

Samedi 13 janvier 2007

DS n°5 Cinétique Chimique et Chimie Organique Correction

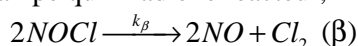
Durée : 4 heures

Première Partie : Le chlorure de nitrosyle

- *Première partie de l'expérience :*

On introduit du chlorure de nitrosyle pur, sous une pression $P_0 = 691.7$ torrs dans un réacteur de volume égal à un litre, maintenu à l'obscurité.

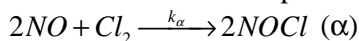
A l'instant $t = 0$, on allume une lampe qui irradie le réacteur, il se produit donc :



puisque le chlorure de nitrosyle est instable en présence de lumière.

- *Deuxième partie de l'expérience :*

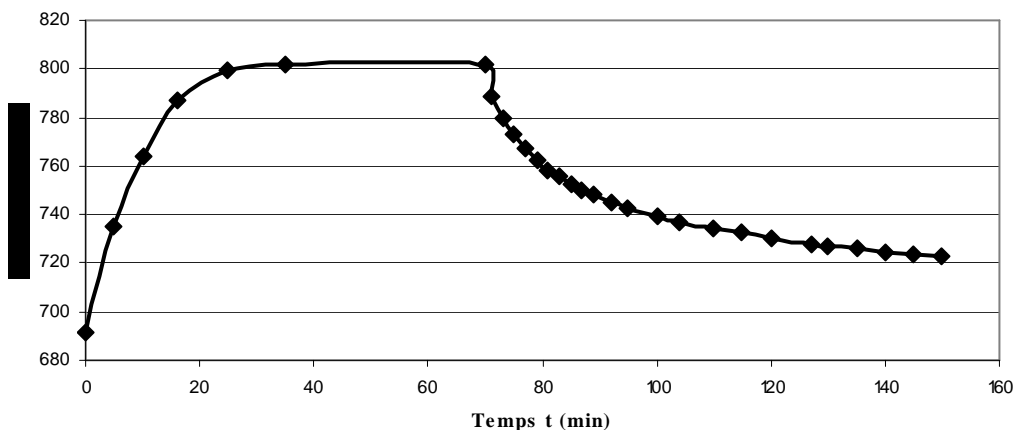
A l'instant $t = 70$ min, on éteint définitivement la lampe : il se produit donc :



(Formation du chlorure de nitrosyle NOCl en phase gazeuse à basse température et dans l'obscurité.)

- 1) Courbe $P = f(t)$:

Courbe $P=f(t)$



La courbe est tout d'abord croissante, car à **volume et température constants**, la réaction $2NOCl \xrightarrow{k_\beta} 2NO + Cl_2$ fait **augmenter** le nombre de moles de gaz présents dans le réacteur (deux molécules de gaz sont transformées en trois molécules de gaz). Donc, d'après la loi des gaz parfaits ($PV=nRT$), si n augmente à V et T constants, alors P augmente.

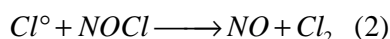
Cette réaction de photolyse est limitée par la réaction inverse de synthèse du chlorure de nitrosyle, donc, au bout d'un temps assez long (35 minutes ici), on atteint un **équilibre** dit photostationnaire : les concentrations n'évoluent plus et la pression non plus. La composition à l'équilibre dépend à la fois de la température et de l'intensité du rayonnement utilisé.

La courbe est ensuite décroissante, car à **volume et température constants**, la réaction $2NO + Cl_2 \xrightarrow{k_\alpha} 2NOCl$ fait diminuer le nombre de moles de gaz présents dans le réacteur (trois molécules de gaz sont transformées en deux molécules de gaz). Donc, d'après la loi des gaz parfaits ($PV=nRT$), si n diminue à V et T constants, alors P diminue.

2) D'après l'énoncé, la synthèse de NOCl est favorisée à basse température et à l'obscurité, donc si l'on augmente la température ou l'intensité lumineuse, on favorise la dissociation de NOCl et la pression à l'équilibre augmente.

3) *Détermination de la loi de vitesse de la réaction photochimique (β).*

La réaction $2NOCl \xrightarrow{k_\beta} 2NO + Cl_2$ (β) a pour mécanisme :



La vitesse globale de cette réaction s'écrit :

$$v = -\frac{d[NOCl]}{2dt} = +\frac{d[NO]}{2dt} = +\frac{d[Cl_2]}{dt}$$

Or, d'après le mécanisme, la vitesse de disparition de NOCl s'écrit :

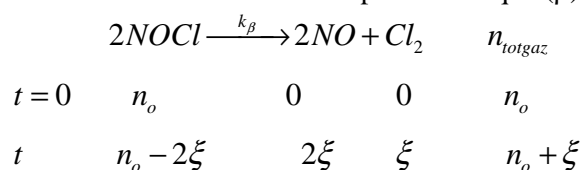
$$-\frac{d[NOCl]}{dt} = v_1 + v_2$$

D'autre part, les espèces radicalaires étant très souvent des espèces instables, on peut supposer que Cl° est un intermédiaire réactionnel instable et lui appliquer l'AEQS (approximation des états quasi-stationnaires). On considère que sa vitesse globale de formation est quasiment nulle :

$$\frac{d[Cl^\circ]}{dt} = v_1 - v_2 \approx 0 \Rightarrow v_1 \approx v_2$$

D'où $v = -\frac{d[NOCl]}{2dt} = v_1 = k_1 I[NOCl]$, la réaction est d'ordre 1 par rapport à NOCl.

4) a) Tableau d'avancement en mol de la réaction photochimique (β).



b) Pressions partielles en torr et en Pa des constituants à l'instant $t = 70$ min.

