

Jeudi 21 décembre 2006

DS n°4

Cinétique Chimique et Chimie Organique

Correction

Durée : 2 heures

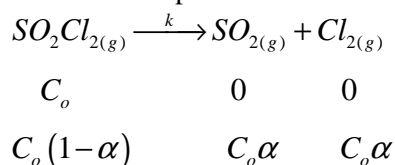
Première Partie : Cinétique Chimique

D'après le concours commun spécial T' 1996

Remarque préliminaire : les données comportant 3 ou 4 chiffres significatifs, on veillera dans tout cet exercice à ne pas donner de résultat numérique avec plus de 3, respectivement 4 chiffres significatifs.

1)

- a) Tableau d'avancement en mol.L⁻¹ de la réaction avec le taux de conversion $\alpha(t)$ comme paramètre mesurant l'évolution de la composition :



La première ligne représente la composition du mélange gazeux à l'instant initial et la seconde la composition à un instant t quelconque.

- b) Dans l'hypothèse d'une loi de vitesse du premier ordre : $v = k \cdot [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$, v étant à la fois la vitesse globale du processus et la vitesse de disparition de SO_2Cl_2 , on a :

$$\begin{aligned}
 v = k[\text{SO}_2\text{Cl}_2] &= -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} \\
 \Rightarrow v = kC_o(1-\alpha) &= -\frac{d(C_o(1-\alpha))}{dt} = C_o \frac{d\alpha}{dt} \\
 \Rightarrow k(1-\alpha) &= \frac{d\alpha}{dt}
 \end{aligned}$$

Séparation des variables et intégration :

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \int_0^t k dt &= \int_{\alpha(0)=0}^{\alpha(t)} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)} \\
 \Rightarrow kt &= -\ln(1-\alpha) \\
 \Rightarrow t &= -\frac{\ln(1-\alpha)}{k}
 \end{aligned}$$

- c) Pour vérifier que les résultats expérimentaux sont en accord avec cette loi de vitesse, on entreprend une régression linéaire sur les points expérimentaux $\ln(1-\alpha) = f(t)$. On obtient un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0.9999, une pente $a = -3.31 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et une ordonnée à l'origine $b = -4.22 \cdot 10^{-4}$.
Donc une valeur moyenne de k est **$3.31 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$** .

2)

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif en défaut a été consommé,

donc dans la mise en équation, il correspond à $t(\alpha=50\%)$, c'est-à-dire $t_{1/2} = -\frac{\ln(1-1/2)}{k} = \frac{\ln 2}{k}$. Aux

deux températures T_1 et T_2 , on a donc : $\tau_1 = \frac{\ln 2}{k_1}$ et $\tau_2 = \frac{\ln 2}{k_2}$. D'autre part, on écrit la loi d'Arrhénius

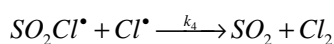
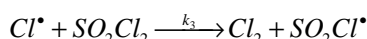
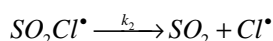
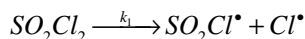
aux deux températures T_1 et T_2 : $k_1 = Ae^{\frac{-E_a}{RT_1}}$ et $k_2 = Ae^{\frac{-E_a}{RT_2}}$.

D'où la relation entre temps de demi-réaction et température : $\frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} = e^{\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$.

Et donc $E_a = \frac{R \ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$.

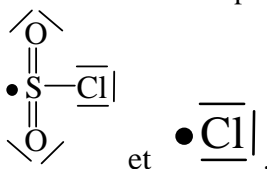
Application numérique : $E_a = 210.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3) On admet pour la réaction étudiée, l'intervention d'un mécanisme radicalaire en quatre étapes :



a) Il y a deux intermédiaires réactionnels dans ce mécanisme : Cl^\bullet et $\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet$. Ces espèces comportent un électron célibataire, ce sont des espèces dites radicalaires.

b) Les écritures Cl^\bullet et $\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet$ se justifient à l'aide des représentations de Lewis :



c) Ce mécanisme correspond à une *réaction en chaîne* : dans l'étape 1, le centre actif $\text{SO}_2\text{Cl}^\bullet$ est formé, c'est l'étape d'*initiation*, dans les étapes 2 et 3, il est respectivement consommé puis régénéré, ce sont les deux étapes de *propagation* et enfin, dans l'étape 4, il est définitivement consommé, c'est l'étape de *terminaison*.

