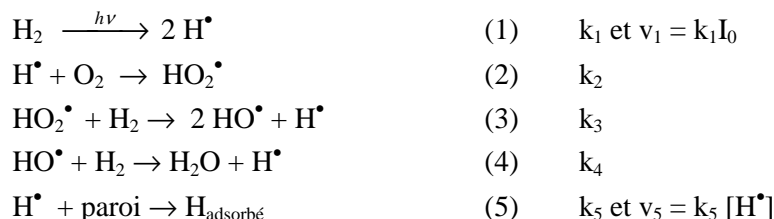


Samedi 6 décembre 2008
DS n°3
Chimie Organique et Cinétique Chimique
CORRECTION
Durée : 2 heures

Partie 1

Etude cinétique de la réaction de formation d'eau

Rappel : mécanisme proposé :

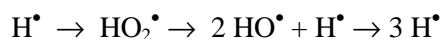


1) Les intermédiaires de réaction sont H^\bullet , HO_2^\bullet , et HO^\bullet .

2) Il s'agit d'un **mécanisme en chaîne** (ou à séquence fermée) car l'intermédiaire réactionnel H^\bullet est formé lors de l'étape (1), consommé lors de l'étape (2), puis régénéré lors des étapes (3) et (4). La propagation ((2)+(3)+(4)) peut alors se dérouler indépendamment de l'étape d'initiation, qui est l'étape où sont formés les premiers intermédiaires réactionnels.

L'étape (1) est la phase d'initiation. Les étapes (2), (3) et (4) constituent la phase de propagation où les intermédiaires réactionnels sont consommés et régénérés. Enfin, l'étape (5) correspond à la phase de terminaison où les intermédiaires réactionnels H^\bullet sont consommés.

3) A l'étape (2), un H^\bullet conduit à la formation d'un HO_2^\bullet . A l'étape (3), HO_2^\bullet conduit à la formation de deux HO^\bullet et d'un H^\bullet . A l'étape (4), les deux HO^\bullet donnent deux H^\bullet . D'où le schéma simplifié :



Au bout d'un cycle de propagation, un H^\bullet en a donc produit trois, le mécanisme est donc dit en chaîne ramifiée. (Un centre actif porteur de chaîne en produit plusieurs, ainsi, leur nombre diverge.)

4) La vitesse de formation de l'eau est $v = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$.

Or, l'eau n'apparaît que dans l'étape (4) du mécanisme, qui est un acte élémentaire suivant la loi de Van't Hoff, d'où : $v = v_4 = k_4 [\text{HO}^\bullet] [\text{H}_2]$.

Cela ne correspond pas (encore) à l'expression attendue, nous allons donc devoir exprimer v_4 en fonction des k_i et de $[\text{O}_2]$.

Les intermédiaires réactionnels sont ici des radicaux, qui sont des espèces très réactives, on peut donc supposer que l'approximation des états quasi stationnaires leur est applicable :

On obtient ainsi 3 équations :

$$\square \quad \frac{d[\text{HO}_2^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 \approx 0$$



$$\square \frac{d[\text{HO}^\bullet]}{dt} = 2v_3 - v_4 \approx 0$$

$$\square \frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - v_5 \approx 0$$

D'où :

$$\square v_2 \approx v_3$$

$$\square 2v_3 \approx v_4$$

$$\square 2v_1 + v_4 \approx v_5$$

On peut donc exprimer v d'une autre manière : $v = v_4 = 2v_3 = 2v_2 = 2k_2[\text{H}^\bullet][\text{O}_2]$.

On choisit cette dernière expression car seule v_2 contient $[\text{O}_2]$.

Il reste à exprimer $[\text{H}^\bullet]$. On a montré que : $2v_1 + v_4 \approx v_5$ ou encore $2v_1 + 2v_2 \approx v_5$ car $2v_3 \approx v_4$ et $v_2 \approx v_3$.

$$\text{D'où : } 2k_1I_0 + 2k_2[\text{H}^\bullet][\text{O}_2] \approx k_5[\text{H}^\bullet]$$

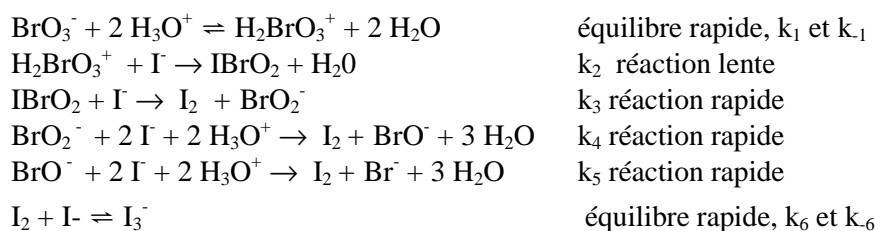
$$\Rightarrow [\text{H}^\bullet] \approx \frac{2k_1I_0}{k_5 - 2k_2[\text{O}_2]}$$

$$\text{On en déduit : } v \approx \frac{4k_1k_2I_0[\text{O}_2]}{k_5 - 2k_2[\text{O}_2]}$$

Partie 2

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

Rappel : mécanisme proposé :



$$\text{Loi de vitesse expérimentale : } v = -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{BrO}_3^-][\text{I}^-]$$

- 1) a) L'ordre global de la réaction (1) est de 4 (ordre partiel 2 par rapport à $[\text{H}_3\text{O}^+]$, ordre partiel 1 par rapport à $[\text{BrO}_3^-]$, ordre partiel 1 par rapport à $[\text{I}^-]$).

