en fonction de la concentration en dioxygène selon :

$$v = \frac{4k_1 k_2 I_0 [\text{O}_2]}{k_5 - 2k_2 [\text{O}_2]}$$

Partie 2 [≈15% des points]:

Étude de la réaction d'oxydation de l'iodure par le bromate

L'iodure I^- est oxydé par le bromate BrO_3^- en milieu acide suivant la réaction :



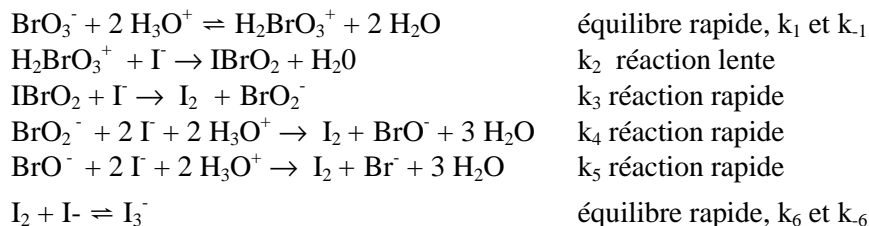
- 1) La loi de vitesse v de la réaction indicatrice (1) a été déterminée expérimentalement, elle se présente sous la forme :

$$v = -\frac{d[BrO_3^-]}{dt} = k[H_3O^+]^2[BrO_3^-][I^-]$$

où k est la constante de vitesse de la réaction, k étant égale à $51 \text{ L}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ à 298 K, ($51=10^{+1,7}$)

- a) Quel est l'ordre global de la réaction (1) ? Que peut-on dire de cet ordre lorsque l'on opère en milieu tamponné $\text{pH} = 3,0$ (rappel : un tampon fixe le $\text{pH} = -\log[H_3O^+]$) ?
- b) Après avoir donné la relation d'Arrhénius, proposer une méthode simple pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction (1).
- c) Le fait de travailler en milieu tamponné $\text{pH}=3,0$, a-t-il une incidence sur la valeur de l'énergie d'activation de cette réaction (1) ? Justifier.

- 2) Le mécanisme réactionnel envisagé pour la réaction indicatrice (1) est le suivant :



On définit les constantes d'équilibre ainsi : $K_1 = \frac{k_{-1}[H_2O]^2}{k_1}$ et $K_6 = \frac{k_{-6}}{k_6}$.

- a) Peut-on appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire (ou de Bodenstein) aux espèces intermédiaires $H_2BrO_3^+$ et $IBrO_2$? Expliquer.
- b) Montrer que ce mécanisme réactionnel est en accord avec la loi de vitesse déterminée expérimentalement. En déduire l'expression littérale de k .
- c) Sachant que la constante de vitesse k_2 a été estimée à $398 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 298 K ($398 = 10^{+2,6}$), estimer la constante K_1 .

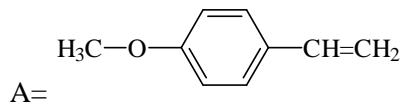
Partie 3 [≈20% des points]:

Hydratation et hydrobromation d'alcènes

A) Hydratation et cinétique

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un acide fort qui peut jouer le rôle de catalyseur dans certaines réactions organiques.

1) On étudie l'action de l'eau, en présence d'acide fort H_2SO_4 à 20 %, sur le para-méthoxystyrène :

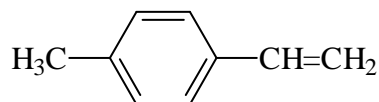


- a) La réaction d'hydratation de A conduit à l'alcool B très majoritaire. Écrire la formule de B. (Le noyau benzénique, qui n'a pas du tout la même réactivité qu'un alcène, reste intact ici.)
- b) Écrire le mécanisme de la réaction ainsi que les formules mésomères du carbocation intermédiaire et justifier la régiosélectivité de la réaction.

L'étude cinétique de la réaction d'hydratation de A effectuée dans des conditions déterminées montre que l'on a comme loi de vitesse : $v = k$ [para-méthoxystyrène] et comme temps de demi-réaction $\tau = 142$ s.

2)

- a) Que peut-on dire sur l'ordre de la réaction ?
- b) Calculer la constante de vitesse k (préciser l'unité).
- c) La même réaction est effectuée, dans les mêmes conditions, sur le para-méthylstyrène :



On constate alors que la constante de vitesse est environ trente fois plus faible que dans le cas du para-méthoxystyrène.

