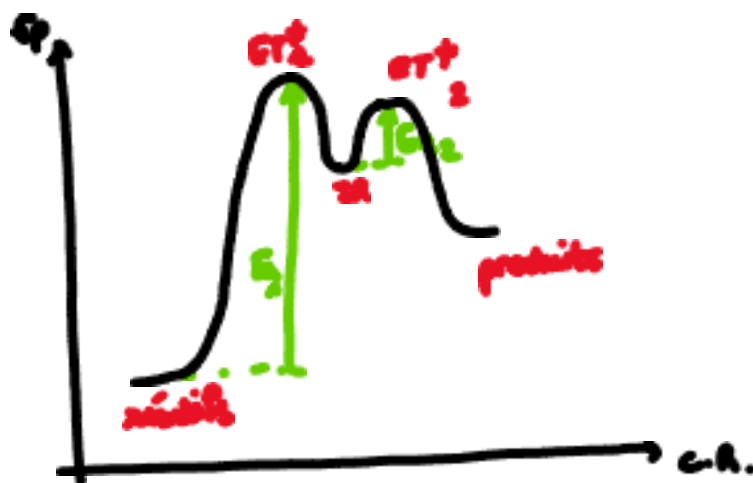


Correction TD : Q_3 Réactivité en chimie organique

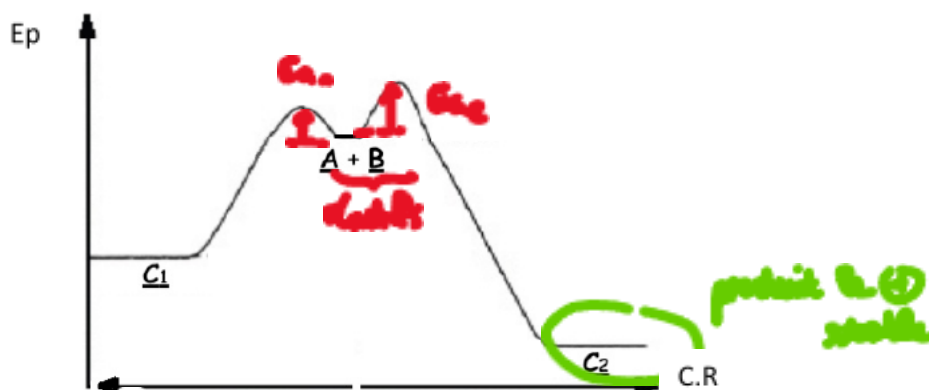
Exercice 1 : Diagramme d'énergie potentielle en fonction des coordonnées réactionnelles (*)

1. On considère une réaction endothermique en deux actes élémentaires. Donner l'allure de son profil réactionnel, sachant que le premier acte est l'étape cinétiquement déterminante. Annoter le diagramme.

$E_{a1} > E_{a2}$ puisque l'étape 1 est cinétiquement déterminante.



2. Soit deux réactifs A et B pouvant conduire à deux produits C_1 et C_2 via deux réactions réversibles en un seul acte élémentaire. On donne le profil réactionnel associé à ces deux réactions.



2.1. Quel est le produit majoritaire obtenu sous contrôle cinétique ? Quel est le produit thermodynamique ?

C_1 est le produit formé le plus rapidement puisque $E_{a1} < E_{a2}$. Il s'agit donc du produit cinétique.

Le produit le plus stable est C_2 : il s'agit du produit thermodynamique.

2.2. La proportion C_1/C_2 augmente-t-elle ou diminue-t-elle si on abaisse la température ? Justifier.

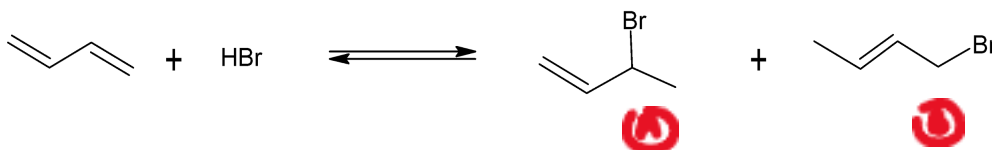
Si la température diminue, on favorise l'obtention du produit cinétique soit C_1 . Ainsi C_1/C_2 augmente.