Les pressions partielles s'expriment à l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$P_{NOCl} = \frac{n_{NOCl}RT}{V} = \frac{(n_0 - 2\xi)RT}{V}$$

$$P_{NO} = \frac{n_{NO}RT}{V} = \frac{2\xi RT}{V}$$

$$P_{Cl_2} = \frac{n_{Cl_2}RT}{V} = \frac{\xi RT}{V}$$

Commençons par calculer n_0 à l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$n_0 = \frac{P_0 V}{RT} = \frac{691.7 \times 133.3 \times 10^{-3}}{8.314 \times (273.15 + 20)} = 3.783 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Puis calculons l'avancement de la réaction à $t = 70$ min à l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$P_{t=70}V = n_{t=70}RT = (n_0 + \xi_{t=70})RT$$

$$\Rightarrow \xi_{t=70} = \frac{P_{t=70}V}{RT} - n_0 = \frac{801.7 \times 133.3 \times 10^{-3}}{8.314 \times 293.15} - 37.83 \times 10^{-2} = 6.02 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

D'où :

$$P_{NOCl(t=70)} = \frac{(n_0 - 2\xi_{t=70})RT}{V} = \frac{(3.783 \times 10^{-2} - 2 \times 6.01 \times 10^{-3}) \times 8.314 \times 293.15}{10^{-3}} = 6.288 \times 10^4 \text{ Pa} = 471.7 \text{ torr}$$

$$P_{NO(t=70)} = \frac{n_{NO(t=70)}RT}{V} = \frac{2\xi_{t=70}RT}{V} = \frac{(2 \times 6.01 \times 10^{-3}) \times 8.314 \times 293.15}{10^{-3}} = 2.933 \times 10^4 \text{ Pa} = 220.0 \text{ torr}$$

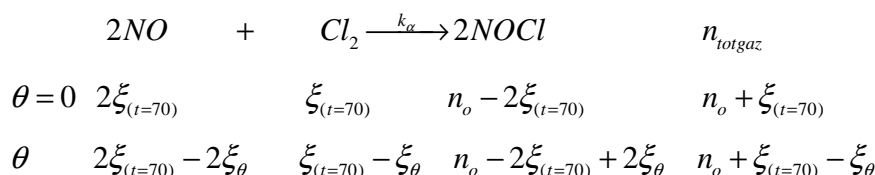
$$P_{Cl_2(t=70)} = \frac{n_{Cl_2(t=70)}RT}{V} = \frac{\xi_{t=70}RT}{V} = \frac{6.01 \times 10^{-3} \times 8.314 \times 293.15}{10^{-3}} = 1.466 \times 10^4 \text{ Pa} = 110.0 \text{ torr}$$

5) Après extinction de la lampe, le chlorure de nitrosyle se reforme. On note **p** et **q** les ordres partiels de la réaction (α) par rapport à NO et Cl_2 respectivement.

a) Equation différentielle reliant le temps θ et la concentration instantanée en dichlore $[Cl_2]$:

$$\text{On a : } v = k_\alpha [NO]^p [Cl_2]^q = -\frac{d[Cl_2]}{d\theta}$$

Or :



Donc à chaque instant, NO et Cl_2 sont en proportions stoechiométriques : $[NO] = 2[Cl_2]$.

$$\Rightarrow v = k_\alpha 2^p [Cl_2]^{p+q} = -\frac{d[Cl_2]}{d\theta}$$

b) Séparation des variables et intégration :

$$\Rightarrow \int_{\theta=0}^{\theta} k_\alpha 2^p d\theta = - \int_{[Cl_2]_{\theta=0}}^{[Cl_2]_{\theta}} \frac{d[Cl_2]}{[Cl_2]^{p+q}}$$

$$\Rightarrow k_\alpha 2^p \theta = -\frac{1}{-p-q+1} \left[\frac{1}{[Cl_2]_{\theta}^{p+q-1}} - \frac{1}{[Cl_2]_{\theta=0}^{p+q-1}} \right]$$

$$\Rightarrow (p+q-1)k_\alpha 2^p \theta = \frac{1}{[Cl_2]_{\theta}^{p+q-1}} - \frac{1}{[Cl_2]_{\theta=0}^{p+q-1}}$$

c) On pose $\Pi(\theta) = P(\theta) - P_0$.

$$P_{Cl_2} = \frac{(\xi_{(t=70)} - \xi_\theta)RT}{V} \text{ et } P_\theta - P_0 = (n_0 + \xi_{(t=70)} - \xi_\theta) \frac{RT}{V} - n_0 \frac{RT}{V} \text{ donc } \boxed{\Pi(\theta) = P_{Cl_2} = [Cl_2]RT}$$

d) Réécriture de la solution de l'équation différentielle en fonction de $\Pi(\theta)$ et non plus de $[Cl_2]$:

$$(p+q-1)k_{\alpha}2^p\theta = \frac{(RT)^{p+q-1}}{\Pi(\theta)^{p+q-1}} - \frac{(RT)^{p+q-1}}{\Pi(0)^{p+q-1}}$$

e) On fait l'hypothèse que $p=2$ et $q=1$ (loi de Van't Hoff). Alors $p+q-1=2$ et :

$$\frac{k_{\alpha}2^3\theta}{(RT)^2} = \frac{1}{\Pi(\theta)^2} - \frac{1}{\Pi(0)^2}$$

Puis on fait une régression linéaire à la calculatrice pour voir si les données expérimentales

vérifient cette hypothèse : on prend θ pour abscisse et $\frac{1}{\Pi(\theta)^2}$ pour ordonnée Y.

