

Epreuve de chimie

Correction

Durée : 4h. Aucun document autorisé. Calculatrice INTERDITE. Téléphone portable interdit.

Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

Données pour l'ensemble du DS :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $\frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \simeq 0,06 \text{ V}$ à 25°C
- $\ln(2) \simeq 0,69$
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Potentiel standards :

Couple	I_2/I^-	IO_3^-/I_2	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
E° (V/ESH)	0,62	1,19	0,09

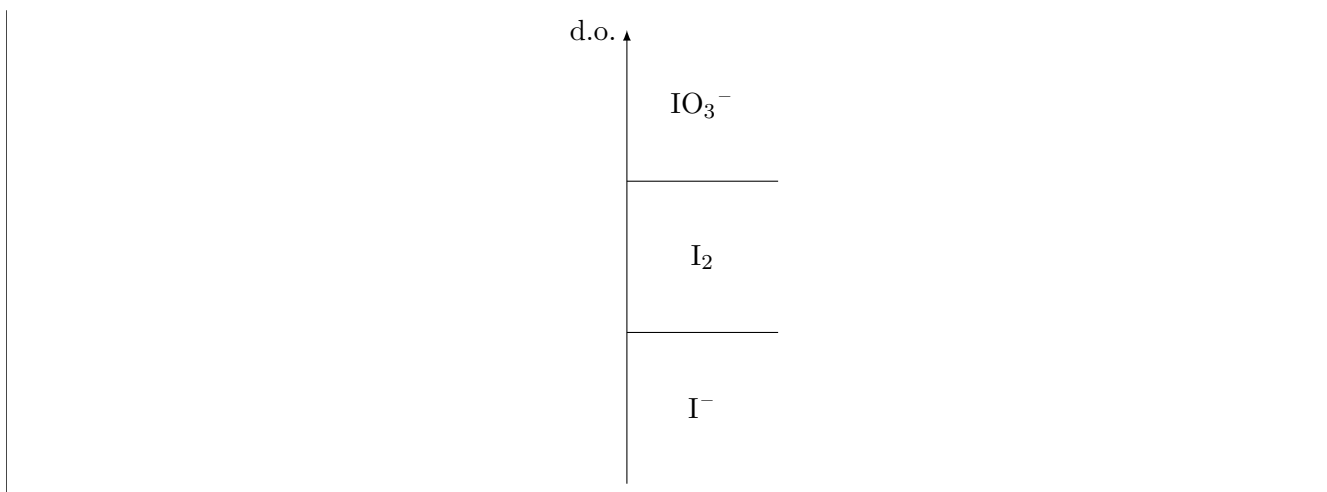
- Annexes en fin de sujet

I Etude du diiode**I.1 Diagramme E-pH du diiode**

Dans cette partie, on cherche à établir le diagramme E-pH de l'élément iode. Pour cela, on considérera les espèces $\text{I}_2(\text{aq})$, $\text{IO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{I}^-(\text{aq})$. Les concentrations des espèces dissoutes à une frontière seront prise par convention de tracé à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

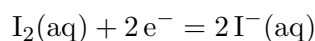
- I.1 Déterminer les nombres d'oxydation du diiode dans les espèces considérées. En déduire une version simplifiée du diagramme.

Les nombres d'oxydations des espèces $\text{I}_2(\text{aq})$, $\text{IO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{I}^-(\text{aq})$ sont respectivement 0, +V et -I. On a donc un diagramme du type :



I.2 Déterminer alors l'équation des frontières obtenues.

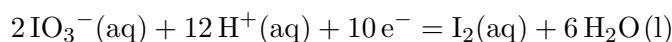
Frontière I_2/I^- : La demi équation associée est :



La relation de Nernst donne :

$$E = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) + \frac{e_0}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_2]C^o}{[\text{I}^-]^2} \right) = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - \frac{e_0}{2} \log(C_T)$$

Frontière IO_3^-/I_2 : La demi équation associée est :

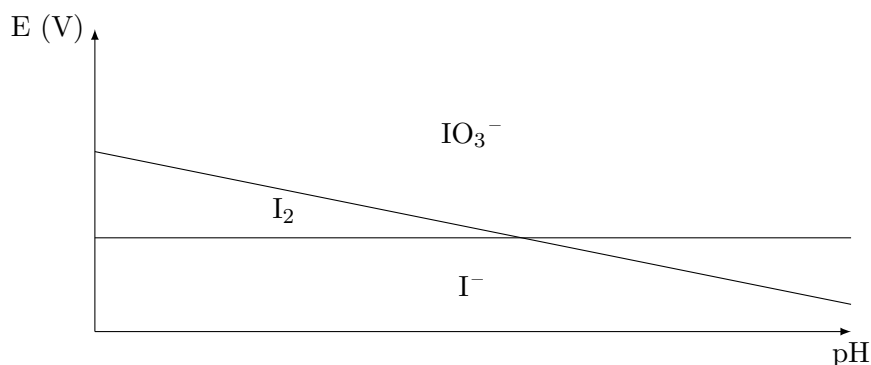


La relation de Nernst donne :

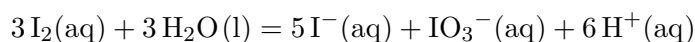
$$E = E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) + \frac{e_0}{10} \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2] C^{o13}} \right) = E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) + \frac{e_0}{10} \log(C_T) - \frac{6}{5} e_0 \text{pH}$$

I.3 Tracer le diagramme. Quel phénomène remarque-t-on ?

On peut alors tracer le diagramme :

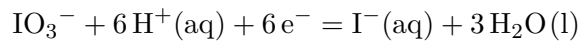


On constate qu'il y a une intersection entre les deux frontières ce qui génère l'instabilité de I_2 en domaine basique. Il y a dismutation selon la réaction :



I.4 Déterminer alors l'équation de la nouvelle frontière et modifier le diagramme en conséquence.

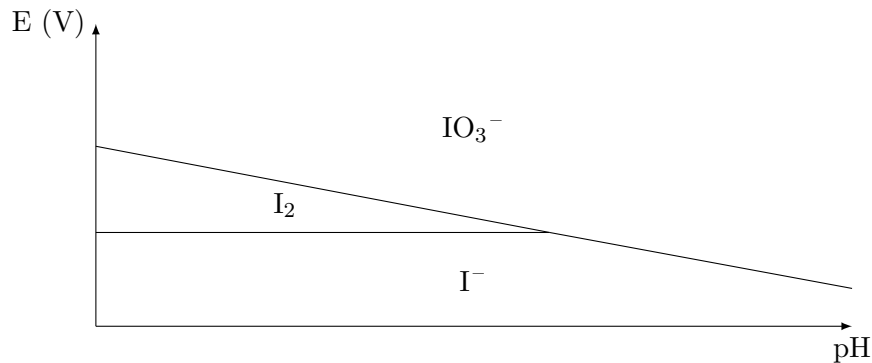
Pour la partie après l'intersection, le diiode n'existe pas. On a donc seulement une frontière avec le couple IO_3^-/I^- dont la demi-équation est :



La relation de Nernst donne alors :

$$E = E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) + \frac{e_o}{6} \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{I}^-]C^{o6}} \right) = E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) - e_o \text{pH}$$

Le nouveau diagramme est alors :



I.5 Déterminer le potentiel standard du couple IO_3^-/I^- .

