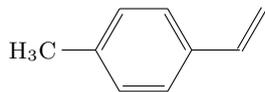


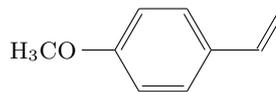
Devoir en temps libre n° 33

Vitesse d'addition électrophile

On réalise la réaction d'hydratation des deux alcènes **A** et **B** dans un solvant contenant 80% d'eau et 20% d'acide sulfurique.



A



B

Les résultats d'études expérimentales de cinétique sont donnés dans le tableau ci-dessous.

alcène	A	B
loi de vitesse	$v = k [A]$	$v = k [B]$
temps de demi-réaction	4260 s	142 s

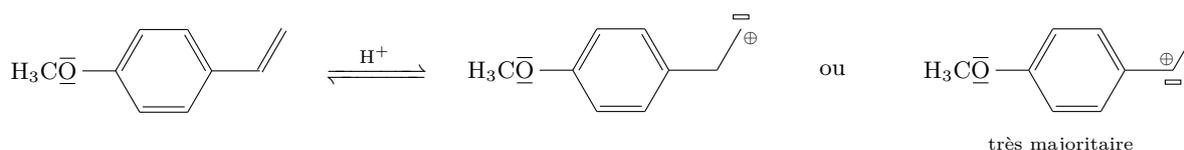
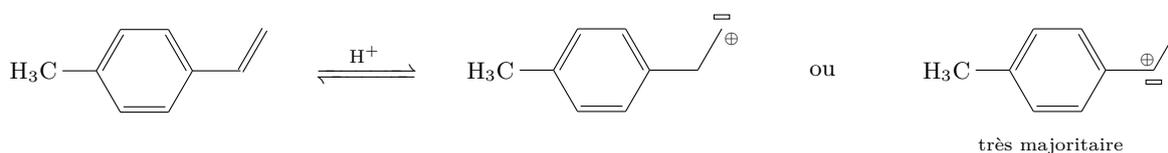
1. Écrire les produits majoritaires **A'** et **B'** obtenus.
2. Que peut-on conclure sur l'ordre global de la réaction ?
3. Justifier la différence entre les temps de demi-réaction, en énonçant clairement tous les arguments nécessaires¹. Tracer les profils réactionnels des réactions (par commodité, on pourra considérer que les niveaux d'énergie de **A** et **B** sont identiques).

1. Énoncer clairement ne signifie pas faire d'interminables phrases (c'est même plutôt l'inverse!)

Corrigé du devoir en temps libre n° 33

éléments de correction

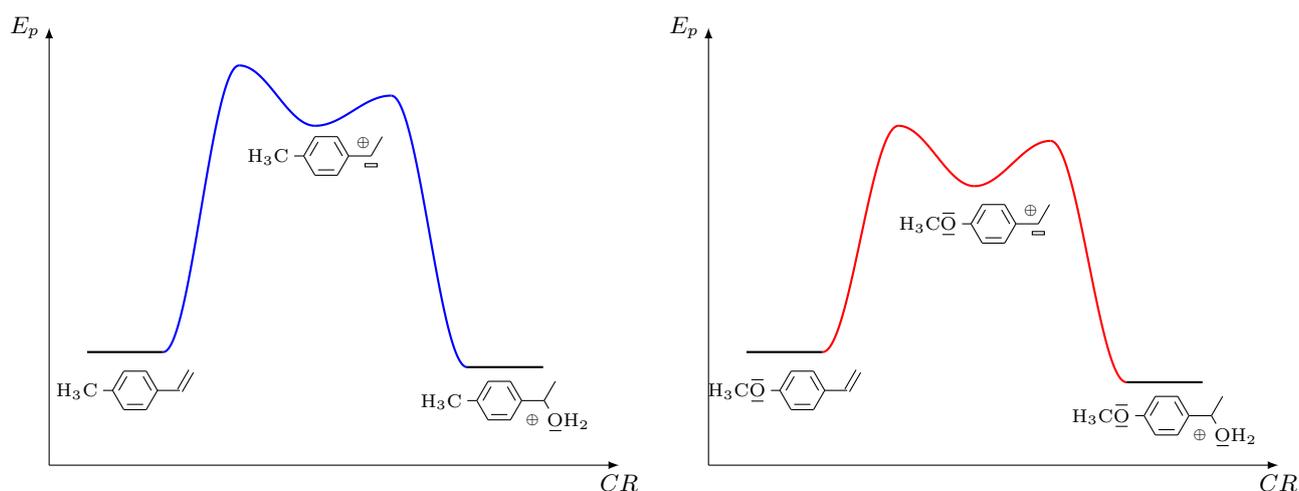
1. Dans les deux cas, l'addition électrophile de H^+ sur la double liaison peut conduire à deux carbocations : un carbocation primaire et un carbocation secondaire stabilisé par mésomérie du fait de la conjugaison entre la lacune électronique et le cycle aromatique.



2. Comme H_2O et H^+ sont en large excès, il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à ces deux espèces. On ne peut rien conclure quant à leur l'ordre partiel par rapport à eux. La réaction est du premier ordre par rapport à l'alcène, et la constante k est *a priori* une constante apparente de vitesse.

3. La première chose à discuter est le niveau d'énergie du carbocation intermédiaire. Le carbocation issu de **A** est conjugué avec les 3 doublets π du cycle aromatique ; le carbocation issu de **B** est conjugué avec les 3 doublets π du cycle aromatique et avec un doublet non liant de l'oxygène. La délocalisation est plus importante dans le carbocation issu de **B** que dans celui issu de **A** ; le premier est donc plus stable que le second.

L'étape cinétiquement déterminante du mécanisme est la formation du carbocation par addition de H^+ sur la double liaison. D'après le postulat de Hammond, l'état de transition de l'étape cinétiquement déterminante est plus bas en énergie dans le cas de **B** que dans le cas de **A**. Notons que la notion de « plus bas » est dans les deux cas par référence à l'état initial.



La réaction est donc plus rapide dans le cas de **B** que dans le cas de **A** puisque la barrière énergétique de l'étape cinétiquement déterminante est plus petite.