Lorsque l'on opère en milieu tamponné, cela signifie que l'on fixe le pH, et donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = \text{constante}$. La vitesse de la réaction s'exprime alors $v = k_{\text{app}}[\text{BrO}_3^-][\text{I}^-]$ avec $k_{\text{app}} = k[\text{H}_3\text{O}^+]^2$. L'ordre global **apparent** est alors de deux.

- b) La relation d'Arrhénius dit que $k_{\text{app}} = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ avec A le facteur préexponentiel, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction (1), il suffit de déterminer k_{app} à deux températures T_1 et T_2 et on aura $E_a = R \cdot \ln(k_{\text{app}1}/k_{\text{app}2}) \cdot T_2 T_1 / (T_1 - T_2)$.

- c) On a $k_{\text{app}1} = k(T_1) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ et $k_{\text{app}2} = k(T_2) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ donc $k_{\text{app}1}/k_{\text{app}2} = k(T_1)/k(T_2)$, et donc indépendant de $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Le fait de travailler en milieu tamponné pH=3,0 n'a donc pas d'incidence sur la valeur de l'énergie d'activation de cette réaction (1).

- 2) a) On peut appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) à une espèce intermédiaire si elle est formée difficilement et consommée facilement. Pour H_2BrO_3^+ , sa formation est facile, et sa consommation est à priori difficile. On ne peut donc pas lui appliquer l'AEQS. Pour IBrO_2 , sa formation est à priori difficile, et sa consommation facile, on peut donc lui appliquer l'AEQS, on en déduit $d[\text{IBrO}_2]/dt = v_2 - v_3 \approx 0$ et $v_2 = v_3$.

- b) L'étape la plus difficile est l'étape (2), c'est l'étape cinétiquement déterminante qui impose sa vitesse aux étapes suivantes, donc on a : $v = v_2 = k_2[\text{H}_2\text{BrO}_3^+][\text{I}^-]$.

Il faut donc exprimer $[\text{H}_2\text{BrO}_3^+]$. On sait que l'équilibre 1 est rapidement établi donc on a $v_1 = v_{-1}$ à chaque instant, c'est-à-dire $k_1[\text{BrO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2 = k_{-1}[\text{H}_2\text{BrO}_3^+][\text{H}_2\text{O}]^2$.

$$\text{On a donc } [\text{H}_2\text{BrO}_3^+] = \frac{k_1[\text{BrO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1}$$

On peut ainsi exprimer $v = k_2[\text{I}^-] \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1} = \frac{k_2}{K_1} [\text{I}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2$, ce qui est en

accord avec la loi de vitesse déterminée expérimentalement.

L'expression littérale de k est k_2/K_1 .

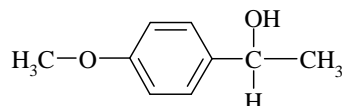
- c) On a donc $K_1 = \frac{k_2}{k} = \frac{10^{2.6}}{10^{1.7}} = 10^{0.9} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$.