On rappelle les trois relations de Nernst :

$$E = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) + \frac{e_o}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_2]C^o}{[\text{I}^-]^2} \right) \quad (1)$$

$$E = E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) + \frac{e_o}{10} \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-]^2[\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2]C^{o13}} \right) \quad (2)$$

$$E = E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) + \frac{e_o}{6} \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{I}^-]C^{o6}} \right) \quad (3)$$

On fait la combinaison linéaire $10 \times (2) + 2 \times (1) - 12 \times (3)$. On obtient :

$$\begin{aligned} 0 &= 10E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) + 2E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - 12E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) \\ &+ \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-]^2[\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2]C^{o13}} \right) + \log \left(\frac{[\text{I}_2]C^o}{[\text{I}^-]^2} \right) - \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-]^2[\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}^-]^2C^{o12}} \right) \\ &= 10E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) + 2E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - 12E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) \end{aligned}$$

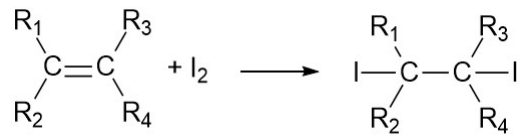
On en déduit alors :

$$E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = \frac{10E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) + 2E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)}{12}$$

On peut aussi procéder par la détermination des coordonnées du point triple d'intersection.

I.2 Étude cinétique de la réaction d'addition de diiode sur un alcène

On étudie la cinétique de la réaction d'addition du diiode sur un alcène suivant le schéma général suivant :



Le but de l'étude est de déterminer l'influence de la nature de l'alcène et du solvant sur l'ordre partiel de la réaction par rapport au diiode, sur la constante k de la réaction et sur le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Le principe de la manipulation est le suivant :

- A la date $t = 0$, du diiode I_2 est mis à réagir sur l'un des alcènes étudiés dans un solvant donné.
- A des dates t successives, on effectue des prélèvements du milieu réactionnel que l'on dose par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ afin de déterminer la quantité de diiode n'ayant pas encore réagi.
- L'allure de différentes courbes faisant intervenir des fonctions de $[I_2]$ et t permet de déterminer l'ordre de la réaction, sa constante de vitesse k et le temps de demi-réaction pour un couple alcène-solvant donné.

Le protocole opératoire utilisé pour chaque couple solvant-alcène est le suivant :

Étape 1 : Mise en route de la réaction d'addition

A la date $t = 0$, sont mis en présence dans un erlenmeyer de 250 mL, 50 mL d'une solution à $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'alcène dans le solvant d'étude et 50 mL de solution à $0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de diiode I_2 dans le solvant d'étude. On laisse la réaction se faire, sous agitation, à la température constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Étape 2 : Dosages réalisés à différentes dates t : A 25 mL d'une solution aqueuse de iodure de potassium K^+, I^- à $0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute $V_o = 5 \text{ mL}$ de solution prélevée depuis le milieu réactionnel. La date t est relevée au moment où la pipette de 5 mL contenant le prélèvement est à moitié vidée. La solution ainsi préparée est immédiatement titrée par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ à $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A l'équivalence du dosage la coloration jaune de la solution titrée disparaît. Le volume correspondant à l'équivalence du dosage est relevé.

a) Etude théorique de la loi de vitesse suivant que la réaction est d'ordre partiel 1, 2 ou 3 par rapport au diiode I_2 .

I.6 Donner la définition de la vitesse volumique v de réaction en utilisant les concentrations de chacun des réactifs.

Notons A l'alcène de départ et P le produit. On a alors par définition :

$$v = -\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$$

I.7 Donner l'expression de la vitesse de réaction, sachant que la réaction admet un ordre partiel n par rapport au diiode I_2 et un ordre partiel p par rapport à l'alcène. Que vaut l'ordre global ?

On a alors :

$$v = k[I_2]^n[A]^p$$

L'ordre global vaut $n+p$.

I.8 Montrer que, dans le milieu réactionnel, l'alcène est introduit en large excès par rapport au diiode. Montrer que l'expression de la vitesse de réaction peut alors se mettre sous une forme simplifiée, faisant apparaître une constante de vitesse apparente, que l'on notera k_{app} . De quelle technique de détermination d'un ordre s'agit-il ici ?

On peut calculer les concentrations initiales :

$$[A]_o = \frac{[I_2]_i V_{I_2}}{V_{tot}} = \frac{0,6 \times 50}{100} = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[I_2]_o = \frac{[A]_i V_A}{V_{tot}} = \frac{0,04 \times 50}{100} = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le rapport entre les deux vaut 15. On considère alors comme le suggère l'énoncé l'alcène en large excès. Ainsi sa concentration varie peu au cours de la réaction :

$$[A]_t \simeq [A]_o$$

On a alors :

$$v = k[I_2]^n[A]^p \simeq \underbrace{k[A]_o^p}_{k_{app}}[I_2]^n$$

- I.9 Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel $n = 1$ par rapport au diiode, donner l'expression donnant l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps t , en fonction de $[I_2]_o$, concentration initiale en diiode dans le milieu réactionnel k_{app} et t . Quelle fonction de la variable $[I_2]$ faut-il représenter en fonction de t pour obtenir comme représentation graphique une droite si la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à I_2 ?

On a :

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = k_{app}[I_2]$$

On peut alors en déduire après séparation des variables et intégration :

$$\ln([I_2]) = \ln([I_2]_o) - k_{app}t$$

Il faut alors tracer $\ln([I_2]) = f(t)$.

- I.10 Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel $n = 2$ par rapport au diiode, donner l'expression donnant l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps t , en fonction de $[I_2]_o$, concentration initiale en diiode dans le milieu réactionnel, k_{app} et t . Quelle fonction de la variable $[I_2]$ faut-il représenter en fonction de t pour obtenir comme représentation graphique une droite si la réaction est bien d'ordre 2 par rapport à I_2 ?

On a :

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = k_{app}[I_2]^2$$

On peut alors en déduire après séparation des variables et intégration :

$$\frac{1}{[I_2]} = \frac{1}{[I_2]_o} + k_{app}t$$

Il faut alors tracer $\frac{1}{[I_2]} = f(t)$.

- I.11 Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel $n = 3$ par rapport au diiode, donner l'expression donnant l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps t , en fonction de $[I_2]_o$, concentration initiale en diiode dans le milieu réactionnel, k_{app} , et t . Quelle fonction de la variable $[I_2]$ faut-il représenter en fonction de t pour obtenir comme représentation graphique une droite si la réaction est bien d'ordre 3 par rapport à I_2 ?

On a :

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = k_{app}[I_2]^3$$

On sépare les variables et on intègre entre l'instant initial et l'instant quelconque :

$$\int_{[I_2]_o}^{[I_2]_t} \frac{d[I_2]}{[I_2]^3} = -k_{app} \int_0^t dt$$

On en déduit alors après avoir identifié la primitive :

$$\frac{1}{2[\text{I}_2]^2} = \frac{1}{2[\text{I}_2]_0^2} + k_{app}t$$

Il faut alors tracer $\frac{1}{[\text{I}_2]^2} = f(t)$.

b) Dosage du diiode restant par le thiosulfate de sodium

Les solvants utilisés ici sont non miscibles à l'eau.

- I.12 La solubilité du diiode I_2 dans l'eau est assez faible, elle est bien plus importante dans les solvants organiques utilisés ici. Comment expliquer la faible solubilité du diiode dans l'eau ? Quelle est la nature précise des interactions existant entre les molécules d'eau et une molécule de diiode dissoute, entre molécules d'eau, entre molécules de diiode ? Dans quelle phase se trouvent la majorité des molécules de diiode lorsqu'on est en présence d'un mélange non miscible solvant organique-eau ?