2.3. La proportion C_1/C_2 augmente-t-elle ou diminue-t-elle si on laisse la réaction se dérouler plus longtemps ? Justifier.

Si le temps de réaction augmente, on favorise l'obtention du produit thermodynamique soit C_2 . Ainsi C_1/C_2 diminue.

Exercice 2 : Contrôle cinétique – Contrôle thermodynamique (**)

On étudie la réaction d'addition de l'acide bromhydrique sur le butadiène. Cette réaction conduit à deux produits représentés ci-dessous.



Cette réaction a été réalisée à plusieurs reprises en modifiant la température du milieu réactionnel et le temps de réaction. Le tableau ci-dessous fournit les proportions obtenues pour chacun des deux produits.

Température (°C)	-78	-12	0	20	20
Durée (h)	3	4	1,5	1,5	240
3-bromobut-1-ène (%)	81	69	62	44	13
1-bromobut-2-ène (%)	19	31	38	56	87

Expliquer ces résultats en vous appuyant sur le concept de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique. Identifier dans cet exemple le produit cinétique et le produit thermodynamique. Écrire le mécanisme.

Le produit **A** (3-bromobut-1-ène) est obtenu pour

- des temps de réaction plus courts
- des températures plus basses.

Ce sont les conditions d'un contrôle cinétique : le produit **A** est le produit cinétique. On voit dans le mécanisme qu'on passe par l'intermédiaire tétraédrique le plus stable pour former le produit A.

Le produit **B** (1-bromobut-2-ène) est obtenu pour

- des temps de réaction plus longs
- des températures plus élevées.

Ce sont les conditions d'un contrôle thermodynamique : le produit **B** est le produit thermodynamique. Cela s'explique par le fait que le produit **B** est plus stable car l'alcène est plus substitué. On observe bien également qu'on passe par un état moins stable (intermédiaire réactionnel dans lequel on a un carbocation primaire) en énergie pour former le produit B

Mécanisme :





Exercice 3 : Détermination des paramètres d'activation pour la solvolysé du chlorure de *tert*-butyle (***)

La constante de vitesse k de la substitution nucléophile entre le chlorure de *tert*-butyle et l'eau dans le mélange eau – propan-2-ol à 80 % d'eau en volume est déterminée par suivi conductimétrique à différentes températures.

Température (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35
$k / 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	1,51	3,04	6,77	13,6	27,5	52,9	93,3	170

1. Justifier qu'un suivi conductimétrique permet d'étudier la cinétique de cette transformation.

Équation de la réaction modélisant la transformation – Substitution nucléophile :



Au cours de la transformation chimique, les concentrations en ions varient (en l'occurrence, des ions sont formés donc la conductivité va augmenter). Ainsi, un suivi conductimétrique permet de suivre cinétiquement cette transformation.

La théorie de l'état de transition fournit une expression de la constante de vitesse k d'une réaction d'ordre 1 en solution, en fonction de son enthalpie libre standard d'activation $\Delta^\ddagger G^\circ$:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right)$$

2. À partir des résultats expérimentaux, déterminer l'enthalpie et l'entropie standard d'activation ($\Delta^\ddagger H^\circ$ et $\Delta^\ddagger S^\circ$) de la réaction de substitution nucléophile étudiée, supposées indépendantes de la température.