Temps θ (min)	0	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	22
Pression (torr)	801.7	788.7	780.0	772.8	767.2	762.2	758.6	755.4	752.6	750.0	748.1	745.3
$Y \cdot 10^9$ (Pa ⁻²)	4.65	5.98	7.21	8.56	9.87	11.3	12.57	13.87	15.17	16.56	17.69	19.59

Temps θ (min)	25	30	34	40	45	50	57	60	65	70	75	80
Pression (torr)	742.8	739.3	736.7	734.1	732.9	730.0	727.7	727.0	725.9	724.6	723.9	722.9
$Y \cdot 10^9$ (Pa ⁻²)	21.55	24.84	27.79	31.30	33.11	38.37	43.42	45.16	48.12	51.99	54.28	57.81

Les points s'alignent bien sur une droite puisque le coefficient de corrélation obtenu est supérieur à 0.999.

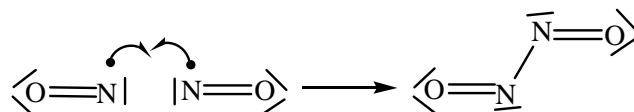
Donc l'hypothèse est cohérente avec les données expérimentales.

f) La pente de cette droite est $a = 1.097 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-2}\text{K}^{-1}$. Donc $a = \frac{k_{\alpha}2^3}{(RT)^2} = 1.097 \times 10^{-11} \Rightarrow$

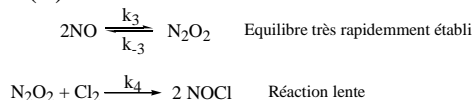
$$k_{\alpha} = \frac{a(RT)^2}{8} = \frac{1.097 \times 10^{-11} \times (8.314 \times 293.15)^2}{8} = 8.14 \times 10^{-6} \frac{(\text{m}^3)^2}{\text{mol}^2 \text{s}}$$

6) a) La réaction (α) ne peut pas être un acte élémentaire car elle supposerait la rencontre simultanée de trois molécules ce qui est très improbable.

b) Formule de Lewis de NO et mécanisme (radicalaire) de sa dimérisation :



c) On admet pour la réaction (α) le mécanisme suivant :



L'étape 2 est l'étape cinétiquement déterminante, donc : $v = v_4 = k_4 [\text{N}_2\text{O}_2][\text{Cl}_2]$.

D'autre part, l'équilibre étant rapidement établi, on a $v_3 = v_{-3} \Rightarrow k_3 [\text{NO}]^2 = k_{-3} [\text{N}_2\text{O}_2]$.

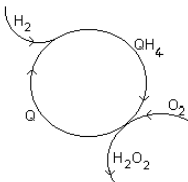
D'où :
$$v = \frac{k_4 k_3}{k_{-3}} [\text{Cl}_2][\text{NO}]^2$$

L'hypothèse faite précédemment sur les ordres partiels est bien vérifiée et $k_{\alpha} = \frac{k_4 k_3}{k_{-3}}$.

Deuxième Partie : Synthèse de l'eau oxygénée

D'après le concours commun Mines-Ponts 2000 filière PSI

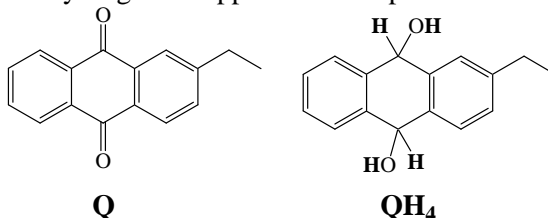
Actuellement plusieurs procédés sont utilisés pour préparer l'eau oxygénée. Le procédé à la 2-éthyl anthraquinone, produit noté Q, est le plus utilisé ; il peut être schématisé comme suit :



1) Equations-bilans des deux étapes du mécanisme : $Q + 2H_2 \rightarrow QH_4$ et $QH_4 + 2O_2 \rightarrow Q + 2H_2O_2$

Bilan global du procédé : $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$

2) Mise en évidence des quatre hydrogènes supplémentaires présents dans QH_4 et non dans Q :



3) Dans $Q + 2H_2 \rightarrow QH_4$, Q est l'oxydant, et H_2 le réducteur

et dans $QH_4 + 2O_2 \rightarrow Q + 2H_2O_2$, QH_4 est le réducteur et O_2 l'oxydant.

Demies-équations correspondantes :



4) Insaturations de Q : trois cycles et huit doubles liaisons donc $i_Q=11$.

Insaturations de QH_4 : trois cycles et six doubles liaisons donc $i_{QH_4}=9$.

5) On cherche la concentration molaire d'une solution aqueuse d'eau oxygénée de fraction massique 0.5 et de densité 1,20 :

$$[H_2O_2] = \frac{n_{H_2O_2}}{V_{Solution}} = \frac{m_{H_2O_2}}{M_{H_2O_2} V_{Solution}} = \frac{0.5 \times m_{Solution}}{M_{H_2O_2} V_{Solution}} = \frac{0.5 \times \rho_{Solution}}{M_{H_2O_2}} = \frac{0.5 \times d_{Solution} \times \rho_{eau}}{M_{H_2O_2}}$$

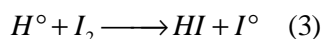
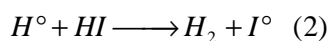
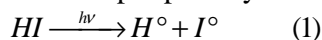
Application numérique : $[H_2O_2] = \frac{0.5 \times 1.2 \times 1000}{34} = 17.65 \text{ mol.L}^{-1}$

Troisième Partie : Autour de l'iode

D'après le concours ESIM 2001 filière PC

A) Cinétique : Photolyse et dissociation de HI

Vers 150°C, on peut dissocier totalement HI par photolyse selon le mécanisme:



1) *Equation bilan* : $2*(1)+(2)+(3)+2*(4)$ donne : $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ (les IR ne doivent pas apparaître dans l'équation bilan).