d) Montrons que la vitesse de réaction v est définie de manière non équivoque :

$$v = -\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = +\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = +\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}$$

Or, d'après le mécanisme, on a :

$$-\frac{d[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{dt} = v_1 + v_3$$

$$+\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = v_2 + v_4$$

$$+\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = v_3 + v_4$$

Les espèces radicalaires étant très souvent des espèces instables, on peut supposer que Cl^\bullet et SO_2Cl^\bullet sont des intermédiaires réactionnels instables et leur appliquer l'AEQS. On considère que leur vitesse globale de formation est quasiment nulle :

$$\frac{d[SO_2Cl^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 \approx 0$$

$$\frac{d[Cl^\bullet]}{dt} = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 \approx 0$$

D'où : $\begin{cases} v_1 + v_3 = v_2 + v_4 \\ v_1 + v_2 = v_3 + v_4 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v_3 = v_2 \\ v_1 = v_4 \end{cases}$ (somme et différence membre à membre des équations précédentes)

$\Rightarrow \boxed{v_1 + v_3 = v_2 + v_4 = v_3 + v_4}$ donc la vitesse globale de réaction est bien définie de manière univoque.

e) $\begin{cases} v_3 = v_2 \\ v_1 = v_4 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k_3 [SO_2Cl_2][Cl^\bullet] = k_2 [SO_2Cl^\bullet] \\ k_1 [SO_2Cl_2] = k_4 [SO_2Cl^\bullet][Cl^\bullet] \end{cases}$

En faisant le produit et le quotient membre à membre, des expressions précédentes, on obtient :

$$\boxed{\begin{cases} [SO_2Cl^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}} [SO_2Cl_2] \\ [Cl^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}} \end{cases}}$$

f) $v = v_1 + v_3 = k_1 [SO_2Cl_2] + k_3 [SO_2Cl_2][Cl^\bullet]$

$$\Rightarrow v = k_1 [SO_2Cl_2] + k_3 \sqrt{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}} [SO_2Cl_2]$$

$$\Rightarrow v = \left(k_1 + \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} \right) [SO_2Cl_2]$$

g) Cette réaction admet un ordre global égal à 1. La constante de vitesse expérimentale s'exprime, à l'aide des constantes de vitesse des actes élémentaires : $\boxed{k = k_1 + \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}}}$. On retrouve bien la loi de vitesse expérimentale.

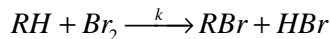
h) La première étape ayant une très faible probabilité de se produire, le premier terme de v est négligeable devant le second : $v \approx \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} [SO_2Cl_2]$. Et la constante de vitesse k approchée

$$\text{est } k' \approx \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}}.$$

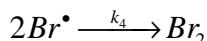
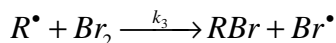
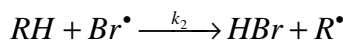
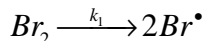
Deuxième Partie : Cinétique Chimique et Chimie Organique

D'après le concours commun des Mines d'Albi, de Douai, d'Alès et de Nantes 1996

A) On réalise la monobromation du **méthylcyclohexane noté RH**. La réaction, effectuée en présence de lumière, a pour équation-bilan :



Et pour mécanisme :



- 1) Il s'agit d'une réaction **en chaîne**. Le centre actif est Br^\bullet . **1** est l'étape d'initiation, **2** et **3** sont les étapes de propagation et **4** l'étape de terminaison.
- 2) La vitesse globale de la réaction est égale à la vitesse globale de formation de RBr :

$$v = \frac{d[RBr]}{dt} = v_3 = k_3 [R^\bullet] [Br_2]$$

Les espèces radicalaires étant très souvent des espèces instables, on peut supposer que Br^\bullet et R^\bullet sont des intermédiaires réactionnels instables et leur appliquer l'AEQS. On considère que leur vitesse globale de formation est quasiment nulle :