Interpréter qualitativement ce résultat. (On analysera les effets électroniques exercés par les substituants méthoxy et méthyle.)

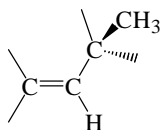
B) Alcools, alcènes et composés halogénés

On étudie le composé éthylénique : $CH_3-CH_2-C(CH_3)=CH-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$.

- 1) Quel est son nom en nomenclature systématique ?
- 2) Combien ce composé possède-t-il de stéréoisomères ? Les dessiner, les nommer et préciser leurs relations d'isomérisation.

On s'intéresse au composé de stéréochimie Z pour la double liaison et R pour le carbone asymétrique.

3) Le redessiner en complétant le schéma suivant en explicitant votre réponse :



- 4) On additionne alors HBr, bromure d'hydrogène, dissous dans l'acide éthanique (à l'abri de la lumière et en présence d'inhibiteurs de radicaux). Dessiner les deux isomères obtenus. Quelle est leur relation d'isomérisation ?
- 5) Peut-on préciser celui qui est majoritaire ? Justifier ces résultats par le détail du mécanisme.

Partie 4 [$\approx 10\%$ des points] :

(D'après le concours X-ESPCI 2006)

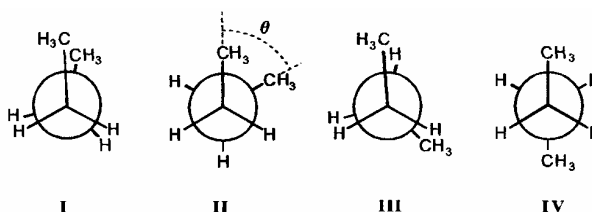
Comparaison d'un hydrocarbure et d'un fluorocarbure

Données :

Numéros atomiques :	F : Z = 9 ; C : Z = 6.
Électronégativités dans l'échelle de Pauling :	F : 3,98 ; O : 3,44 ; C : 2,54 ; H : 2,20.
Masse atomique :	F : 19 g·mol ⁻¹ .
Rayons de Van der Waals :	F : 135 pm, H : 120 pm, CH ₃ : 200 pm.
Distances interatomiques :	C-C : 154 pm, C-H : 110 pm, C-F : 135 pm.

$\cos(35,26^\circ) = 0,81$; $\cos(38,94^\circ) = 0,77$; $\cos(109,47^\circ) = -0,33$; $\cos(54,74^\circ) = 0,578$

1. Considérons les quatre conformations (I à IV) du butane représentées en projection de Newman.



dont les énergies relatives sont données dans le tableau 1 :

θ (deg)	0	60	120	180
Conformation	I	II	III	IV
Énergie (kJ·mol ⁻¹)	18,8	3,8	15,9	0

Tableau 1

- 1.a) Nommer les quatre conformations I, II, III et IV.

1.b) Calculer la distance minimale séparant les atomes d'hydrogène terminaux du n-butane en conformation éclipsée syn.

1.c) Comparer le résultat avec les rayons de Van der Waals. Conclure. (Le rayon de Van der Waals est la moitié de la distance minimale à laquelle deux atomes peuvent s'approcher sans se lier ni se gêner. C'est une mesure de l'encombrement d'un atome ou d'un groupe d'atomes vis-à-vis de ceux qui peuvent s'approcher de lui. Pour un atome, il est bien sûr supérieur au rayon atomique.)

2. On considère les conformations correspondantes du perfluorobutane (C₄F₁₀) :

θ (deg)	0	55	120	167	180
Conformation	I	II	III	IVbis	IV
Nom	<i>synpériplanaire</i>	<i>synclinale</i>	<i>anticlinale</i>	trans(-)	<i>antipériplanaire</i>
Énergie (kJ·mol ⁻¹)	34,5	4,5	9,8	0	0,6

Tableau 2

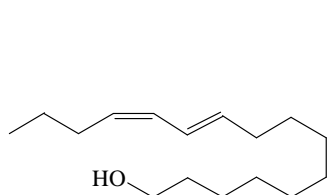
Comparer la différence de stabilité de la conformation I dans le butane et le perfluorobutane. La réponse sera bien sûr justifiée.

Partie 5 [≈25% des points] :

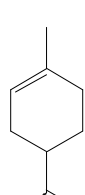
Etude stéréochimique de molécules naturelles

1) Pour chaque molécule suivante :

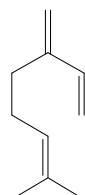
- préciser si elle est chirale ou pas ;
- signaler, si elle en a, ses carbones asymétriques par une étoile ;
- donner en expliquant votre raisonnement le nombre de stéréoisomères qu'elle possède.