2) C'est un mécanisme **par stades** car les deux intermédiaires réactionnels H° et I° , formés à la première étape, ne sont pas *consommés puis régénérés* dans les étapes suivantes.

3) Vitesse globale de réaction en fonction des constantes de vitesse et des concentrations de HI, I_2 et H_2 :

$$v = \frac{d[H_2]}{dt} = v_2 = k_2 [H^\circ] \cdot [HI] \quad (\text{Les actes élémentaires suivent la loi de Van't Hoff})$$

D'autre part, les espèces radicalaires étant très souvent des espèces instables, on peut supposer que H° est un intermédiaire réactionnel instable et lui appliquer l'AEQS (approximation des états quasi-stationnaires). On considère que sa vitesse globale de formation est quasiment nulle :

$$\frac{d[H^\circ]}{dt} = 0 = v_1 - v_2 - v_3 \Leftrightarrow k_1 I_0 [HI] = [H^\circ] \cdot (k_2 [HI] + k_3 [I_2])$$

$$v = \frac{k_1 k_2 I_0 [HI]^2}{k_2 [HI] + k_3 [I_2]}$$

Cette réaction n'a pas d'ordre global courant, mais, à l'instant initial, on a $[I_2]=0$, donc :

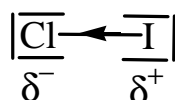
$$v_0 = k_1 I_0 [HI]_0, \text{ cette réaction admet donc un ordre initial égal à 1.}$$

B) Chimie organique : Etude de réactions d'additions électrophiles

On étudie d'abord l'action du chlorure d'iode sur le 2-méthylpropène.

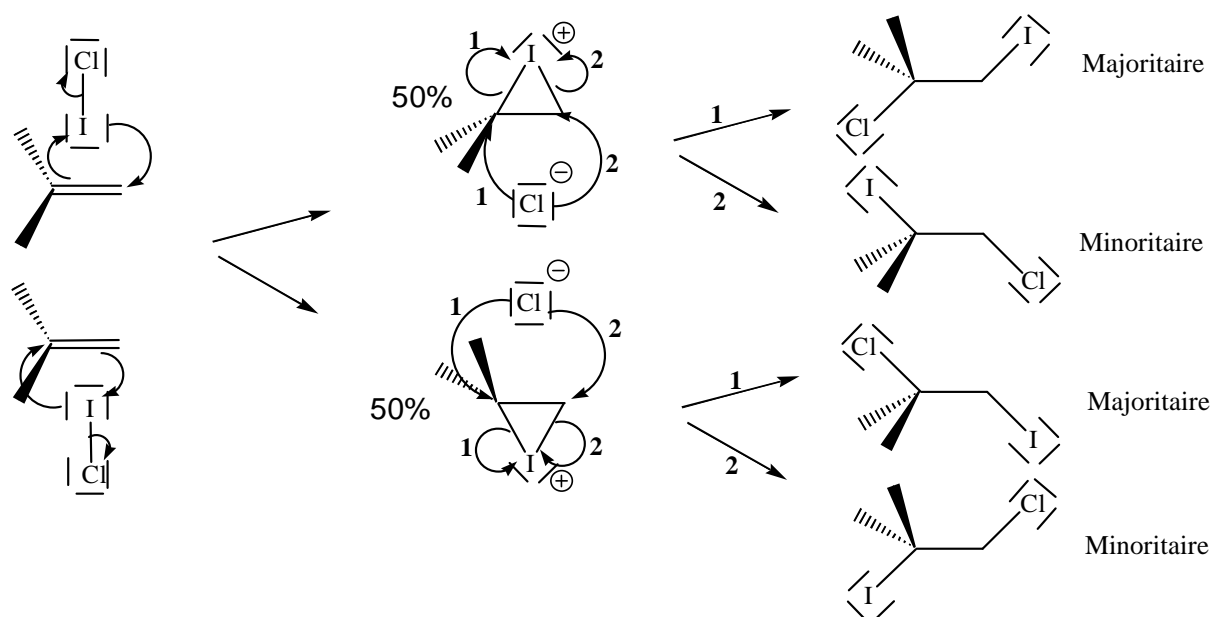
1) Structure de Lewis du chlorure d'iode et polarité :

Le chlore étant situé dans la 3^{ème} période de la classification périodique et l'iode dans la 5^{ème}, le chlore est plus électronégatif que l'iode et on a :



2) Lors de la réaction entre le chlorure d'iode et le 2-méthylpropène, **le nucléophile est l'alcène** (C=C riche en électrons) et **l'électrophile est l'atome d'iode** du chlorure d'iode.