A partir de l'expression fournie, il est possible de décomposer l'enthalpie libre standard d'activation en un terme enthalpique et un terme entropique :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ}{RT}\right)$$

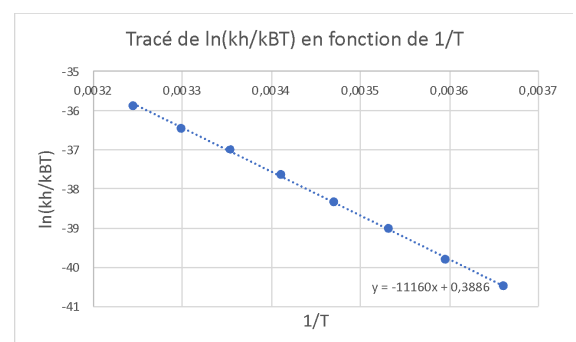
On linéarise cette expression :

$$\ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right) = -\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT} + \frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}$$

La régression linéaire de $\ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right)$ en fonction de $1/T$ doit donc conduire à une droite de **coefficient directeur $-\Delta^\ddagger H^\circ/R$** et **d'ordonnée à l'origine $\Delta^\ddagger S^\circ/R$** .

Visuellement, les points s'alignent bien sur la droite de régression on n'a donc pas de raison de rejeter le modèle qui conduit à :

$$\Delta^\ddagger H^\circ = 92,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta^\ddagger S^\circ = 3,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$



3. Le suivi de la transformation à une température donnée permet-il de déterminer si son mécanisme est plutôt de type S_N1 ou S_N2 ? L'enthalpie et l'entropie standard d'activation donnent-elles des indications sur le mécanisme le plus plausible ?

Si le mécanisme de la réaction est une S_N1 , la loi de vitesse est de la forme $v = k[{}^t\text{BuCl}]$.

Si c'est une S_N2 , elle est de la forme $v = k'[\text{H}_2\text{O}][^t\text{BuCl}] = k_{app}[^t\text{BuCl}]$ puisqu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau.

Les deux mécanismes conduisent donc à la même forme de la loi de vitesse et il est impossible de les distinguer par simple suivi temporel de la transformation.

En revanche, les grandeurs d'activation donnent des indications : **l'enthalpie d'activation est élevée**, traduisant la rupture d'une liaison covalente « sans compensation » et **l'entropie d'activation est très faible** et légèrement positive, traduisant un complexe activé probablement un peu moins contraint que l'état avec les réactifs.

Cela oriente plutôt vers un mécanisme de type S_N1 .

Données :

- $k_B = 1,38 * 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- $h = 6,63 * 10^{-34} \text{ J.s}$

Exercice 4 : Activation du méthanal par formation d'un adduit de Lewis (*)

Une des façons d'activer un composé carbonyle comme le méthanal $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ est de le mettre en contact avec un acide de Lewis comme AlCl_3 (noté M) de provoquer la formation d'un adduit de Lewis $\text{H}_2\text{C}=\text{O}^+-\text{M}^-$. Les énergies des niveaux et les coefficients des orbitales frontières du méthanal et de l'adduit de Lewis sont donnés dans les tableaux ci-dessous.

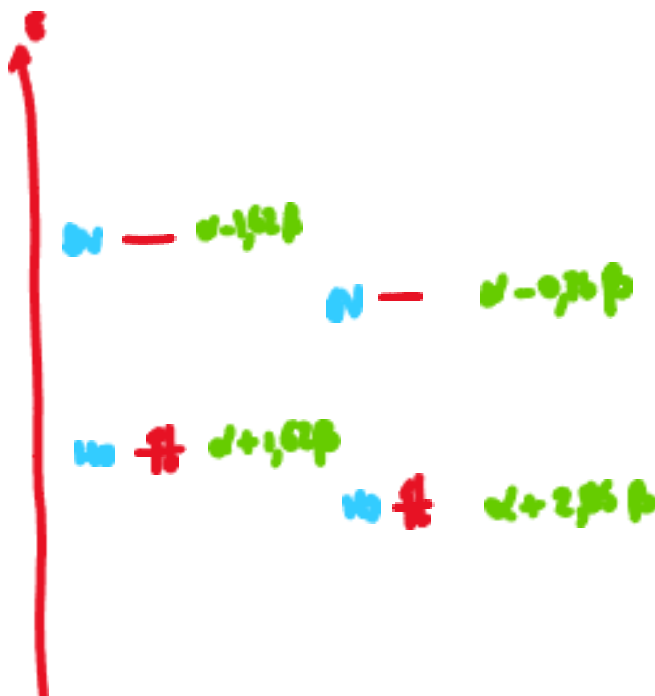
Méthanal :