Partie 3

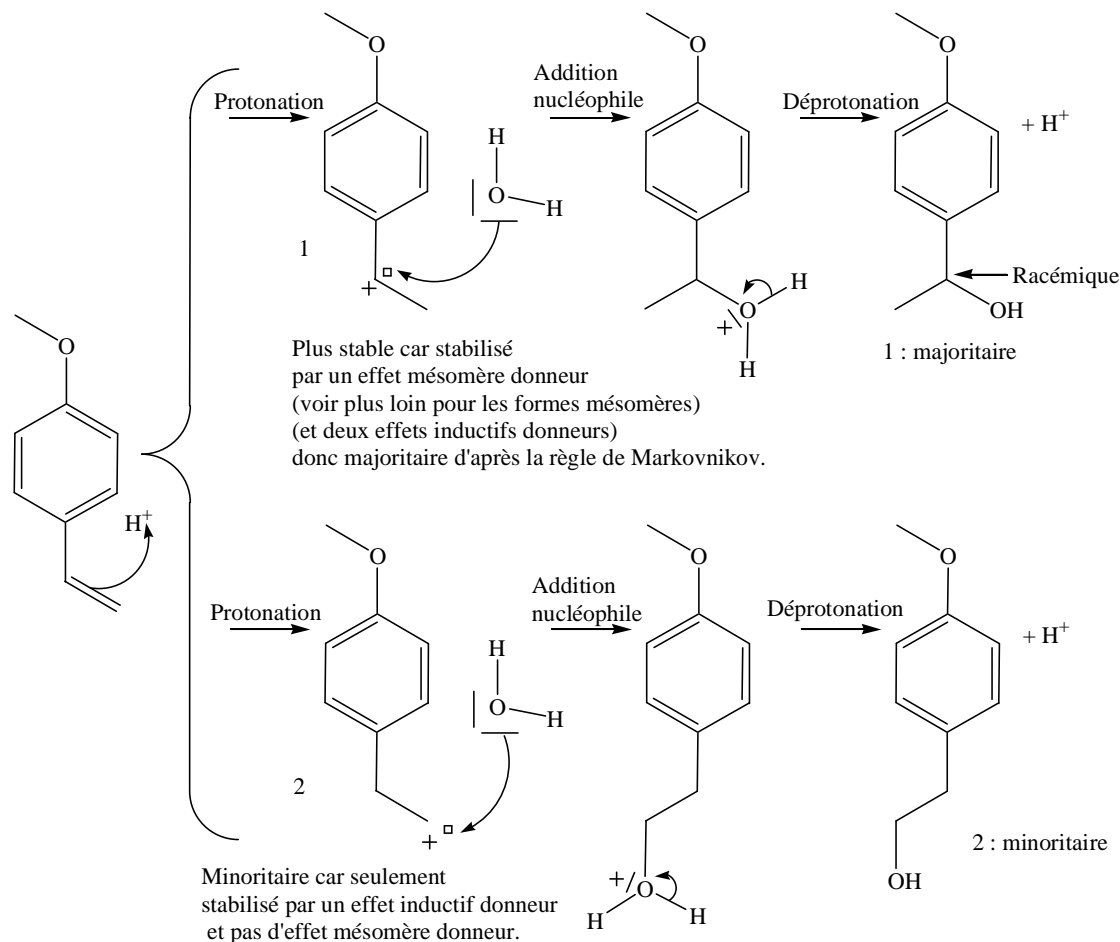
Hydratation et hydrobromation d'alcènes

A) Hydratation et cinétique

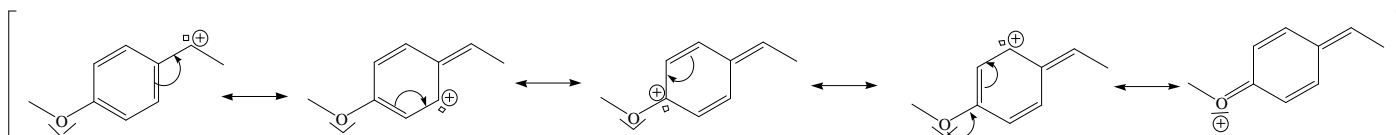
1) a) La réaction d'hydratation de A conduit à l'alcool B très majoritaire (règle de Markovnikov) :



1) b) Le mécanisme se déroule en trois étapes :



Deux carbocations sont envisageables, dont un des deux est plus stable que l'autre car il est stabilisé par mésomérie. On peut en effet écrire 5 formes mésomères pour le premier carbocation :



Et aucune pour l'autre.

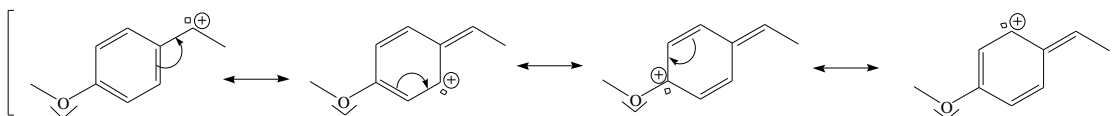
La régiosélectivité s'explique par la règle de Markovnikov généralisée : **le produit majoritaire obtenu est celui qui est issu de l'intermédiaire réactionnel le plus stable.** Ici le carbocation n°1 étant le plus stable, c'est l'alcool n°1 qui est majoritaire.

2) Le temps de demi-réaction est $\tau = 142$ s.

a) Vu l'expression donnée ($v = k [\text{para-méthoxystyrène}]$), on peut dire que l'ordre de la réaction est de **1** par rapport au para-méthoxystyrène.

b) Pour un ordre 1, on a $t_{1/2} = \ln 2/k$ donc $k = \ln 2/t_{1/2}$, d'où $k = 4,88 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

c) La même réaction effectuée dans les mêmes conditions sur le para-méthylstyrène présente une constante de vitesse est environ trente fois plus faible que dans le cas du para-méthoxystyrène. D'après la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation de cette seconde réaction est donc plus élevée que celle de la première. D'après le postulat de Hammond, la première étape étant fortement endothermique, on sait que l'état de transition est proche en structure du carbocation et que tout facteur stabilisant le carbocation stabilise aussi l'état de transition. Le carbocation de la seconde réaction serait donc plus haut en énergie que celui de la première. Vérifions ceci en écrivant ses formes mésomères :



On constate que ce carbocation ne présente que 4 formes mésomères, contre 5 pour le précédent et pas beaucoup de différence au niveau des effets inductifs, qui, de toutes manières, sont négligeables face aux effets mésomères. Il est donc moins stabilisé par mésométrie, ce qui explique qu'il est plus haut en énergie.