Le diiode n'est pas polaire. Il établit donc des interactions de London avec lui-même. L'eau établit des interactions de London, Debye, Keesom et hydrogène avec elle-même. Le diiode établit avec l'eau des interactions de London et Debye. Ainsi, il est peu soluble dans l'eau car celle-ci perdrait trop d'interactions à le solvater. Dans un mélange non miscible, le diiode irait majoritairement dans la phase organique.

- I.13 On accroît fortement la solubilité de I_2 dans l'eau en ajoutant de l'iodure de potassium KI en raison de l'existence d'un équilibre de complexation :



Déduire de ces informations, l'intérêt d'ajouter 25 mL d'une solution d'iodure de potassium au prélèvement avant de réaliser le titrage par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium.

L'ajout d'ions iodures permet la formation du complexe I_3^- qui est chargé et très soluble dans l'eau grâce à ses interactions ion/dipôle. Comme le réactif titrant, les ions thiosulfates, sont en phase aqueuse, cela permet la réaction de titrage.

- I.14 La date t , à laquelle on dose la concentration en diiode restant est-elle précise ? Pourquoi faut-il réaliser le titrage le plus rapidement possible ? Montrer que l'ajout de 25 mL d'une solution d'iodure de potassium à 5 mL de milieu réactionnel permet, en plus de l'intérêt mentionné à la question précédente, d'améliorer la précision sur la date t . Que peut-on proposer d'autre pour améliorer la précision sur cette date t ?

La date t reste imprécise vu que le versement de la pipette n'est pas instantané et que la réaction continue même en dehors du réacteur initial. Cependant, la dilution par les 25 mL entraîne une diminution de la vitesse. On pourrait en plus utiliser une solution de iodure de potassium froide pour refroidir le milieu et avec une vraie trempe chimique.

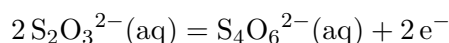
Lors du dosage du diiode restant par le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, les couples mis en jeu sont $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

- I.15 Déterminer le degré d'oxydation du soufre S dans l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

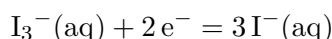
Le soufre est au degré +II.

- I.16 Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.

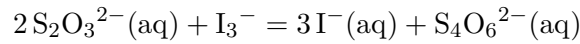
Le couple du thiosulfate est :



Et pour le diiode :



On a donc :



- I.17 Etablir l'expression du potentiel d'oxydoréduction standard du couple I_3^-/I^- à 25°C en fonction du potentiel d'oxydoréduction standard du couple I_2/I^- et de la constante de formation K_f de l'ion I_3^- . En déduire la valeur numérique du potentiel d'oxydoréduction standard du couple I_3^-/I^- à 25°C .

On a les deux relations de Nernst :

$$E = E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) + \frac{e_o}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_3^-]C^{o2}}{[\text{I}^-]^3} \right)$$

$$E = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) + \frac{e_o}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_2]C^{o2}}{[\text{I}^-]^2} \right)$$

On peut donc en déduire :

$$E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) + \frac{e_o}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_3^-]C^{o2}}{[\text{I}^-]^3} \right) = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) + \frac{e_o}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_2]C^{o2}}{[\text{I}^-]^2} \right)$$

Et donc :

$$E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) + \frac{e_o}{2} \log \left(\frac{[\text{I}^-][\text{I}_2]}{[\text{I}_3^-]C^o} \right)$$

Et on a la loi d'action des masses associée à la complexation :

$$K_f = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-][\text{I}_2]}$$

On a donc finalement :

$$E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - \frac{e_o}{2} \log(K_f) \simeq 0,62 - \frac{0,06}{2} \times 2 = 0,56 \text{ V}$$

- I.18 Etablir l'expression de la constante de la réaction de dosage K^o en fonction des potentiels d'oxydoréduction standard adéquats. En déduire l'ordre de grandeur de sa valeur numérique. Cette réaction est-elle quantitative ? Commenter.

On a d'après le cours :

$$K^o = 10^{\frac{2}{e_o}(E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) - E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}))}$$

On peut calculer la puissance :

$$\frac{2}{e_o}(E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) - E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-})) = \frac{2}{0,06}(0,5 - 0,09) \simeq \frac{0,4}{0,03} \simeq 13$$

On a donc :

$$K^o \simeq 10^{13}$$

La réaction est quantitative ce qui est cohérent avec une réaction de titrage.

- I.19 Etablir la relation existant entre la concentration en diiode restant dans le milieu réactionnel à l'instant t et le volume V_{eq} de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

A l'équivalence, on peut écrire :

$$n_{\text{I}_2} = n_{\text{I}_3^-} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$$

On a donc :

$$[I_2]_t = \frac{C_T V_E}{2V_p}$$

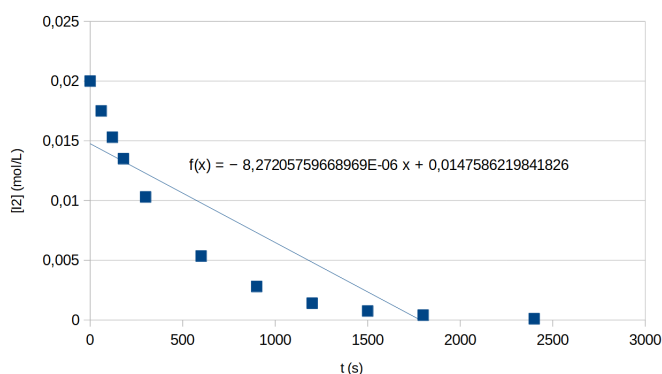
c) Détermination de l'ordre partiel par rapport au diiode de la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane

Le tableau 1 (ci-dessous) indique les volumes équivalents relevés à différentes dates t pour la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane.

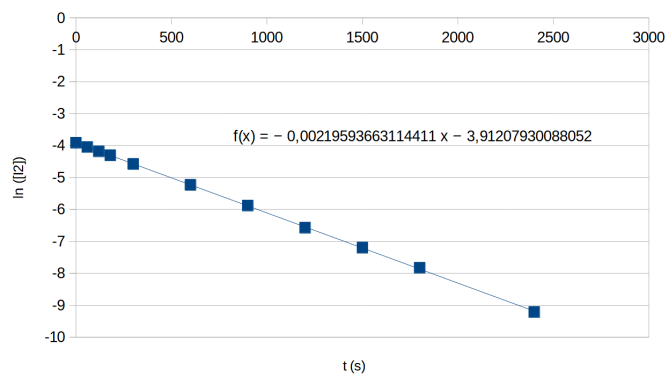
t(s)	0	60	120	180	300	600	900	1200	1500	1800	2400
V_E (mL)	20	17,5	15,3	13,5	10,3	5,35	2,8	1,4	0,75	0,4	0,1

TABLE 1 – Volumes équivalents relevés lors du titrage du diiode restant à différentes dates t pour la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane

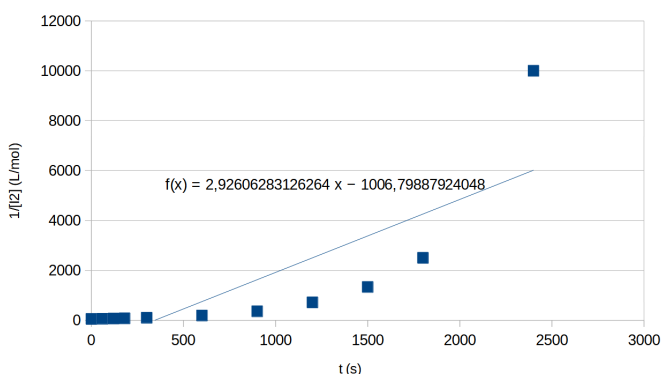
A partir des résultats expérimentaux, les courbes représentatives de $[I_2] = f(t)$, $\ln([I_2]) = f(t)$, $\frac{1}{[I_2]} = f(t)$ et $\frac{1}{[I_2]^2} = f(t)$ ont été tracées (voir figure 1).