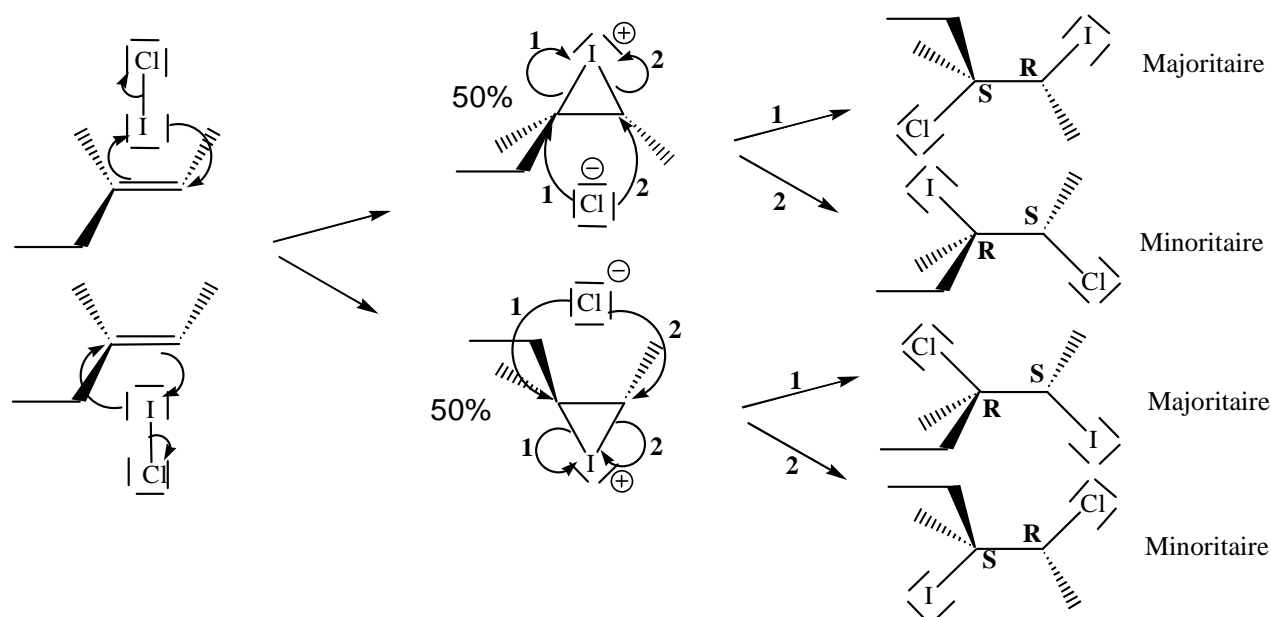
3) Mécanisme réactionnel expliquant la régiosélectivité observée : obtention majoritaire du 2-chloro-1-iodo-2-méthylpropane :



- Formation du pont iodonium et non bromonium, car, d'après ce qui précède, l'iode est le site électrophile.
- Ce pont se forme de manière équiprobable au-dessus et au-dessous du plan de l'alcène.
- **Régiosélectivité** : l'ion chlorure ouvre ce pont en anti majoritairement du côté le plus substitué (du côté du « carbocation virtuel le plus stable »).
- Le 2-chloro-1-iodo-2-méthylpropane est donc le régioisomère majoritaire et le 1-chloro-2-iodo-2-méthylpropane est le régioisomère minoritaire.

Transposition au (E)-3-méthylpent-2-ène.

4) Mécanisme de l'addition du chlorure d'iode sur (E)-3-méthylpent-2-ène :

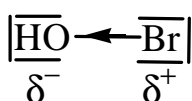


- Formation du pont iodonium et non bromonium, car, d'après ce qui précède, l'iode est toujours le site électrophile.

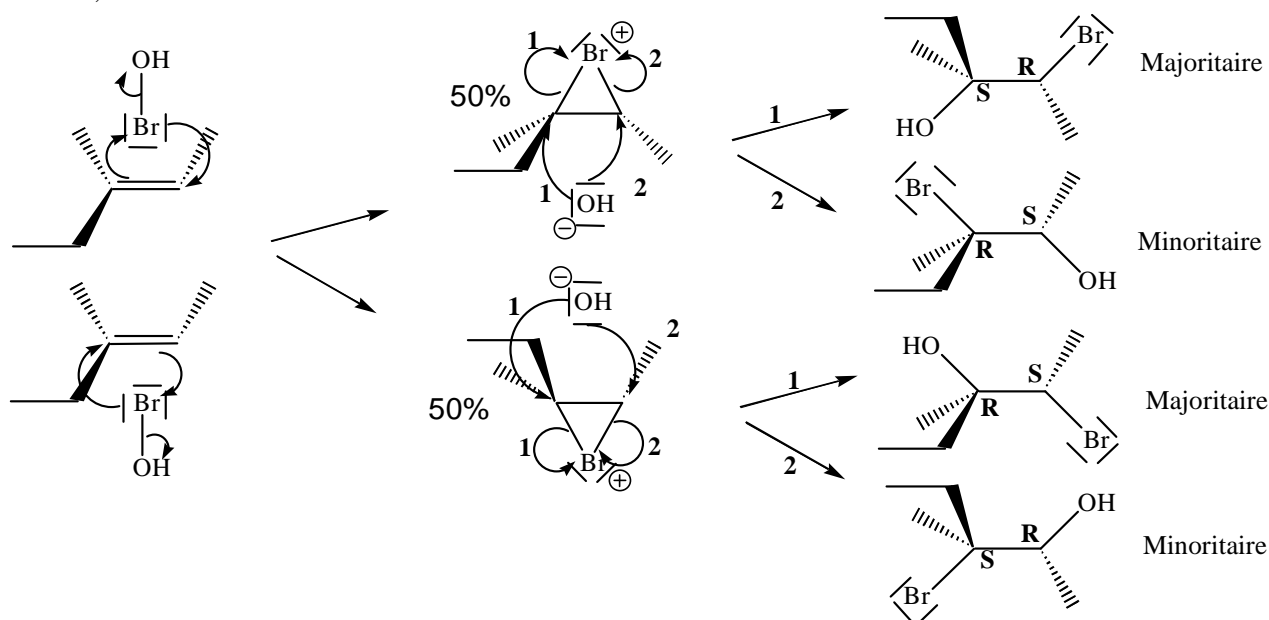
- Ce pont se forme de manière équiprobable au-dessus et au-dessous du plan de l'alcène.
- L'ion chlorure ouvre ce pont en anti majoritairement du côté le plus substitué (du côté du « carbocation virtuel le plus stable »).
- Les produits obtenus sont deux couples d'énantiomères : ((2R, 3S)-3-chloro-2-iodo-3-méthylpentane ; (2S, 3R)-3-chloro-2-iodo-3-méthylpentane) est le couple majoritaire et ((2R, 3S)-2-chloro-3-iodo-3-méthylpentane ; (2S, 3R)-2-chloro-3-iodo-3-méthylpentane) est le couple minoritaire.
- Cette réaction est **diastéréospécifique**. (On obtient uniquement le dia RS-SR et pas du tout le dia RR-SS)

Transposition à un autre réactif dissymétrique : HOBr.