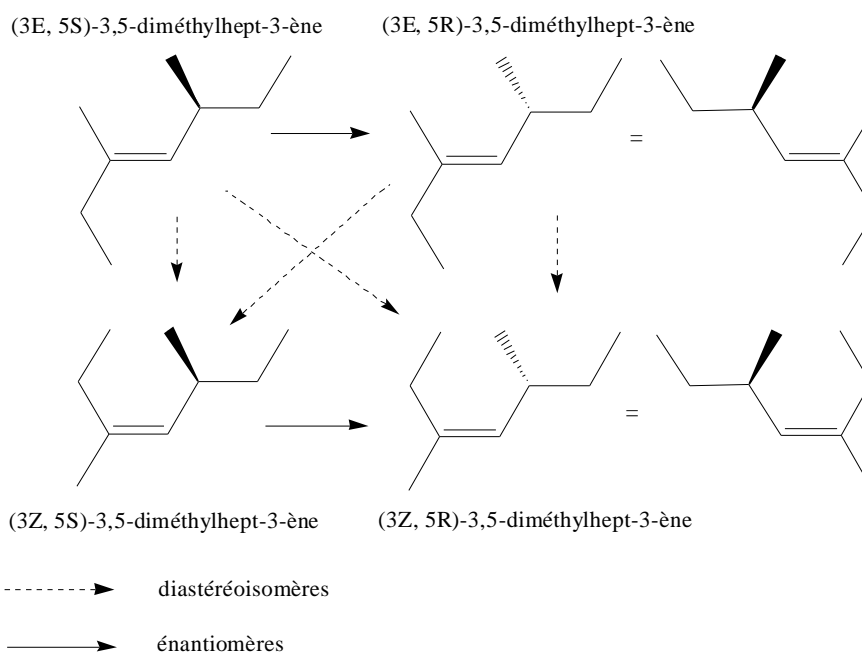
La boucle est bouclée : comme l'intermédiaire réactionnel est moins stable, d'après le postulat de Hammond, l'énergie d'activation va être plus grande pour cette réaction endothermique cinétiquement déterminante, et la réaction va se faire plus difficilement.

B) Alcools, alcènes et composés halogénés

Le composé éthylénique étudié est : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

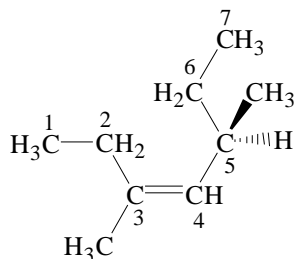
1) Ce composé est le 3,5-diméthylhept-3-ène.

2) Ce composé possède une liaison double C=C (qui peut être de configuration (Z) ou (E)) et un atome de carbone asymétrique (C_5) (qui peut être de configuration (R) ou (S)). Au total, on a donc 4 possibilités, c'est-à-dire 4 stéréoisomères de configuration :



Des énantiomères sont deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir plan.

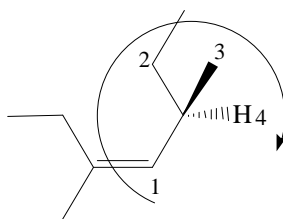
Des diastérisomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères (donc qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir plan).



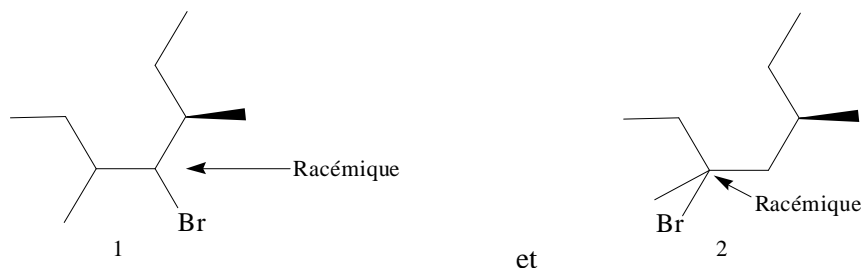
3) (3Z, 5R)-3,5-diméthylhept-3-ène

Au niveau de la liaison double, on a $\begin{array}{c} \text{C}^1 \\ | \\ \text{---C}^2\text{---H} \end{array} > \text{-CH}_3$ d'une part et $\text{-C}_5 > \text{-H}$ car $Z_C > Z_H$. Les deux groupes prioritaires sont du même côté de la liaison double donc sa configuration est (Z).

Autour de l'atome de carbone asymétrique, on a $\begin{array}{c} \text{C}_3 \\ | \\ \text{---C}_4\text{---(C}_3) \\ | \\ \text{H} \end{array} > \begin{array}{c} \text{C}^7 \\ | \\ \text{---C}^6\text{---H} \\ | \\ \text{H} \end{array} > \text{-CH}_3 > \text{-H}$. On se place selon l'axe H-C₅ et on regarde le sens de défilement des groupes n°1 → n°2 → n°3. Ici c'est le sens des aiguilles d'une montre, donc le carbone asymétrique est de configuration (R).