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

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 \approx 0$$

$$D'où : \begin{cases} v_3 = v_2 \\ v_1 = v_4 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k_3 [R^\bullet] [Br_2] = k_2 [RH] [Br^\bullet] \\ k_1 [Br_2] = k_4 [Br^\bullet]^2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} [Br^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [Br_2] \\ [R^\bullet] = \frac{k_2 [RH]}{k_3 [Br_2]} \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [Br_2] \end{cases}$$

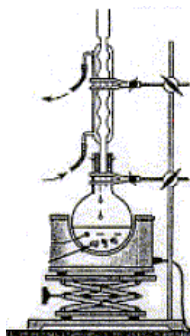
$$\Rightarrow v = k_3 \left(\frac{k_2 [RH]}{k_3 [Br_2]} \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [Br_2] \right) [Br_2] = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [RH] \sqrt{[Br_2]}$$

On obtient bien un ordre global de 3/2, conforme aux résultats expérimentaux.

- 3) a) A pression atmosphérique et à température ambiante, le dibrome pur est **liquide**.
- b) Un montage à reflux est constitué d'un *support élévateur*, d'un *dispositif de chauffage* (chauffe-ballon ou agitateur magnétique chauffant + bain (bain marie ou bain d'huile...)), du *ballon* contenant la substance à chauffer et le barreau aimanté, surmonté d'un *réfrigérant* (droit, à boules ou à spirales). Le montage est fixé par une *pince* placée au niveau du col du ballon et éventuellement par une seconde au niveau du réfrigérant. L'eau du robinet, froide, entre par le **bas** du réfrigérant. Le rodage entre ballon et réfrigérant doit être graissé (sans excès).
Ce montage permet de chauffer un mélange au-delà de son point d'ébullition **sans perte de matière**. C'est donc un moyen de chauffage écologique qui n'affecte pas le rendement de la synthèse et qui protège l'expérimentateur de vapeurs éventuellement toxiques.

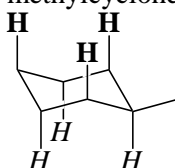
(Rappel : le chauffage quant à lui est souvent nécessaire, car permet d'accélérer les réactions chimiques)

Schéma :

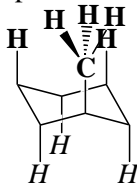


4) Etude des produits :

a) La conformation la plus stable du méthylcyclohexane est la suivante :

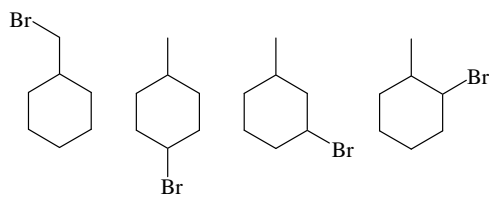


où le méthyle est en position **équatoriale**. En effet, dans cette conformation, les gênes 1,3-diaxiales ne concernent que des hydrogènes (les trois axiaux pointant vers le haut, représentés en gras et les trois axiaux pointant vers le bas, représentés en italique), alors que dans la seconde conformation chaise possible, le méthyle est axial et la gêne 1,3-diaxiale occasionnée par la présence de ce substituant volumineux en position axiale

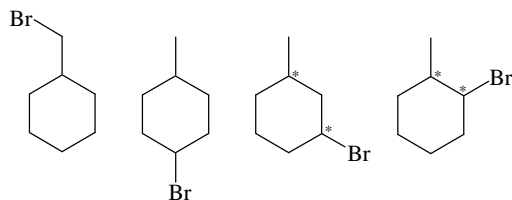


beaucoup plus importante :

Les isomères de position susceptibles d'être obtenus sont au nombre de quatre : le bromocyclohexylméthane (A), le 1-bromo-4-méthylcyclohexane (B), le 1-bromo-3-méthylcyclohexane (C) et le 1-bromo-2-méthylcyclohexane (D).