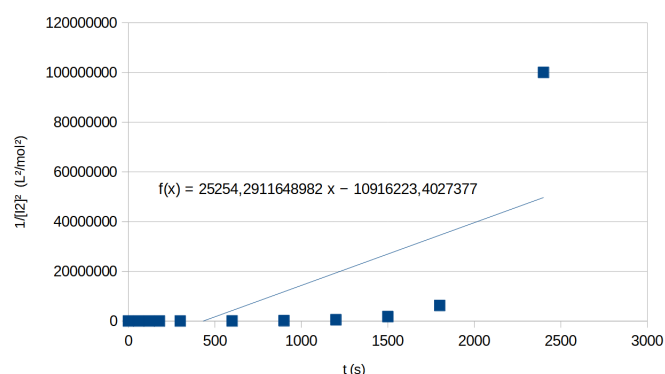
(a) $[I_2] = f(t)$



(b) $\ln([I_2]) = f(t)$



(c) $\frac{1}{[I_2]} = f(t)$



(d) $\frac{1}{[I_2]^2} = f(t) = f(t)$

Tracé des exploitations des données

I.20 A l'aide des courbes fournies, déterminer l'ordre partiel associé au diiode.

Le seul modèle satisfaisant est celui correspondant à un ordre 1. On valide donc l'ordre 1 pour le diiode.

I.21 Déduire de la courbe tracée la valeur numérique de la constante de vitesse apparente k_{app} de la réaction à 25°C.

On rappelle l'expression pour l'ordre 1 :

$$\ln([I_2]) = \ln([I_2]_o) - k_{app}t$$

Par identification avec le modèle validé, on trouve :

$$k_{app} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

I.22 Rappeler la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Déterminer l'ordre de grandeur de sa valeur numérique pour la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane à 25°C.

On a par définition :

$$[I_2]_{t_{1/2}} = \frac{[I_2]_o}{2}$$

On en déduit alors avec l'expression validée précédemment :

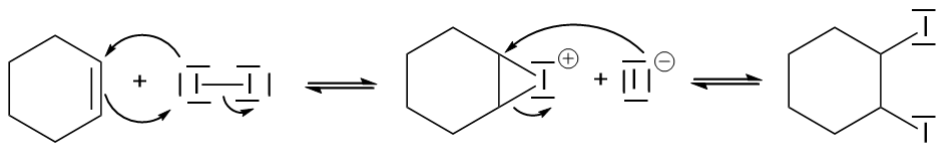
$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}} \simeq 350 \text{ s}$$

I.3 Etude du mécanisme de la réaction d'addition de diiode sur un alcène

Le mécanisme mis en jeu lors de l'addition de diiode I_2 sur le cyclohexène dans le 1,2-dichloroéthane est semblable à celui d'une dibromation d'un alcène dans un solvant dispersant.

I.23 Par analogie avec l'action du dibrome sur un alcène, écrire le mécanisme de l'action de I_2 sur le cyclohexène. Préciser l'étape cinétiquement déterminante.

On propose le mécanisme :



L'étape cinétiquement est la première étape au vu de la difficulté de former l'ion ponté. En effet, il doit être très instable et donc proche de l'état de transition d'après le postulat de Hammond.

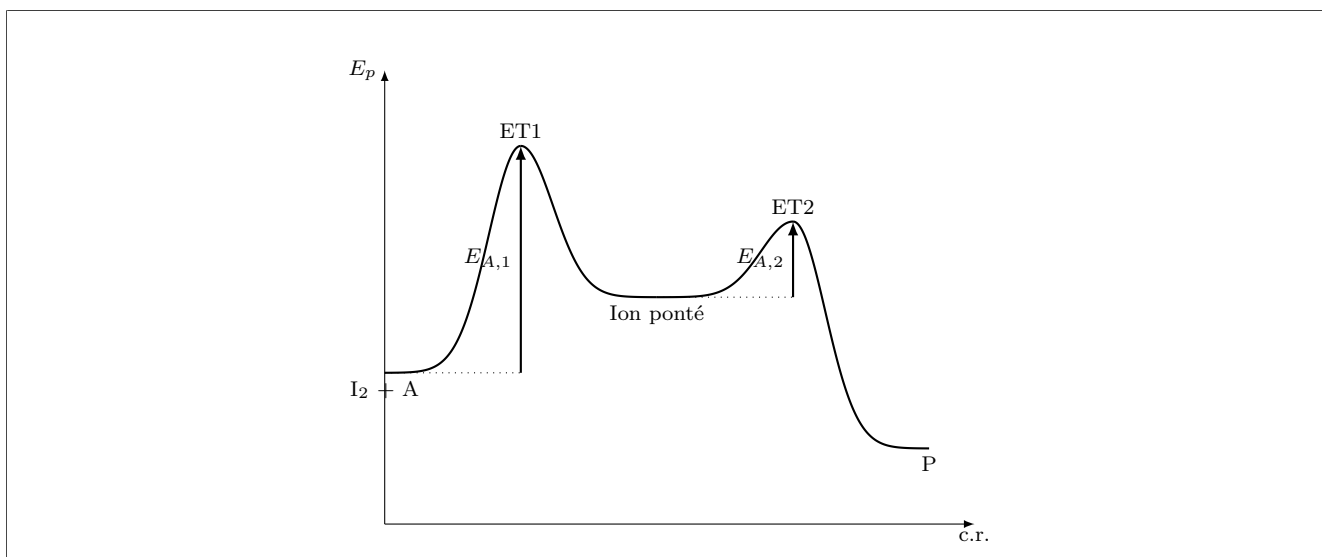
I.24 En appliquant la loi de Van't Hoff à l'étape cinétiquement déterminante, montrer que l'on retrouve la conclusion annoncée à la question concernant l'ordre partiel de la réaction par rapport à I_2 . Quel est l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'alcène ?

On a d'après l'approximation de l'ECD et avec la loi de Van't Hoff :

$$v \simeq v_1 = k_1 [I_2] [A]$$

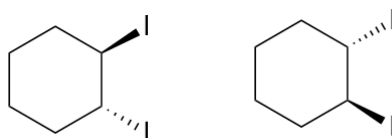
L'ordre partiel par rapport à l'alcène devrait être 1.

I.25 Tracer le profil réactionnel associé à ce mécanisme.



I.26 Donner le nom et la stéréochimie du (ou des) produit(s) obtenu(s) par action du diiode sur le cyclohexène. Le produit obtenu est-il optiquement actif ?

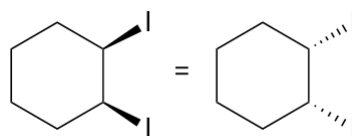
La première étape peut conduire à un ion ponté des deux côtés du cycle. La deuxième étape est une SN_2 avec une addition en anti on forme donc :



Ces deux molécules sont énantiomères l'une de l'autre. Comme on les obtient dans les mêmes proportions, le mélange obtenu est racémique. Il n'est pas actif.