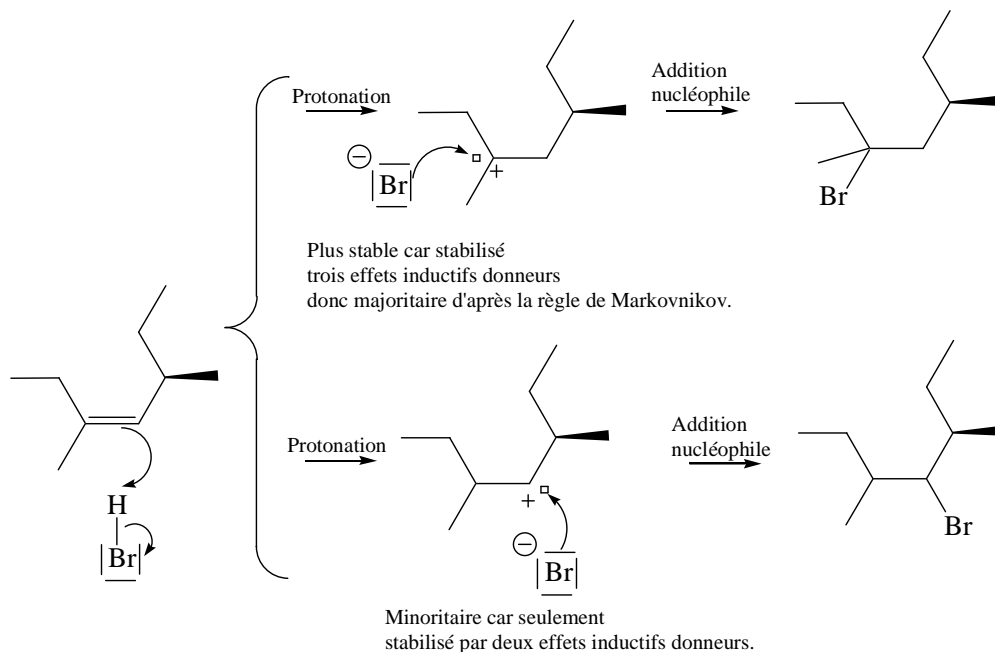
4) Par addition de HBr, on obtient deux isomères de position :



5) Le majoritaire est celui qui est issu du carbocation le plus stable : ici, c'est l'isomère 2.

Remarque : il est aussi celui où le brome s'est additionné sur l'atome de carbone le plus substitué (règle de Markovnikov historique).

Le mécanisme se déroule en deux étapes :



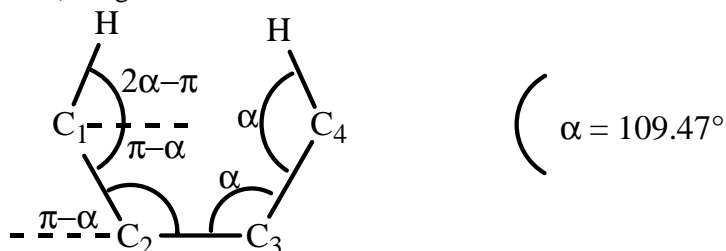
Partie 4

(D'après le concours X-ESPCI 2006)

Comparaison d'un hydrocarbure et d'un fluorocarbure

- 1) a) I : conformation éclipsée SYN ; II : conformation décalée gauche ; III : conformation éclipsée ANTI ; IV : conformation décalée ANTI.

b) La géométrie autour des atomes de carbones est tétraédrique, d'où les angles suivants :



La distance entre les deux H est donc :

$$d_{\text{H-H}} = d_{\text{C-C}} + 2d_{\text{C-C}} |\cos(\pi - \alpha)| - 2d_{\text{C-H}} |\cos(2\alpha - \pi)|$$

$$d_{\text{H-H}} = d_{\text{C-C}} (1 + 2|\cos(\alpha)|) - 2d_{\text{C-H}} |\cos(2\alpha - \pi)|$$

$$d_{\text{H-H}} = 154(1 + 2 \times 0.33) - 2 \times 110 \times 0.77$$

$$d_{\text{H-H}} = 86 \text{ pm}$$

c) Elle est donc nettement inférieure à la somme des rayons de Van der Waals de H (240 pm), les hydrogènes les plus proches se gênent donc.

- 2) La conformation I du perfluorobutane est moins stable que celle du butane (l'énergie de sa conformation la plus stable est donc plus élevée que celle de la conformation la plus stable du butane). Ceci s'explique par le fait que le rayon de Van der Waals du fluor est plus important

que celui de H (donc un fluor « prend plus de place qu'un hydrogène »). La liaison C-F est aussi plus longue, donc la distance F-F minimale plus courte :

$$d_{F-F} = 154(1 + 2 \times 0.33) - 2 \times 135 \times 0.77 = 48 \text{ pm}$$

(si on admet que les tétraèdres ne sont pas déformés)

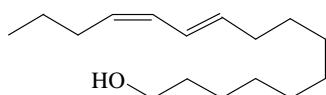
La répulsion stérique (d'autre part pimentée d'une bonne dose de répulsion électrostatique, la liaison CF étant fortement polarisée) est donc **plus forte** dans le perfluorobutane.