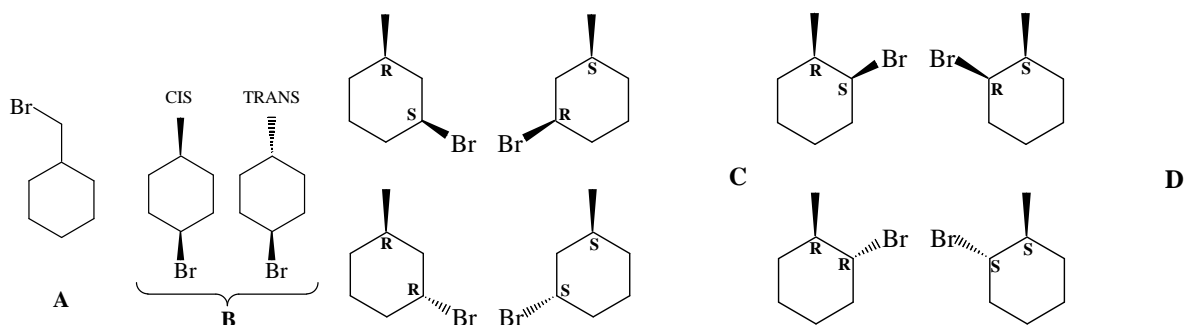
b) A B C D A, B, C et D sont des isomères de constitution et plus précisément des **isomères de position**.



c) A : 0 C* B : 0 C* C : 2C* D : 2C*

d) A et B sont des molécules achirales : ils possèdent un **plan de symétrie**, C et D sont en revanche chirales.

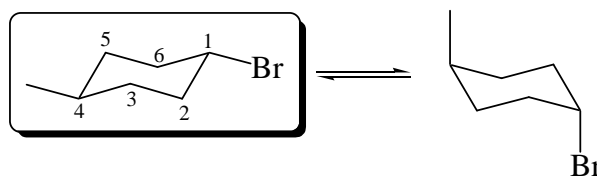
e) A possède un seul stéréoisomère, B a deux **diastéréoisomères** : le **CIS** et le **TRANS**, C et D ont quatre stéréoisomères (deux couples d'énantiomères) :



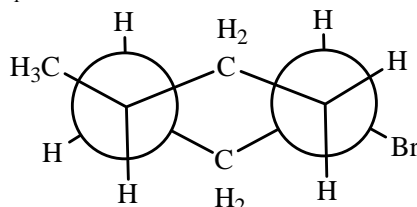
Dans C et D :

(RR, SS) et (RS, SR) sont des couples d'énantiomères
et (RR, SR), (RR, RS), (SS, RS), (SS, SR) sont des couples de **diastéréoisomères**

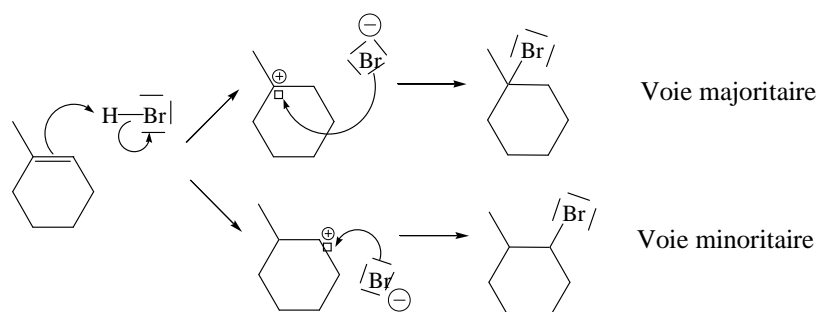
f) Le (TRANS)-1-bromo-4-méthylcyclohexane possède la conformation la plus stable : en effet, c'est seulement dans l'isomère TRANS que les substituants peuvent tous être équatoriaux.



g) Représentation de Newman du (TRANS)-1-bromo-4-méthylcyclohexane : on projette selon les axes C₄-C₅ et C₂-C₁ :



B) 1)



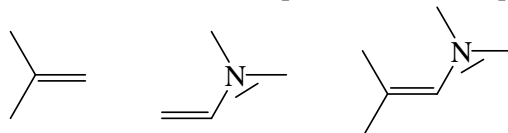
Ce mécanisme comporte deux étapes :

- formation majoritaire du carbocation le plus stable, ici, c'est le carbocation le plus substitué (tertiaire) car seuls des effets inductifs entrent en jeu.
- addition de l'ion bromure sur le carbocation.