I.27 La réaction est-elle stéréosélective, stéréospécifique ? Justifier.

La réaction est stéréosélective car on n'obtient pas le diastéréoisomère suivant :



Elle n'est en revanche pas stéréospécifique car on ne peut pas changer la configuration de l'alcène en raison du cycle.

On étudie désormais l'influence du degré de substitution de l'alcène et du solvant sur l'ordre et le temps de demi-réaction. Le tableau 2 (ci-dessous) regroupe les résultats obtenus pour différents couples alcène-solvant à 25 °C.

Alcène	Solvant	Ordre partiel par rapport à I_2	$t_{1/2}$ (s)
Cyclohexène	1,2-dichloroéthane		
Cyclohexène	Acide éthanoïque	2	525
Pent-1-ène	1,2-dichloroéthane	1	2500
Pent-1-ène	Acide éthanoïque	2	4400

TABLE 2 – Résultats cinétiques obtenus à 25°C pour différents couples alcène - solvant

I.28 Le solvant a-t-il une influence sur l'ordre partiel de la réaction par rapport au diiode ? Que peut-on en déduire quant au mécanisme de la réaction dans ces deux solvants différents ?

L'ordre de la réaction est égal à 1 dans le 1,2-dichloroéthane, et vaut 2 dans l'acide éthanoïque, quel que soit la nature de l'alcène. On en déduit que le mécanisme de la réaction d'addition de I₂ sur la double liaison n'est pas le même dans un solvant polaire protique comme l'acide éthanoïque, et dans un solvant moins polaire et aprotique comme le 1,2-dichloroéthane. Eventuellement, le solvant intervient dans une des étapes du mécanisme.

I.29 Quelle est l'influence du degré de substitution de l'alcène sur la vitesse de réaction ? Proposer une explication permettant d'interpréter les résultats expérimentaux.

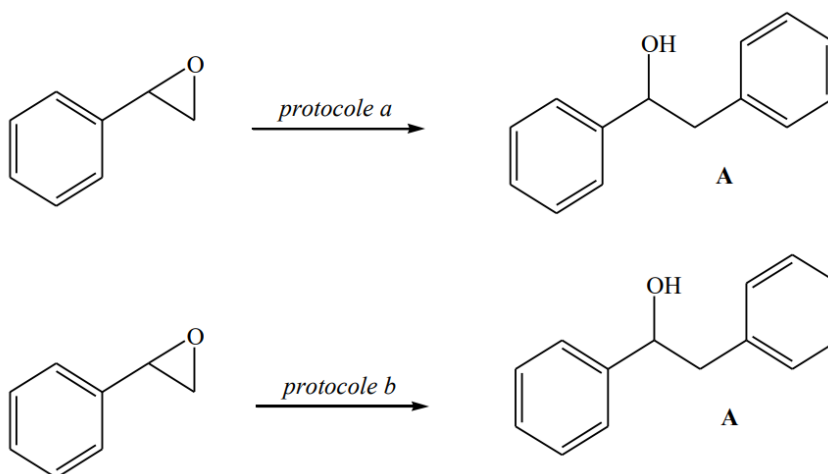
La réaction sur le pent-1-ène, qui est un alcène terminal, est plus lente, quel que soit le solvant, que la réaction sur le cyclohexène, pour lequel la double liaison est en milieu de chaîne, c'est-à-dire que la réaction est d'autant plus rapide que l'alcène est plus substitué. On peut supposer que l'intermédiaire réactionnel (ion iodonium) est stabilisé si les atomes de carbone du pont sont plus substitués par des groupes alkyles. En effet, la charge positive est alors partiellement compensée par effet inductif donneur des groupes alkyles. L'intermédiaire réactionnel étant plus stable, l'état de transition de l'étape cinétiquement déterminante est également plus bas en énergie (postulat de Hammond), et l'énergie d'activation de cette étape est plus petite.

II Synthèse de la Seychellène

II.1 Réaction d'un organométallique sur un époxyde

La réaction de composés organométalliques sur un époxyde est une méthode importante pour créer des liaisons C-C. De plus, la nature du métal oriente la régiosélectivité de la réaction sur un époxyde asymétrique. En effet, les organolithiens (R-Li) et les organomagnésiens (RMgX) réagissent différemment vis-à-vis d'un époxyde. On note que X = Cl ou Br et R une chaîne alkyle ou phényle.

Présentation des résultats expérimentaux



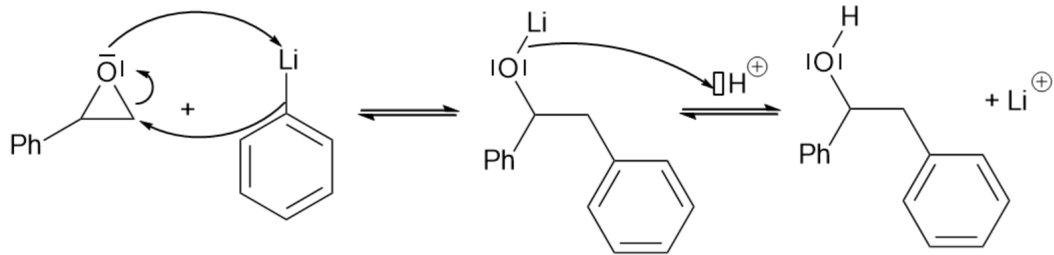
On indique les conditions opératoires :

Protocole a : addition de l'époxyde goutte à goutte sur l'organolithien (phényllithium) dans l'éther diéthylique (CH₃CH₂)₂O suivie d'un traitement par hydrolyse acide.

Protocole b : On place 1,34 g de bromobenzène ($M = 157 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et 200 mg de magnésium ($M = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 5 mL d'éther diéthylique dans un ballon. À la fin de la synthèse magnésienne et à l'aide d'une ampoule de coulée isobare, on additionne 500 mg de l'époxyde ($M = 120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dissous dans 5 mL d'éther diéthylique anhydre. Après l'addition, le mélange est chauffé au reflux pendant 10 min, refroidi à température ambiante, puis traité avec 10 mL d'acide sulfurique à 10 %. La phase organique est séchée par du sulfate de magnésium anhydre et le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. On obtient une masse $m = 646 \text{ mg}$ du produit A ($M = 198 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