Partie 5

Etude stéréochimique de molécules naturelles

1) Pour chaque molécule suivante :

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



Phéromone du bombykol mâle

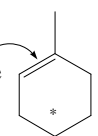
Achirale

Pas de carbone asymétrique

2 liaisons C=C stéréogènes

a) Donc $2^2 = 4$ stéréoisomères b)

Ne peut être E
car on ne pourrait
pas refermer le cycle



Ne peut être Z ou E
car le carbone terminale est lié à 2 H

Limonène

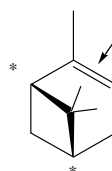
Chirale

1 carbone asymétrique

0 liaison C=C stéréogène

Donc $2^1 = 2$ stéréoisomères

Ne peut être E
car on ne pourrait
pas refermer le cycle



(α)-pinène

Chirale

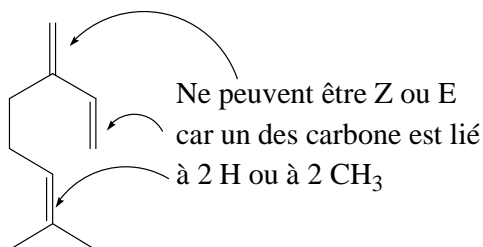
2 carbones asymétriques

0 liaison C=C stéréogène

Mais seuls 2 stéréoisomères
sur 4 existent car les deux liaisons
formant le pont $C(CH_3)_2$ ne peuvent
partir dans des directions opposées
sinon, le pont ne peut se former !

Donc 2 stéréoisomères

d) (les deux énantiomères)



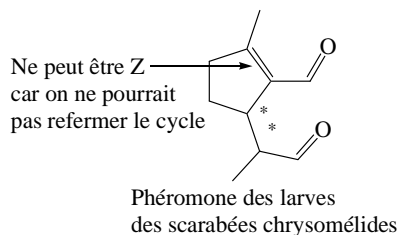
Myrcène

Achirale

0 carbone asymétrique

0 liaison C=C stéréogène

c) Donc cette molécule n'a pas de stéréoisomère



Chirale

2 carbones asymétriques

0 liaison C=C stéréogène

Seule la configuration E permet de refermer le cycle

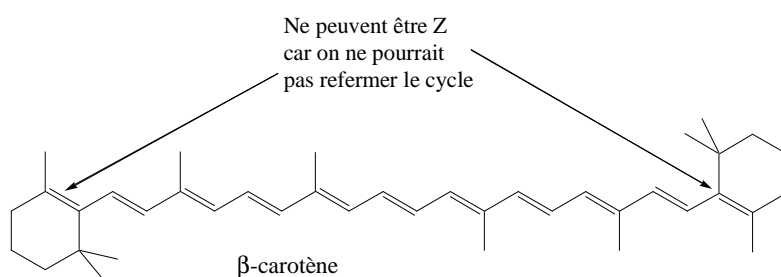
e) Donc $2^2=4$ stéréoisomères

Phéromone des abeilles domestiques

Chirale

1 carbone asymétrique

1 liaison C=C stéréogène

f) Donc $2^2=4$ stéréoisomères

Achirale

0 carbone asymétrique

9 liaisons C=C stéréogènes

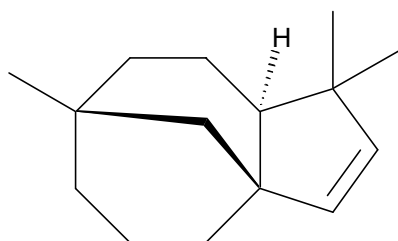
Mais un centre de symétrie,

qui fait que la configuration 123456789 est identique à 987654321,

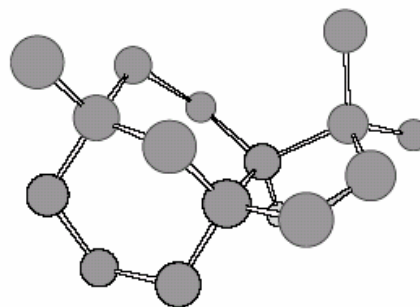
donc le nombre de configurations possibles est divisé par deux.

g) D'où $2^9/2 = 2^8$ stéréoisomères

2) Etude du clovène :