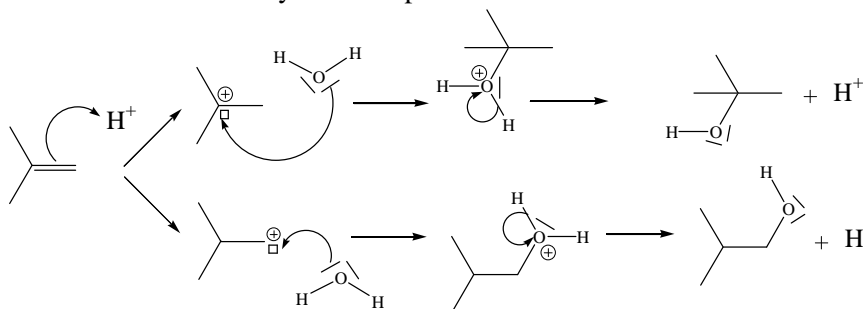
2) Non, car on obtient majoritairement le 1-bromo-1-méthylcyclohexane et non le 1-bromo-2-méthylcyclohexane. (Régiosélectivité dictée par la règle de Markovnikov.)

Troisième Partie : Chimie Organique

1) On réalise l'hydratation des alcènes suivants par une solution aqueuse d'acide sulfurique :

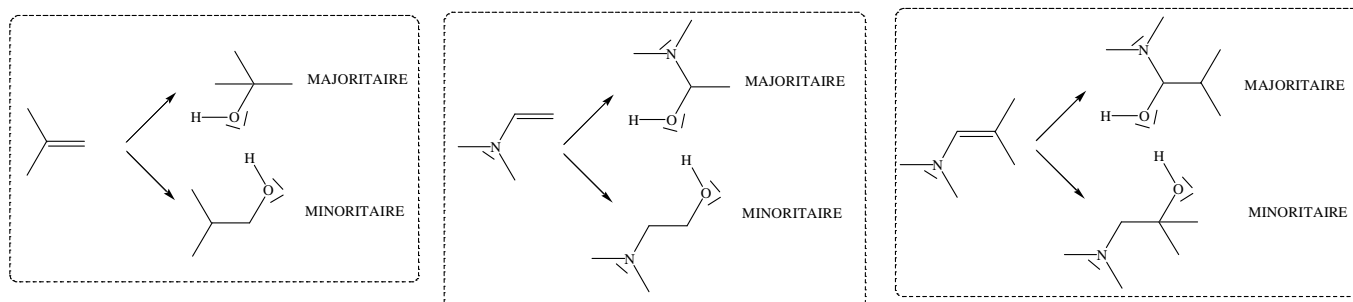


a) Mécanisme de la réaction d'hydratation pour l'un de ces trois alcènes :



La première étape est la **protonation** de l'alcène par un proton libéré par l'acide fort (catalyseur). La seconde est l'**addition nucléophile** d'une molécule d'eau sur le carbocation formé à l'étape 1. Le produit formé se déprotonne dans une troisième étape où le catalyseur (H^+) est donc régénéré.

b) Produits obtenus :

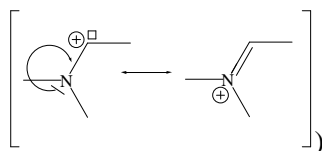


Explication : la réaction est sous contrôle cinétique, donc le produit majoritaire est celui ayant la plus faible énergie d'activation dans l'étape cinétiquement déterminante (ECD). Ici, l'ECD est l'étape de formation du carbocation (première étape). Elle est endothermique, donc d'après le postulat de Hammond, l'état de transition de cette étape a une structure proche de celle du carbocation (produit de l'étape) et tout facteur stabilisant le carbocation stabilise l'état de transition, donc fait diminuer l'énergie d'activation.

Donc le carbocation le plus stable est aussi celui qui est formé le plus rapidement et est le produit majoritaire de la première étape. Enfin, le produit majoritaire est issu de ce carbocation le plus stable.