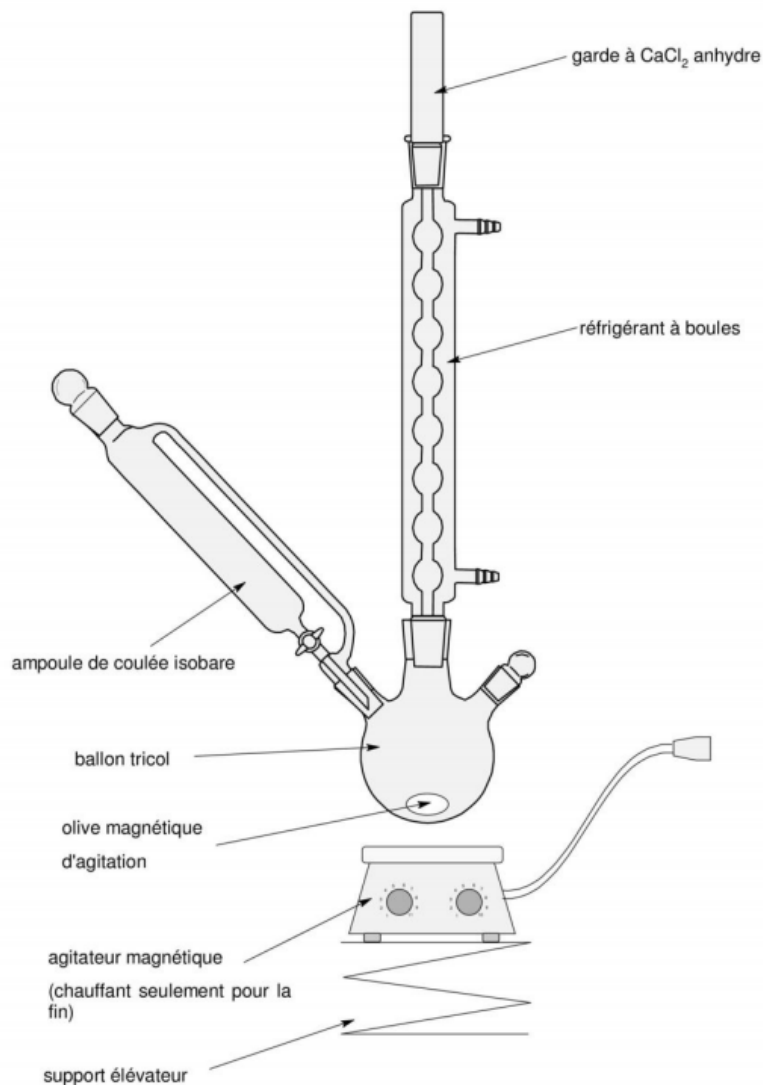
II.1 Proposer un mécanisme permettant de justifier la formation de la molécule **A** en utilisant le protocole a.

On propose le mécanisme :



II.2 Faire un schéma annoté du montage de la synthèse.

On propose un montage analogue aux organomagnésiens :



II.3 Justifier le choix du solvant de la synthèse. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

L'éther diéthylique permet de stabiliser l'organomagnésien par interaction avec les lacunes du magnésium. Il est de plus anhydre, aprotique et sans fonction carbonyle ou ester pour ne pas réagir avec l'organomagnésien formé. L'acide sulfurique permet de détruire l'organomagnésien en excès et

de protoner l'alcoolate en alcool.

II.4 Déterminer le rendement de la réaction.

On calcule les quantités initiales de réactif :

$$n_{\text{PhBr}} = \frac{m_{\text{PhBr}}}{M_{\text{PhBr}}} = 8,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}}} = 8,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n_{\text{Epoxy}} = \frac{m_{\text{Epoxy}}}{M_{\text{Epoxy}}} = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme les coefficients stœchiométriques valent 1, c'est l'époxyde le limitant. La quantité de produit formée vaut :

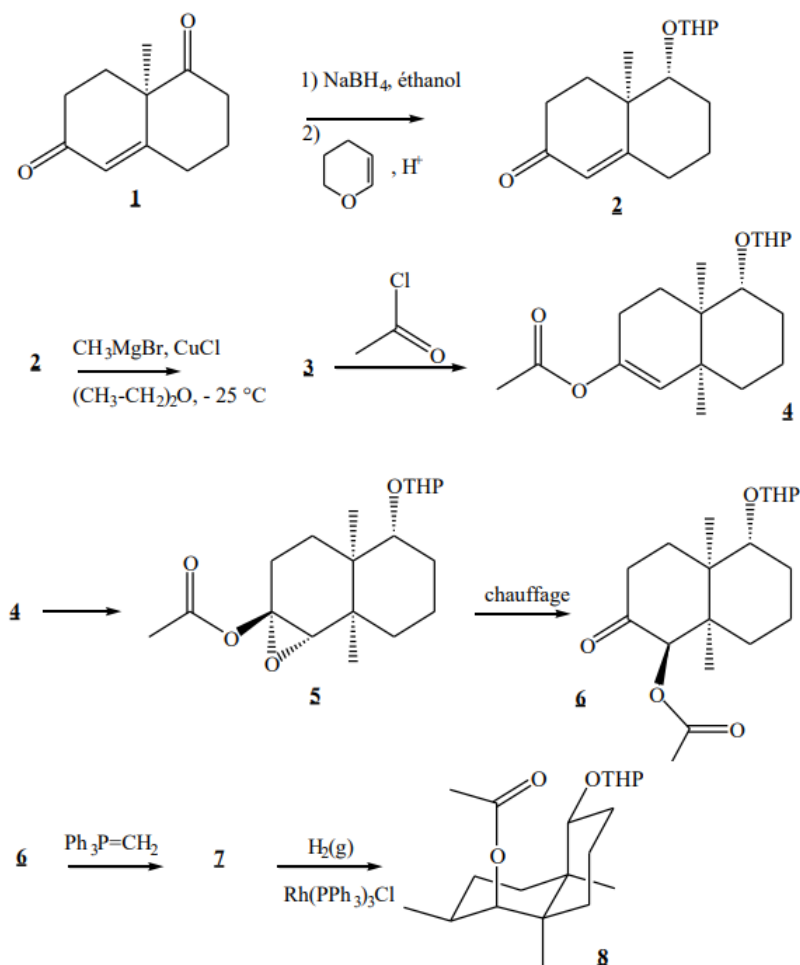
$$n_{\text{Prod}} = \frac{m_{\text{Prod}}}{M_{\text{Prod}}} = 3,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut donc calculer le rendement :

$$r = \frac{n_{\text{Prod}}}{\xi_{\text{max}}} = 0,78$$

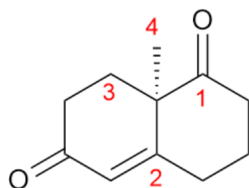
II.2 Synthèse de la \pm seychellène

La (-)-seychellène est un composé minoritaire dans l'huile essentielle de Patchouli. La synthèse décrite ci-après permet l'obtention d'un mélange racémique de la seychellène.



II.5 Donner le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique de la molécule **1** en justifiant la réponse à l'aide des règles de Cahn, Ingold et Prelog.

On classe les substituants selon les règles CIP sur la figure suivante :



Le carbone asymétrique est donc de configuration (R).

II.6 Calculer la variation du nombre d'oxydation du carbone fonctionnel modifié entre les molécules **1** et **2**. En déduire le rôle du tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) lors de cette réaction en justifiant la réponse.

Le carbone passe du degré +II au degré 0. NaBH_4 joue donc le rôle de réducteur.

II.7 Proposer un mécanisme pour la formation de la molécule **2**.

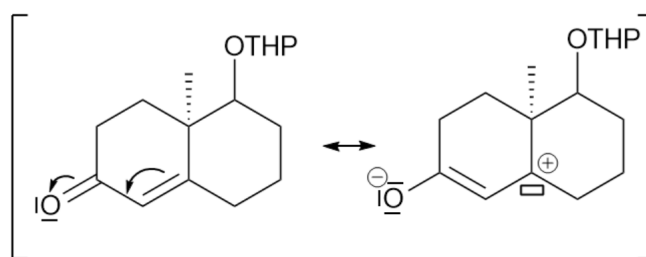
C'est le mécanisme du cours avec la réduction par NaBH_4 suivie de la protection par le groupe THP.

II.8 Identifier précisément le rôle du groupement THP ajouté dans la molécule **2**.