Énergie	c_1	c_2
$\alpha - 1,62 \beta$	- 0,53	0,85
$\alpha + 1,62 \beta$	0,85	0,53

Adduit de Lewis :

Énergie	c_1	c_2
$\alpha - 0,35 \beta$	- 0,33	0,94
$\alpha + 2,85 \beta$	0,94	0,33

A partir de ces tableaux, déduire l'effet catalytique de l'acide de Lewis : active-t-il la nucléophilie ou l'électrophile du méthanal ?



~~méthanal~~ ~~adduit~~

La BV du composé étudié a été abaissée en énergie : la formation de l'adduit de Lewis correspond à une activation de l'électrophilie du méthanal.

La HO du composé a augmenté en énergie : il ne s'agit pas d'une activation nucléophile.

Exercice 5 : Comparaison de la réactivité de deux alcènes (**)

Les énergies des niveaux et les coefficients des orbitales moléculaires π du propène et de l'éthène sont les suivants :

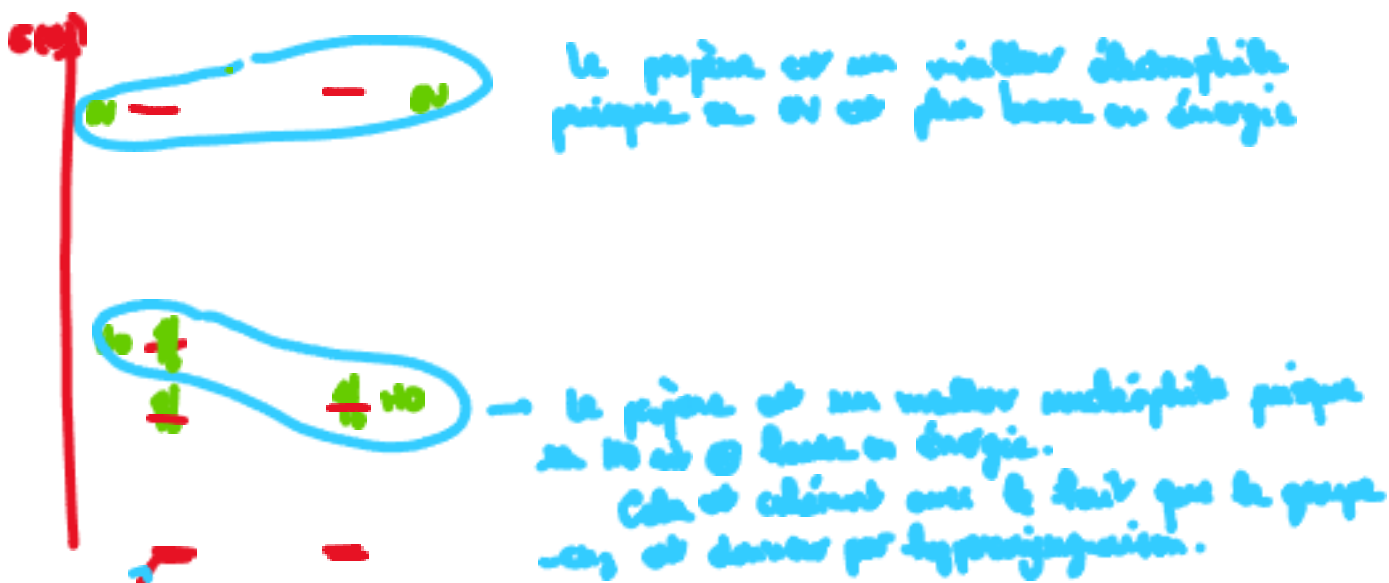
Propène (4 électrons π) :