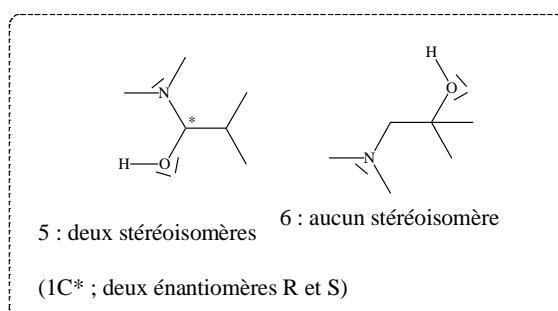
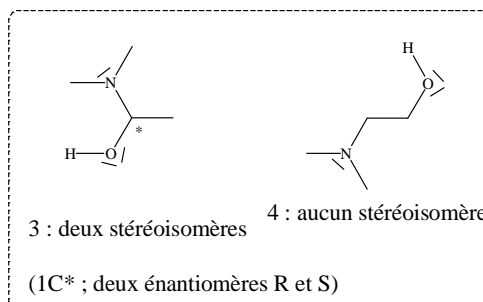
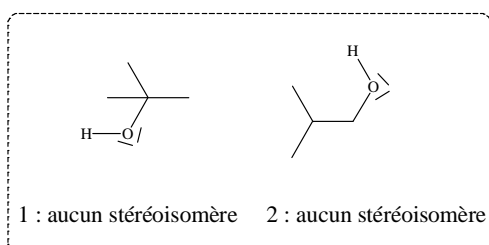
Cas n°1 : les **effets inductifs** permettent de comprendre l'ordre de stabilité des deux carbocations : le tertiaire est plus stable que le primaire. (Dessiner les carbocations et représenter les effets inductifs.)

Cas n°2 : les **effets mésomères** vont dans le même sens que les effets inductifs et permettent de comprendre l'ordre de stabilité des deux carbocations : l'un a deux formes mésomères et est donc plus stable que celui qui n'en a pas. (Dessiner les carbocations et la forme mésomère :



Cas n°3 : les effets inductifs et mésomères s'opposent, mais c'est l'effet mésomère qui prédomine.
(Dessiner les carbocations et la forme mésomère.)

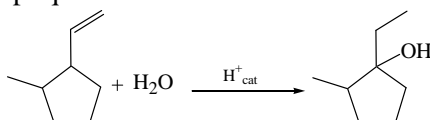
c) Stéréoisomères des produits obtenus :



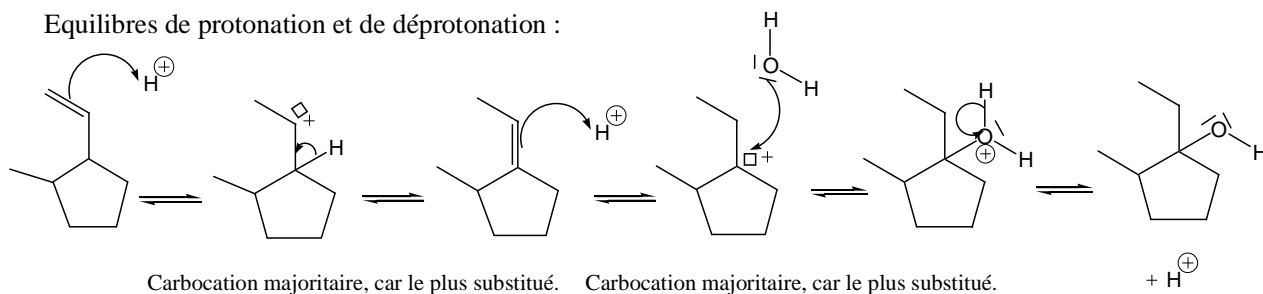
d) *Stéréosélectivité* : la réaction n'est pas stéréosélective. Dans les cas 3 et 5, on obtient un mélange **racémique**.

En effet, lors de la deuxième étape, l'eau s'additionne sur le carbone d'un carbocation, zone localement **plane**. (VSEPR : le carbone d'un carbocation est AX₃, donc de géométrie triangulaire **plane**) L'eau s'additionne donc de manière équiprobable sur l'une et l'autre des faces du carbocation, ce qui conduit de manière équiprobable à l'énantiomère R et à l'énantiomère S.