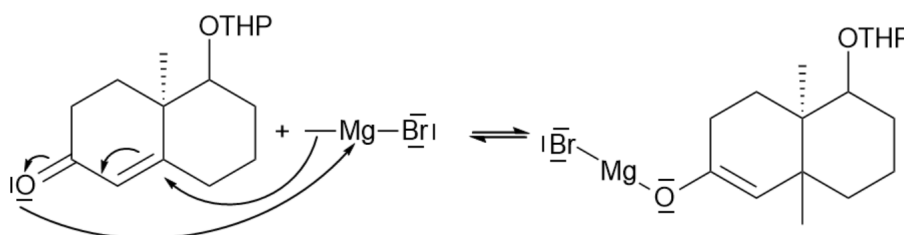
Il s'agit d'un groupement protecteur permettant d'inhiber la réactivité de la fonction alcool. Celle-ci aurait été gênante sur les étapes de formation de **3** et de formation de **4** par exemple.

II.9 Dans ces conditions, l'organocuvireux CH_3Cu se forme et réagit sur la molécule **2** par une addition dite (1,4). Montrer que la molécule **2** possède deux sites électrophiles et proposer un mécanisme pour la formation de **3** en absence d'hydrolyse acide.

On peut proposer les formes mésomères suivantes :



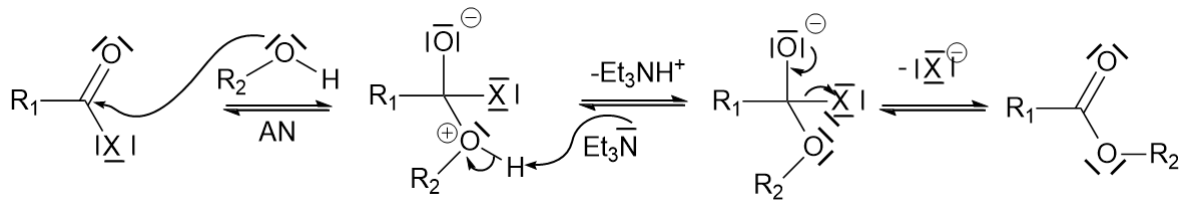
On peut donc proposer le mécanisme suivant :



On note l'absence d'hydrolyse acide dans l'énoncé.

II.10 Proposer un mécanisme pour l'obtention de **4**. Identifier le sous produit.

Il s'agit d'une réaction d'estérification par un chlorure d'acyle. C'est une réaction de 2e année. Le mécanisme est :



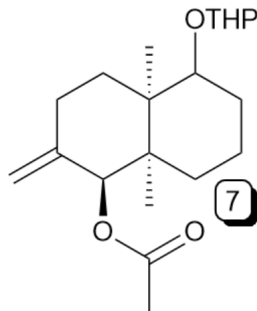
Une simple substitution est acceptée également pourvue qu'elle soit bien faite.

II.11 Nommer la fonction chimique obtenue dans l'étape de formation de **4** à partir de **3** et la fonction chimique obtenue dans l'étape de formation de **5** à partir de **4**.

Il s'agit respectivement d'un ester et d'un epoxyde.

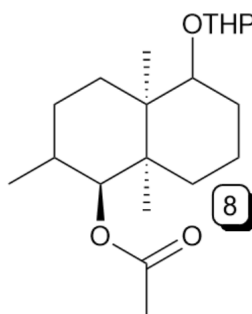
II.12 Donner la structure de **7**.

On utilise le document sur la réaction de Wittig et on propose :

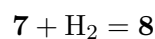


II.13 Donner la représentation de la molécule **8** et préciser le bilan de la réaction de sa formation.

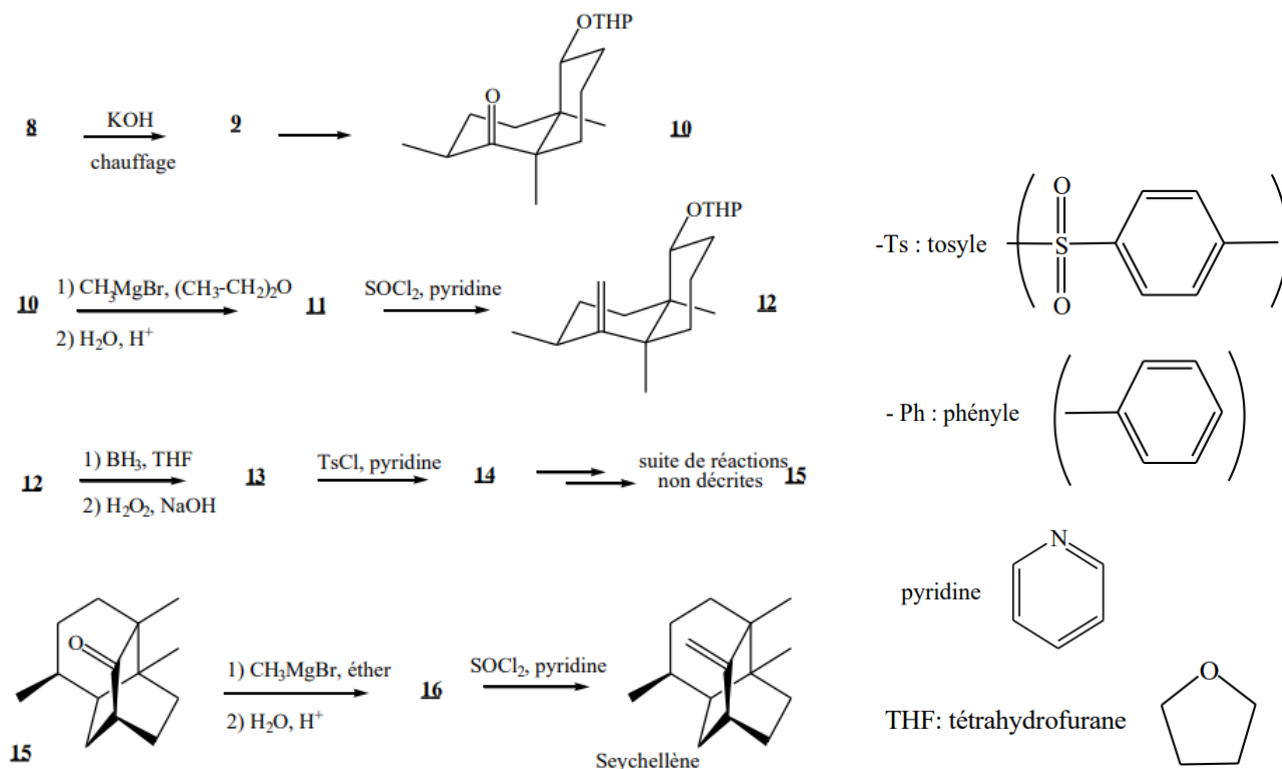
On utilise le document sur l'hydrogénation des alcènes et on propose :



Le bilan est :

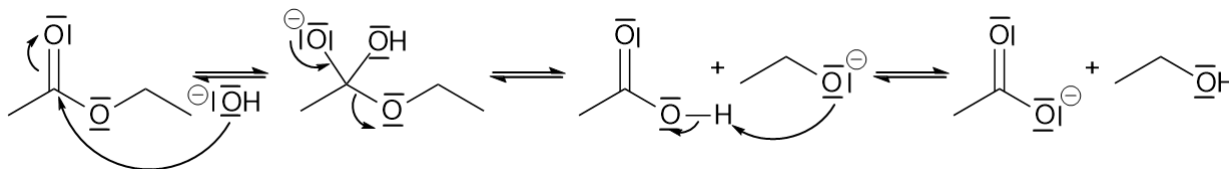


La suite de la séquence est donnée ci-dessous :

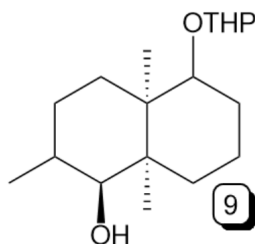


II.14 Proposer une structure pour le composé **9** ainsi que le mécanisme de sa formation.

