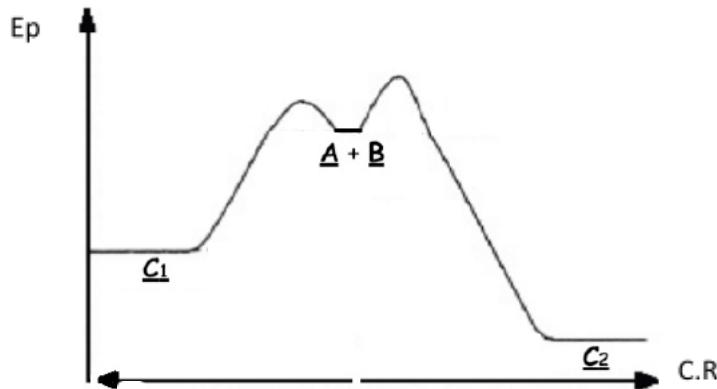


TD : Q_3 Réactivité en chimie organique

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.

2. Soit deux réactifs **A** et **B** pouvant conduire à deux produits **C₁** et **C₂** 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 ?

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

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.

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.

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.

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 $\Delta^{\ddagger}G^\circ$:

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

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.

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 ?

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

Une des façons d'activer un composé carbonylé 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 ?

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 organiques aurait-elle pu vous permettre de prédire ces comportements ?

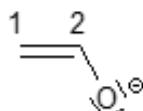
2. Les énergies des orbitales frontières de l'acide bromique H-Br sont - 11,48 eV et 1,20 eV. Si on fait réagir H-Br avec l'éthène, s'agit-il d'une addition électrophile ou nucléophile ? Justifier.

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 ?

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

On étudie l'ion énolate dessiné ci-contre :

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



Le système π de l'ion énolate 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 |

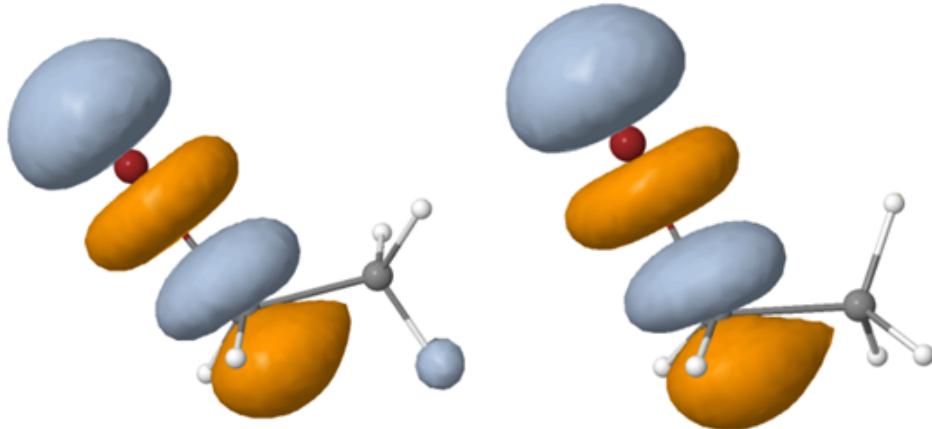
2. Déterminer la HO et la BV de l'ion énolate et représenter leur allure.

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

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.

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 ?

On considère l'approche d'un nucléophile modélisé par l'ion hydrure 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.

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

4. Quel est l'origine orbitalaire de la rupture de la liaison C-Br ?

Figure 2 : Surfaces d'isodensité des OM de l'ammoniac