5) On étudie désormais l'addition de HOBr sur le (E)-3-méthylpent-2-ène. Le brome étant moins électronégatif que l'oxygène, on a :



Et donc,



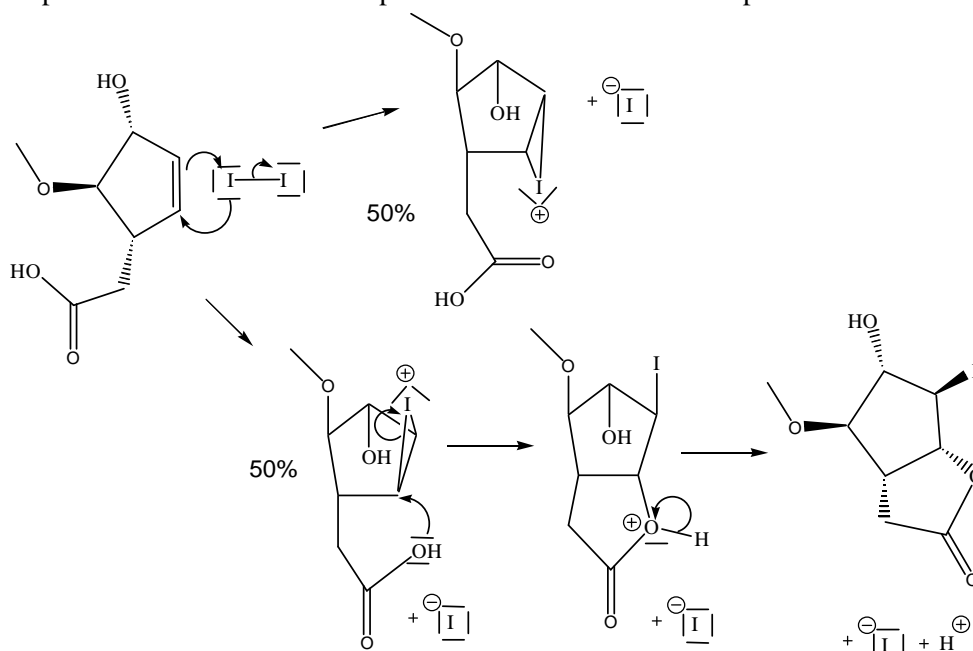
- Le pont bromonium se forme de manière équiprobable au-dessus et au-dessous du plan de l'alcène.
- L'ion hydroxyde est le **nucléophile** de la deuxième étape et ouvre ce pont en anti majoritairement du côté le plus substitué (du côté du « carbocation virtuel le plus stable »).
- Les produits obtenus sont deux couples d'énantiomères : ((2R, 3S)-2-bromo-3-méthylpentan-3-ol ; ((3R, 2S)-2-bromo-3-méthylpentan-3-ol) est le couple majoritaire et ((2R, 3S)-3-bromo-3-méthylpentan-2-ol ; ((3R, 2S)-3-bromo-3-méthylpentan-2-ol) est le couple minoritaire.
- Cette réaction est **diastéréospécifique**. (On obtient uniquement le dia RS-SR et pas du tout le dia RR-SS)

Compétitions.

6)