Énergie (eV)	OM	c_1	c_2	c_3
1,35	π_3	0,16	-0,72	0,67
-9,98	π_2	0,35	-0,59	-0,73
-11,80	π_1	0,92	0,35	0,16

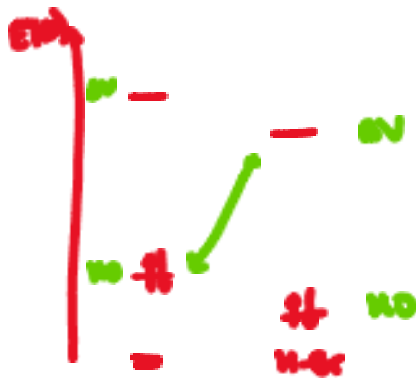
Ethène (2 électrons π) :

Énergie (eV)	OM	c_1	c_2
1,44	π_2	0,71	-0,71
-10,55	π_1	0,71	0,71

1. Tracer les diagrammes d'orbitales moléculaires de ces deux alcènes sur le même graphique et comparer leur réactivité en tant que nucléophile et en tant qu'électrophile. Vos connaissances de chimie organique auraient-elle pu vous permettre de prédire ces comportements ?



2. Les énergies des orbitales frontières de l'acide bromique H-Br sont - 11,48 eV et 1,20 eV. Si on fait réagir H-Br avec l'éthène, s'agit-il d'une addition électrophile ou nucléophile ? Justifier.



L'éthène intervient par sa HO, il s'agit d'un nucléophile
 HBr intervient par sa LV : c'est l'électrophile
 → il s'agit d'une Ag sur l'éthène.

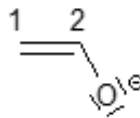
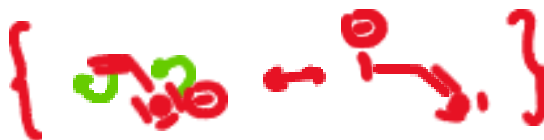
3. Si on veut comparer la vitesse à laquelle réagissent l'éthène et le propène sur H-Br, la comparaison de leurs orbitales frontières est-elle la méthode la plus appropriée ? Quelle méthode utiliser ?

Cette réaction est sous contrôle cinétique avec un état de transition tardif (formation d'un carbocation – cf chapitre O_1). Ainsi, pour trouver le produit formé le plus rapidement, il faut s'intéresser à la stabilité de l'intermédiaire réactionnel.

Exercice 6 : Régiosélectivité d'une réaction (**)

On étudie l'ion énoate dessiné ci-contre :

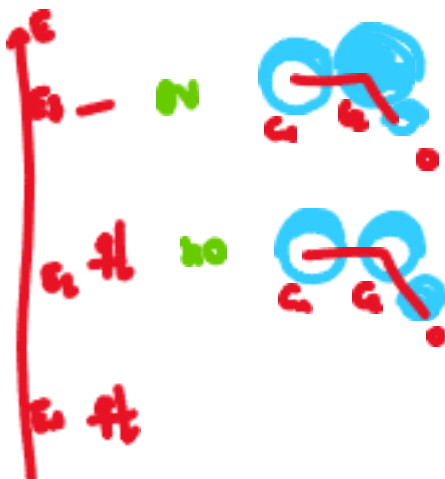
1. Écrire les formules mésomères de l'ion énoate.



Le système π de l'ion énoate contient 4 électrons π . Les énergies E_i des orbitales moléculaires π et leurs coefficients de développement sur chaque atome de l'ion ont été calculés selon la méthode de Hückel et sont donnés dans le tableau ci-dessous. On rappelle que dans cette méthode α et β sont des constantes négatives.

Énergie des OM	C_1	C_2	O
$E_3 = \alpha - 1,12 \beta$	0,65	- 0,73	0,20
$E_2 = \alpha + 0,73 \beta$	0,73	0,54	- 0,42
$E_1 = \alpha + 2,13 \beta$	0,20	0,42	0,88
Charges partielles	- 0,46 e	+ 0,15 e	- 0,61 e

2. Déterminer la HO et la BV de l'ion énoate et représenter leur allure.



3. Sous contrôle orbitalaire, comment réagit l'ion énolate en tant que nucléophile ? Même question sous contrôle de charge.