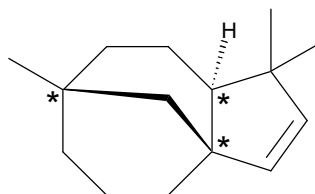


Clovène



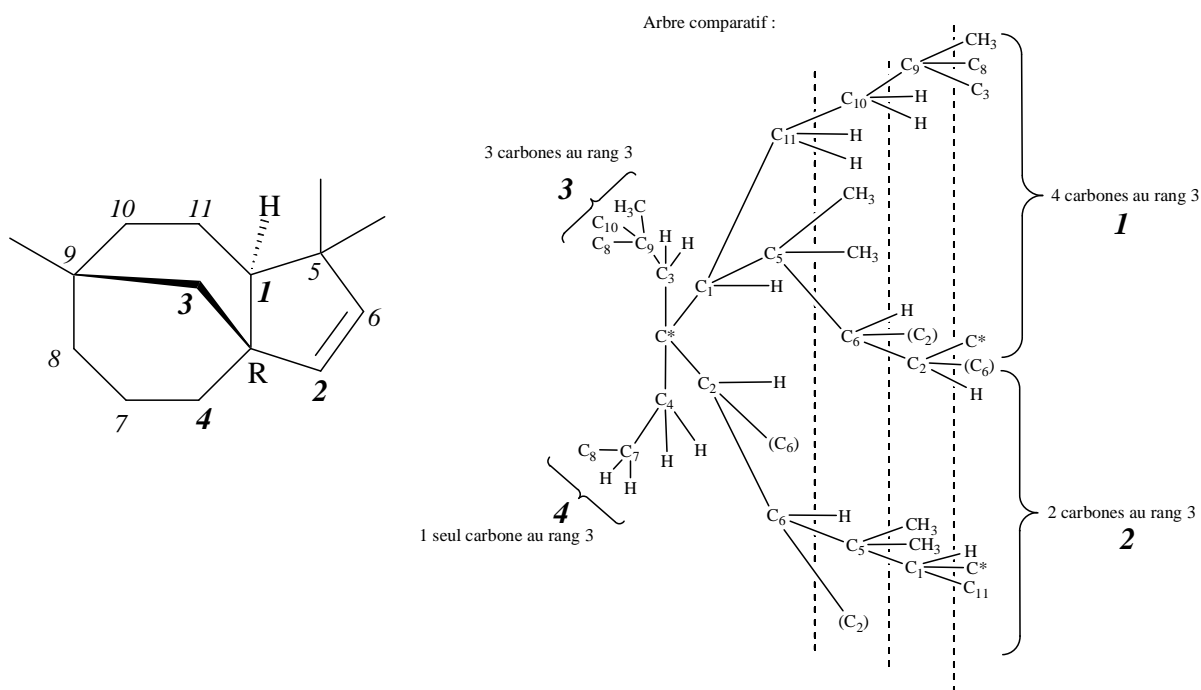
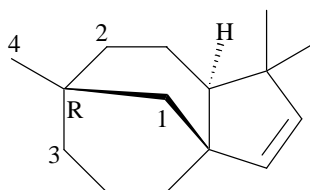
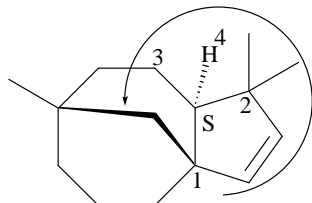
1. Le clovène possède 3 cycles et une double liaison C=C, donc 4 insaturations.

2. $C_{15}H_{24}$ donc $i = \frac{2 \times 15 - 24 + 2}{2} = 4$, ce qui est cohérent avec la réponse à la première question.

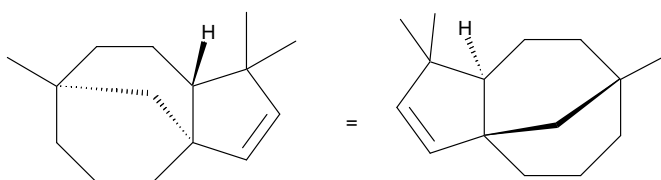


3. Le clovène possède trois carbones asymétriques :

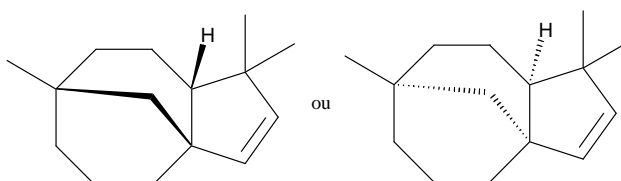
Déterminons leurs configurations absolues :



4. L'énantiomère de A :



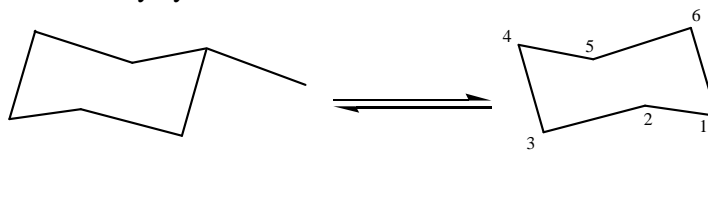
Un diastéréoisomère possible de A :



Partie 6

Cyclohexanes substitués

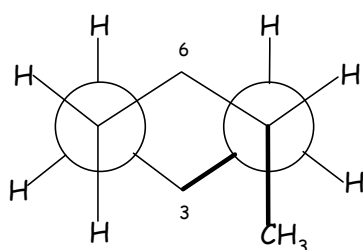
1) Conformères chaises du méthylcyclohexane :



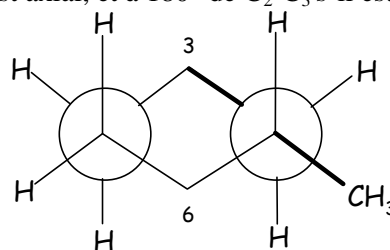
A 25°C, on observe un rapport entre conformères chaise : $\frac{[\text{méthyl}(\text{équatorial})]}{[\text{méthyl}(\text{axial})]} = 19$.