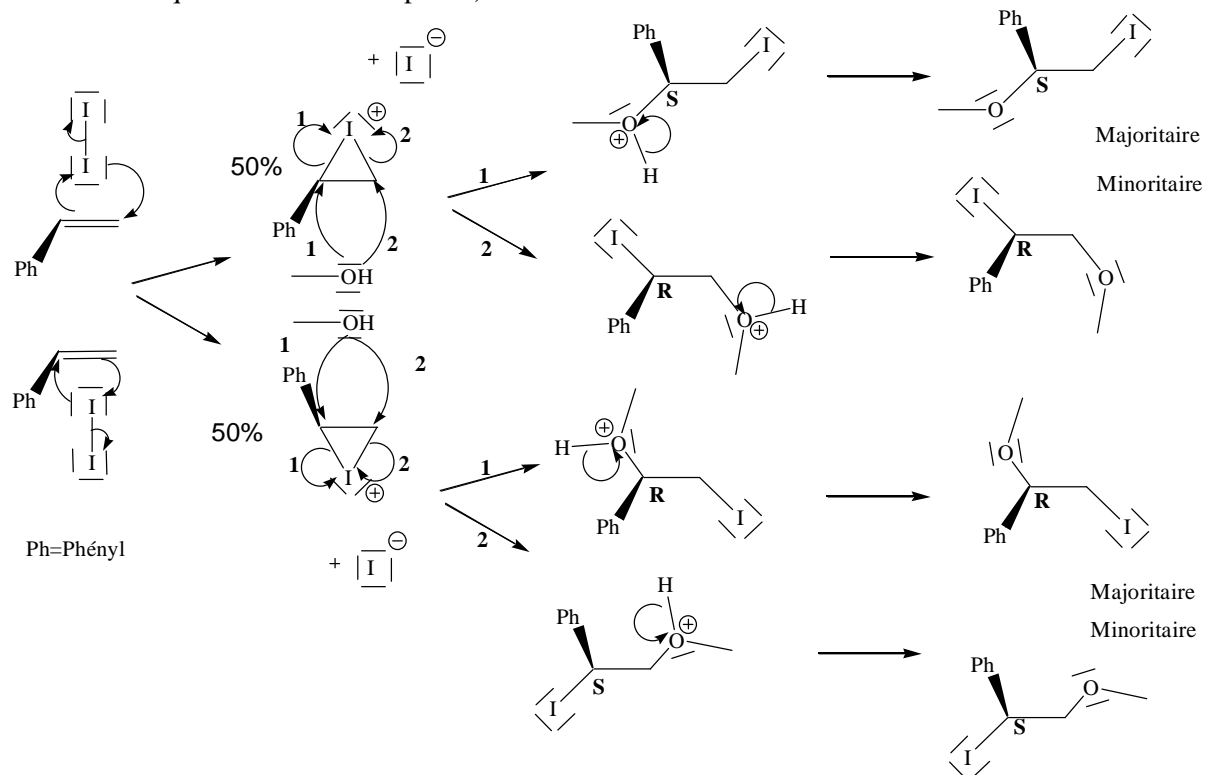
- Le pont iodonium se forme de manière équiprobable au-dessus et au-dessous du plan de l'alcène.
- L'iode peut ensuite ouvrir le pont, comme dans les cas classiques, **mais** ce mécanisme ne permettra pas d'expliquer la formation du produit obtenu. Il faut donc prendre en compte la présence d'un **autre nucléophile** : l'oxygène de la fonction acide carboxylique pour expliquer

la formation de ce produit. La deuxième étape est donc une ouverture **intramoléculaire**. Cette ouverture **doit** se faire en **anti**. La fonction acide carboxylique étant située au-dessous du plan du cycle, elle ne pourra attaquer en anti que les ponts formés au-dessus du cycle. Seule la voie avec le pont iodonium au-dessus du plan de l'alcène mène donc au produit :



- La dernière étape est une déprotonation.
- La stéréochimie du produit est le fruit de la **diastéréospécificité anti** de la réaction.
- *Remarque* : les carbones asymétriques n'intervenant pas comme sites réactionnel dans le mécanisme ne voient pas leur configuration modifiée.

7) Le méthanol est un **nucléophile** (son oxygène possède des doublets non liants susceptibles d'attaquer les sites électrophiles).



- Le pont iodonium se forme de manière équiprobable au-dessus et au-dessous du plan de l'alcène.
- L'iodure peut ensuite ouvrir le pont, comme dans les cas classiques, **mais** ce n'est pas le nucléophile le plus fort présent dans le milieu. Il faut donc prendre en compte la présence en grande quantité d'un **autre nucléophile** : le méthanol. La deuxième étape est donc une ouverture du pont iodonium par le solvant. Cette ouverture se fait, comme toujours, en **anti**.

Quatrième Partie : Identification d'alcènes

A) L'alcène A.

L'analyse d'un hydrocarbure **A** donne les résultats suivants :

- ⇒ densité par rapport l'air : $d = 2,9$;
- ⇒ pourcentage massique en carbone : $\%C = 85,7 \%$;
- ⇒ pourcentage massique en hydrogène : $\%H = 14,3 \%$;

1) Masse molaire du composé **A** : M_A ?

$$d = \frac{m_A}{V_A} \cdot \frac{V_{air}}{m_{air}} = \frac{n_A M_A}{V_A} \cdot \frac{V_{air}}{n_{air} M_{air}} = \frac{M_A}{V_m} \cdot \frac{V_m}{M_{air}} = \frac{M_A}{M_{air}} \Rightarrow M_A = d \times M_{air} = 2,9 \times 29 = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2) **A** est un hydrocarbure, il a donc la formule brute C_xH_y . **A** contient 85.7% en masse de carbone et 14.3% d'hydrogène, donc :

$$0.857 = \frac{m_C}{m_C + m_H} = \frac{12x}{84} \Rightarrow x=6$$

$$0.143 = \frac{m_H}{m_C + m_H} = \frac{y}{84} \Rightarrow y=12$$

3) $i = \frac{2 \times 6 - 12 + 2}{2} = 1$ Donc **A** possède une insaturation.

4) Pour identifier cette insaturation comme une liaison double C=C, on peut faire un test au dibrome : le dibrome, liquide orange, se décolore en présence d'une liaison double C=C, car Br_2 s'additionne sur la double liaison (addition électrophile ionique).

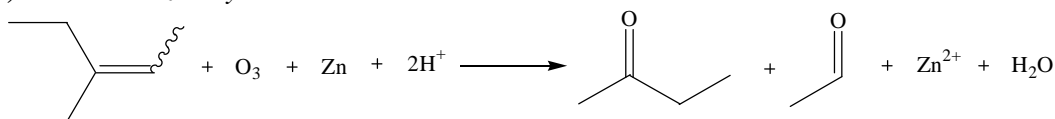
Une réaction d'ozonolyse conduite sur **A**, donne de la butanone et de l'éthanal.

5) L'ozonolyse a été suivie d'une hydrolyse **réductrice** car un des deux produits cités : l'éthanal est un aldéhyde. Avec une hydrolyse oxydante, on aurait formé l'acide éthanoïque et non l'éthanal.