2) Mécanisme permettant d'expliquer la réaction suivante :

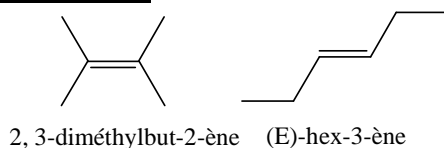


Equilibres de protonation et de déprotonation :

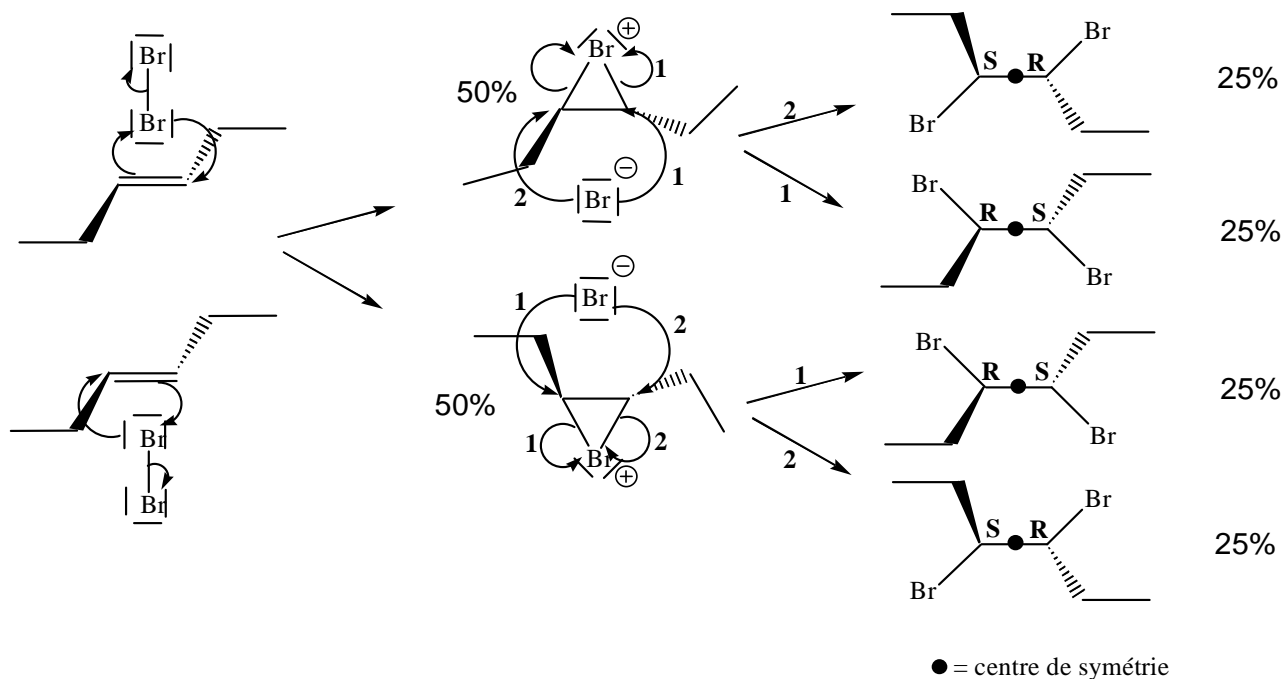


H⁺ est définitivement régénéré à la fin, c'est bien une réaction acido-catalysée.

- 3) a) Formules topologiques et noms des alcènes de formule brute C_6H_{12} **qui conduisent à un produit achiral après dibromation :**



- b) Mécanisme de la réaction de dibromation pour le (E)-hex-3-ène :



La première étape est la **formation d'un pont bromonium**. La formation de ce pont a lieu de manière équiprobable au-dessus et au-dessous du plan de l'alcène.

La seconde étape est l'**ouverture du pont bromonium** par l'ion bromure en **ANTI**.

La molécule étant symétrique, les deux carbones du pont ont le même environnement stérique et électronique et cette ouverture se fait de manière équiprobable sur l'un et l'autre des carbones du pont.

On obtient dans les quatre cas de figure une molécule achirale (dite MESO) en effet, elle possède un centre de symétrie.