L'ion énolate se comporte comme un nucléophile :

□ Sous contrôle orbitalaire, il faut s'intéresser à l'atome portant le plus gros coefficient en valeur absolue dans la HO. Le carbone C_1 est donc le centre nucléophile.

□ Sous contrôle de charge, il faut s'intéresser à l'atome portant la plus grande charge partielle négative. L'oxygène est alors le centre nucléophile.

4. On fait réagir l'ion énolate avec le 1-bromobutane. Écrire le mécanisme de la réaction ainsi que la structure des deux produits formés, selon que la réaction ait lieu sous contrôle de charge ou sous contrôle orbitalaire.

Sous contrôle orbitalaire,

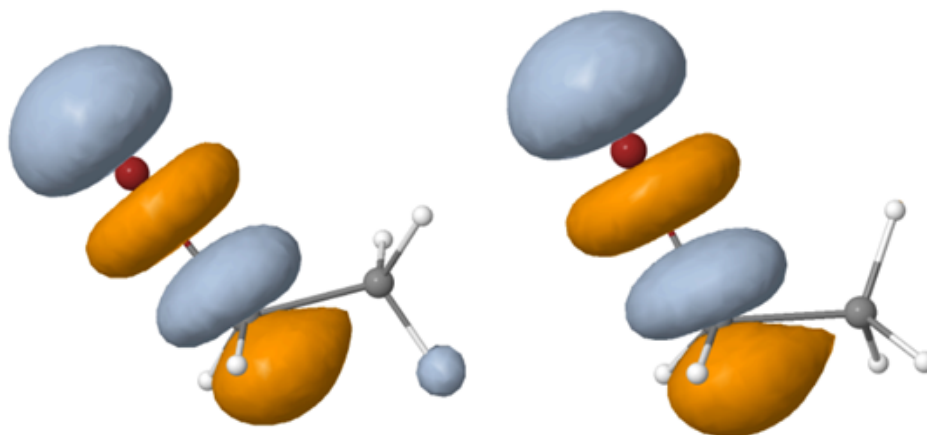


Sous contrôle de charge,



Exercice 7 : Stéréosélectivité d'une réaction (***)

Ci-dessous est représentée la carte d'isodensité de l'orbitale la plus basse vacante du bromoéthane dans deux conformations (décalée et éclipsée).



1. Cette orbitale moléculaire est-elle liante ou antiliante ? Entre quels atomes ? Comment pourrait-on la nommer ?

Cette orbitale moléculaire est antiliante entre C et Br puisqu'il y a un plan nodal entre ces deux atomes. Elle est de symétrie σ pour la liaison C-Br.

On peut l'appeler σ_{C-Br}^* .

On considère l'approche d'un nucléophile modélisé par l'ion hydruide H^- sur l'atome de carbone fonctionnel. Le bromoéthane réagit selon une réaction de β -élimination E_2 .

2. Rappeler le mécanisme de la β -élimination E_2 et la géométrie particulière des réactifs dans l'état de transition.

Lors d'une β -élimination E_2 , la base arrache l'hydrogène en position anti-périplanaire par rapport au groupe partant.



3. En quoi un contrôle frontalier explique-t-il l'approche des réactifs ? Détailler le raisonnement.

En conformation décalée (conformation réactive), la BV a un coefficient non nul sur le H en position anti-périplanaire. Ce n'est pas le cas en conformation éclipsée.

Le contrôle frontalier impose l'attaque de cet hydrogène dans cette conformation.

4. Quelle est l'origine orbitale de la rupture de la liaison C-Br ?

Lors de l'interaction entre la σ_{C-Br}^* et la HO du nucléophile, des électrons sont partiellement transférés à la σ_{C-Br}^* initialement vide, ce qui provoque la rupture de la liaison C-Br.