Pour réaliser une hydrolyse réductrice, on peut utiliser du **zinc** en milieu acide, du diméthylsulfure, une phosphine comme la triphénylphosphine ou encore du dihydrogène en présence d'un catalyseur métallique comme le platine.

6) A partir de ces résultats, on peut identifier **A** comme le **3-méthylpent-2-ène**, mais on ne peut pas préciser sa stéréochimie Z ou E ni écrire sa formule topologique.

7) Bilan de l'ozonolyse réductrice :

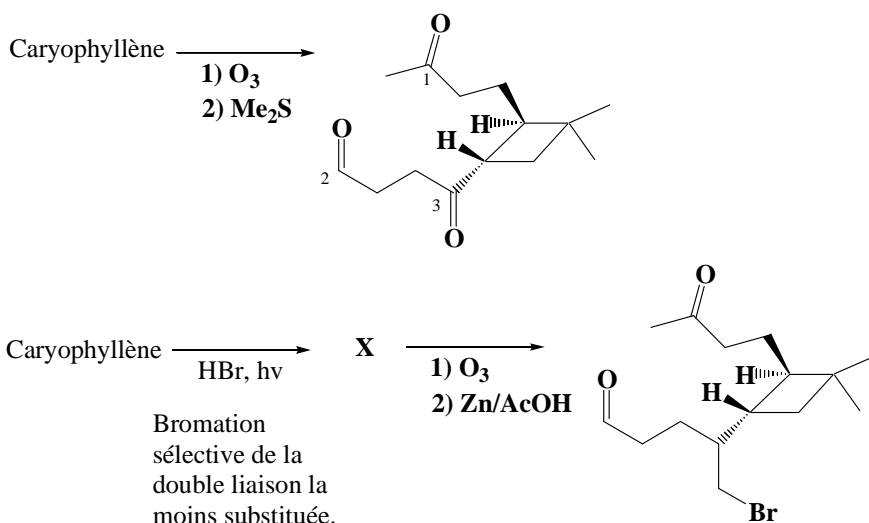


B) Le caryophyllène.

Le caryophyllène de formule brute $C_{15}H_{24}$ est un sesquiterpène responsable de l'odeur du clou de girofle.

- 1) Sachant qu'une molécule de caryophyllène est capable de fixer deux molécules de dibrome, on sait qu'il possède deux doubles liaisons $C=C$. Or sa formule brute nous indique qu'il comporte $i = \frac{2 \times 15 - 24 + 2}{2} = 4$ insaturations. Le caryophyllène ne possédant pas d'hétéroatome, on en déduit que ces quatre insaturations sont **deux doubles liaisons $C=C$ et deux cycles**.

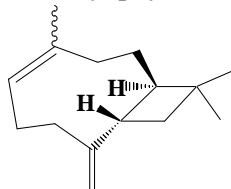
2)



La première ozonolyse nous permet de localiser la position où se trouvaient les doubles liaisons $C=C$. **Deux des carbones 1, 2 et 3 étaient liés par une double liaison avant ozonolyse et le dernier était lié doublement à un groupe CH_2** . On remarque en effet qu'un des deux cycles a été ouvert, une des deux doubles liaisons était donc intracyclique. Et d'autre part, on note que le produit d'ozonolyse ne comporte que 14 carbones. Il y avait donc présence d'un alcène terminal exocyclique et l'autre produit formé lors de cette ozonolyse est le méthanal, ou formaldéhyde OCH_2 .

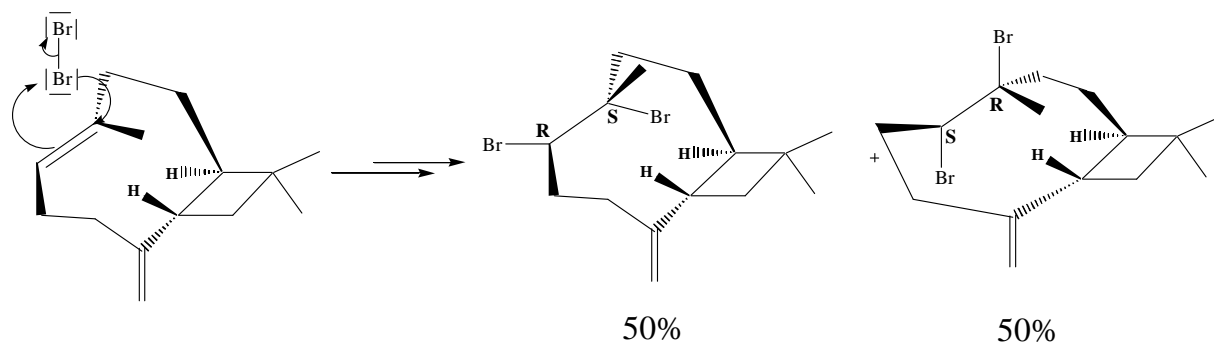
L'autre réaction nous apprend que l'alcène terminal était placé sur le carbone 3, en effet, l'alcène terminal est le moins substitué et va être bromé sélectivement d'après l'énoncé. Ce sont donc les carbones 1 et 2 qui étaient liés par une double liaison.

Nous pouvons donc écrire la structure du caryophyllène suivante :



- 3) Il subsiste une incertitude sur la stéréochimie de la double liaison intracyclique : est-elle Z ou E ?

Sachant que la dibromation du caryophyllène donne les composés (1S, 2R et 1R, 2S), on en déduit que la double liaison du caryophyllène est de stéréochimie E. En effet :



(On ne réécrit pas le mécanisme en entier, celui-ci ayant été largement développé dans le problème précédent.)

4) Mécanisme de l'addition radicalaire de HBr sur le caryophyllène :

Le caryophyllène est schématisé ici par :