Il s'agit d'une réaction de saponification. Le mécanisme avec des chaînes carbonées simplifiées est le suivant :



La structure de **9** est :

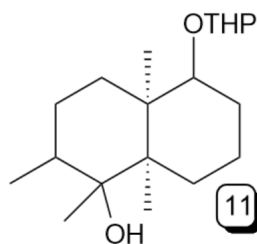


II.15 Proposer des conditions opératoires pour obtenir le composé **10**.

Il s'agit de l'oxydation d'un alcool en cétone. On peut donc proposer tout type de condition oxydantes, par exemple CrO_3 avec de la pyridine dans le dichlorométhane.

II.16 Donner la représentation de la molécule **11**.

Il s'agit à nouveau d'utiliser un organomagnésien. On propose :

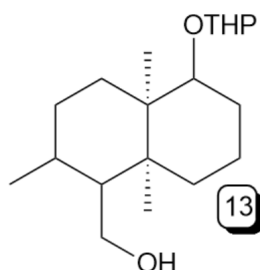


II.17 Proposer un mécanisme pour la formation du composé **12**.

SOCl_2 permet de transformer l'alcool en dérivé chloré. Celui-ci subit ensuite une élimination E_2 en présence de la pyridine qui joue le rôle de base.

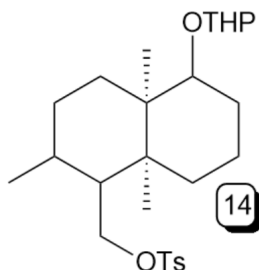
II.18 Donner la représentation de **13**.

On utilise le document sur la séquence d'hydroboration/oxydation pour obtenir :



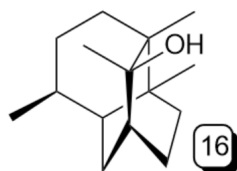
II.19 Donner la représentation de **14** et justifier l'utilité de cette étape.

On active le caractère groupe partant de alcool pour la suite. On a donc :



II.20 Donner la représentation de la molécule **16**.

Troisième addition d'un organomagnésien et on obtient :



II.21 On obtient un mélange racémique de la seychellène. Après avoir rappelé la définition d'un mélange racémique, décrire une technique expérimentale permettant d'effectuer le dédoublement d'un racémique.

Un mélange racémique est composé de deux énantiomères dans les mêmes proportions. Pour dédoubler un racémique, il faut faire réagir les deux énantiomères avec une molécule chirale énantiopure. On obtiendra ainsi deux diastéréoisomères que l'on pourra séparer avec des méthodes classiques (so-

lubilité, distillation...). Une fois les deux diastéréoisomères séparés, on inverse la réaction effectuée afin de récupérer les deux énantiomères sous forme énantiopure.

Annexes

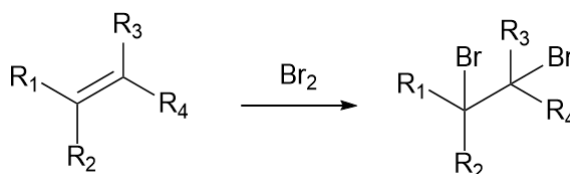
Aide aux calculs

	a*b	a/b	b/a	a*b	a/b	b/a	a*b	a/b	b/a	a*b	a/b	b/a	a*b	a/b	b/a
a \ b	1,34			2,00			5,00			1,98			3,26		
1,57	2,10	0,85	1,17	3,14	1,27	0,79	7,85	3,18	0,31	3,11	1,26	0,79	5,12	2,08	0,48
2,43	3,26	0,55	1,81	4,86	0,82	1,22	12,15	2,06	0,49	4,81	0,81	1,23	7,92	1,34	0,75
1,20	1,61	1,12	0,90	2,40	1,67	0,60	6,00	4,17	0,24	2,38	1,65	0,61	3,91	2,72	0,37
1,17	1,57	1,14	0,87	2,34	1,71	0,59	5,86	4,27	0,23	2,32	1,69	0,59	3,82	2,78	0,36
0,85	1,14	1,57	0,64	1,71	2,34	0,43	4,27	5,86	0,17	1,69	2,32	0,43	2,78	3,82	0,26
0,82	1,10	1,63	0,61	1,65	2,43	0,41	4,12	6,08	0,16	1,63	2,41	0,42	2,68	3,96	0,25
1,22	1,63	1,10	0,91	2,43	1,65	0,61	6,08	4,12	0,24	2,41	1,63	0,61	3,96	2,68	0,37
4,17	5,58	0,32	3,11	8,33	0,48	2,08	20,83	1,20	0,83	8,25	0,48	2,10	13,58	0,78	1,28
6,46	8,66	0,21	4,82	12,92	0,31	3,23	32,30	0,77	1,29	12,79	0,31	3,26	21,06	0,50	1,98
3,06	4,10	0,44	2,28	6,12	0,65	1,53	15,30	1,63	0,61	6,06	0,65	1,55	9,98	1,07	0,94
1,28	1,72	1,05	0,96	2,56	1,56	0,64	6,40	3,91	0,26	2,53	1,55	0,65	4,17	2,55	0,39

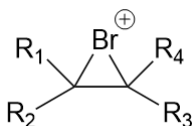
Dibromation des alcènes

La dibromation des alcènes est une réaction d'addition d'une molécule de dibrome Br_2 sur un alcène selon le bilan :

Bilan: Dibromation des alcènes

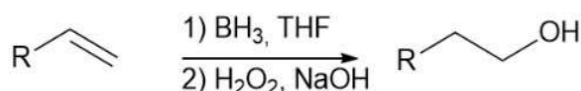


Le mécanisme est en deux étapes et met en jeu un intermédiaire réactionnel particulier, caractérisé par un ion ponté dans un cycle à trois membres dont la structure est :



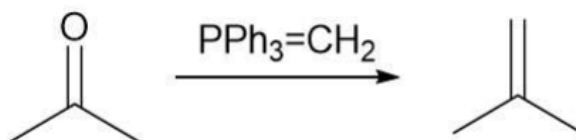
Séquence hydroboration oxydation

Il est possible de convertir un alcène en alcool à l'aide d'une séquence de deux étapes nommée hydroboration oxydation selon le schéma réactionnel suivant :



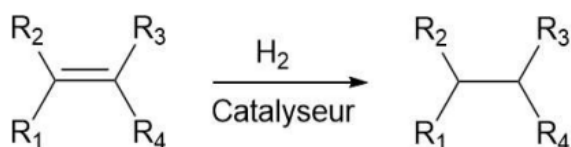
Réaction de Wittig

Il est possible de convertir un carbonyle en alcène à l'aide de la réaction de Wittig. Celle-ci fait intervenir un composé nommé ylène, comprenant un atome de phosphore. Le schéma réactionnel est le suivant :



Réduction catalytique par le dihydrogène

Il est possible de réduire un alcène en présence de dihydrogène et d'un catalyseur métallique comme à base de palladium, de nickel ou de rhodium. Le schéma réactionnel est le suivant :



FIN DE L'ÉNONCÉ