2) Le conformère chaise possédant le méthyle en position équatoriale est le plus stable et ce pour deux raisons.

Tout d'abord, si on dessine les représentations de Newman en regardant selon les liaisons C₁-C₂ et C₅-C₄, on observe que le méthyle est à 30° de C₂-C₃ s'il est axial, et à 180° de C₂-C₃ s'il est équatorial :



Conformation décalée gauche



Conformation décalée anti

De plus, la conformation avec le méthyle axial présente des interactions « 1,3-diaxiales » entre le groupe méthyle et les atomes d'hydrogène en position axiale sur C₃ et C₅.

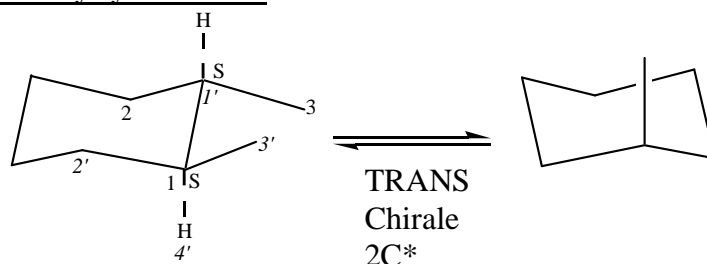
L'autre chaise est plus stable car elle ne présente que des interactions « 1,3-diaxiales » entre hydrogènes.

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. Le groupe phényle -C₆H₅ est beaucoup plus

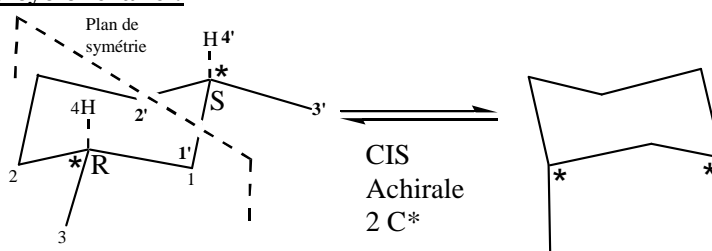
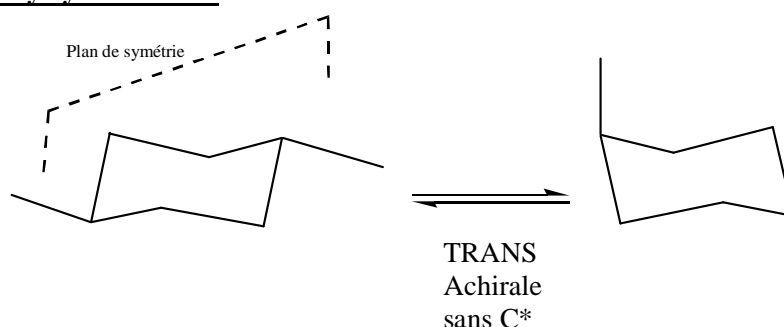
encombrant que le méthyle, les interactions « 1,3-diaxiales » seront donc encore plus fortes, de même que la conformation de type décalée gauche sera beaucoup plus haute en énergie que la conformation anti.

4) 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) Cas du 1,2-diméthylcyclohexane :

Réponse également correcte avec le (R, R).

Cas du 1,3-diméthylcyclohexane :**Cas du 1,4-diméthylcyclohexane :****b) Cas du 1,4-diméthylcyclohexane :**

Dans le conformère tout axial, chacun des méthyles présente deux interactions « 1,3-diaxiales » avec des H. (De plus, ils sont dans une conformation décalée gauche par rapport au cyclohexane.)

Dans le conformère tout équatorial, les deux groupes méthyle pointent à 180° l'un de l'autre et les interactions « 1,3-diaxiales » n'ont lieu qu'entre H, cette conformation est largement favorisée.

Cas du 1,2 -diméthylcyclohexane :

Dans le conformère tout axial, chacun des méthyles présente deux interactions « 1,3-diaxiales » avec des H. (De plus, ils sont dans une conformation décalée gauche par rapport au cyclohexane.)

Dans le conformère tout équatorial, les deux groupes méthyle sont en conformation décalée gauche l'un par rapport à l'autre méthyle (ils pointent à 60° l'un de l'autre), ce qui explique que l'équilibre soit moins en faveur du conformère tout équatorial que pour le 1,4-diméthylcyclohexane.

Cas du 1,3-diméthylcyclohexane :

Dans le conformère tout axial, chacun des méthyles présente deux interactions « 1,3-diaxiales » : une avec un hydrogène et surtout une qui est particulièrement déstabilisante : l'interaction « 1,3-diaxiale » entre eux deux. (De plus, ils sont dans une conformation décalée gauche par rapport au cyclohexane.)

Cette conformation très défavorisée conduit au plus grand rapport $\frac{[\text{méthyl}(\text{équatorial})/\text{méthyl}(\text{équatorial})]}{[\text{méthyl}(\text{axial})/\text{méthyl}(\text{axial})]}$

des trois.

Dans le conformère tout équatorial, les deux groupes méthyles ils pointent à 120° l'un de l'autre.