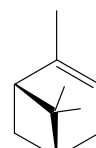
a) Pheromone du bombykol mâle



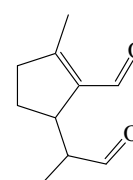
b) Limonène



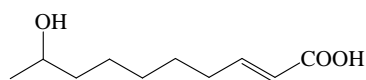
c) Myrcène



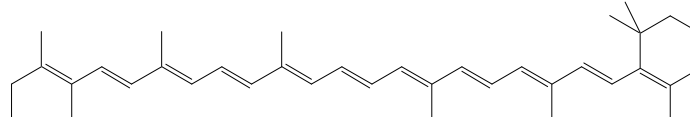
d) (α)-pinène



e) Pheromone des larves des scarabées chrysomélides



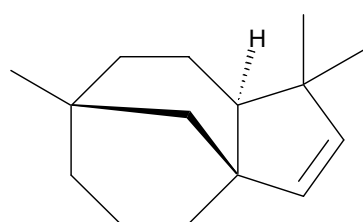
f) Pheromone des abeilles domestiques



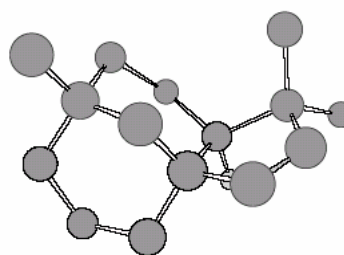
g) β-carotène

2) Etude du clovène :

Le clovène est un sesquiterpène naturel présent dans de nombreuses huiles essentielles comme l'essence de vétiver utilisée en parfumerie. Sa structure tricyclique pontée (un pont CH_2), représentée ci-dessous en projection plane et dans l'espace, rend sa synthèse délicate et implique une approche particulière au cours de sa préparation.



Clovène



1. Combien le clovène possède-t-il d'insaturations ?
2. Quelle est la formule brute du clovène ? Ce résultat est-il cohérent avec votre réponse à la première question ?
3. Indiquer quels sont les atomes de carbones asymétriques du clovène et donner leur configuration absolue.
4. Représenter l'énantiomère du clovène et un diastéréoisomère possible du clovène.

Partie 6 [≈17% des points] :

Cyclohexanes substitués

Les cyclohexanes substitués possèdent plusieurs conformères en équilibre.

1) Représenter les conformères chaises du méthylcyclohexane.

On s'intéresse à l'équilibre : méthylcyclohexane (*axial*) = méthylcyclohexane (*équatorial*)

A 25°C, on observe un rapport entre conformères chaise : $\frac{[\text{méthyl}(\text{équatorial})]}{[\text{méthyl}(\text{axial})]} = 19$.

2) Justifier la plus grande stabilité du conformère chaise possédant le méthyle en position équatoriale.

3) Le phénylcyclohexane présente le même type d'équilibre entre conformères chaises. On observe un rapport $\frac{[\text{phényl}(\text{équatorial})]}{[\text{phényl}(\text{axial})]} = 99,5$ à 25°C. Pour quelle raison le remplacement d'un groupe méthyle par un groupe phényle sur le cycle entraîne-t-il une modification du rapport entre conformères chaises à l'équilibre ?

4) On examine le même type d'équilibre avec des cyclohexanes disubstitués :
 diméthylcyclohexane (*axial/axial*) = diméthylcyclohexane (*équatorial/équatorial*)

On observe à 25°C que le rapport $\frac{[\text{méthyl}(\text{équatorial}) / \text{méthyl}(\text{équatorial})]}{[\text{méthyl}(\text{axial}) / \text{méthyl}(\text{axial})]}$ varie avec la distance entre substituants :

Positions des groupes méthyle	1 et 2	1 et 3	1 et 4
$\frac{[\text{méthyl}(\text{équatorial}) / \text{méthyl}(\text{équatorial})]}{[\text{méthyl}(\text{axial}) / \text{méthyl}(\text{axial})]}$	180	850	340

a) Pour chaque position des groupes méthyles, dessiner l'équilibre diméthylcyclohexane (*axial/axial*) = diméthylcyclohexane (*équatorial/équatorial*) et dire si les substituants sont CIS ou TRANS. Puis, dans chacun des trois cas, dire si la molécule représentée est chirale et donner la configuration de ses carbones asymétriques si elle en a.

b) Expliquer les observations du tableau.