

Stéréochimie & Cinétique chimique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-12-19

Question de cours :

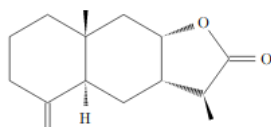
Profil énergétique dans le cas d'une succession d'actes élémentaires (exemples des mécanismes S_{N1} et S_{N2})

Exercice 1.A : Stéréochimie de la (\pm)-dihydrocallitrisine

Les eudesmanolides oxygénés forment une famille de sesquiterpènes naturels comportant trois cycles accolés, dont une fonction lactone. Isolés des plantes, ils présentent diverses activités intéressantes (antibiotiques, antitumorales, ...). La (\pm)-dihydrocallitrisine a été isolée de conifères de la famille des *Cupressaceae*.

1 Quelle est la signification du symbole \pm dans (\pm)-dihydrocallitrisine ?

La structure de l'un des énantiomères noté A de la dihydrocallitrisine est représentée ci-dessous.



2 Combien d'atomes de carbone asymétriques la molécule A comporte-t-elle ? En déduire le nombre de stéréoisomères de configuration de la molécule A.

3 Donner, en les justifiant, les configurations absolues des atomes de carbone concernés.

Exercice 2.A : Couche d'ozone

L'ozone est une variété de l'oxygène instable à température ambiante. Il est naturellement présent dans l'atmosphère terrestre, formant dans la stratosphère une couche d'ozone entre 13 et 40 km d'altitude qui intercepte plus de 97 % des rayons ultraviolets du soleil. Le but de cet exercice est d'étudier le mécanisme de décomposition de l'ozone et l'influence de chlorofluorocarbures (C.F.C.) sur cette décomposition. Les CFC sont des alcanes dans lesquels tous les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de fluor ou de chlore. Ils sont utilisés dans l'industrie des mousses ou des nettoyants industriels.

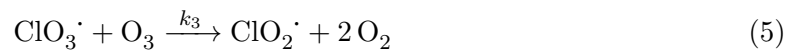
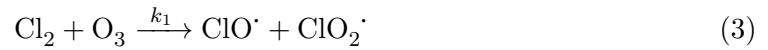
1 L'ozone est thermodynamiquement instable. Il peut se décomposer, en l'absence de catalyseur suivant la réaction très lente : $2 \text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{O}_2(\text{g})$, pour laquelle on propose le mécanisme suivant :



a Quel est le problème actuel lié à la décomposition de l'ozone ?

b Identifier les intermédiaire(s) réactionnel(s) dans le mécanisme précédent.

- c En considérant qu'on peut appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels, déterminer la vitesse globale de la réaction en fonction de $[O_2]$, $[O_3]$ et des constantes de vitesse.
- d On dit que le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de cette réaction. Justifier cette affirmation.
- 2 Il y a une vingtaine d'années, on a commencé à soupçonner les CFC d'accroître cette destruction de l'zone atmosphérique. En effet, la vitesse de décomposition de l'ozone est fortement accrue en présence de dichlore. Le mécanisme proposé est le suivant :



Le radical $ClO\cdot$ formé dans la réaction (4) se détruit sans participer à la suite de la réaction.

- a Déterminer l'expression de la vitesse de décomposition de l'ozone (le mécanisme n'étant pas complet, il n'est pas possible d'appliquer l'AEQS à $ClO\cdot$).
- b Montrer que, moyennant une approximation que l'on précisera, la vitesse de décomposition de l'ozone peut s'écrire :

$$v_{d,O_3} = k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [Cl_2]^{\frac{1}{2}} [O_3]^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

- c Qu'appelle-t-on un catalyseur ? Expliquer à l'aide d'un schéma énergétique le mode d'action d'un catalyseur. Justifier le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l'ozone.
- d La réaction vérifie la loi d'Arrhénius. En déduire l'expression de son énergie d'activation en fonction des énergies d'activation des différentes étapes.

Stereochimie & Cinétique chimique

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-12-19

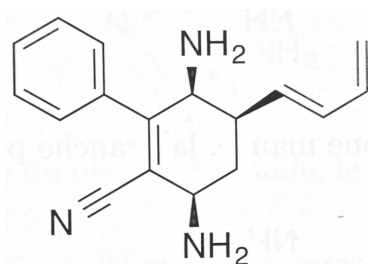
Question de cours :

Approximation de l'état quasistationnaire : exemple de deux étapes successives (allure des courbes, en fonction du temps, des concentrations en réactif, intermédiaire et produit), énoncé de l'A.E.Q.S.

Exemple d'application de l'AEQS pour une réaction en chaîne (chloration du méthane).

Exercice 1.B : Identification de stéréochimie

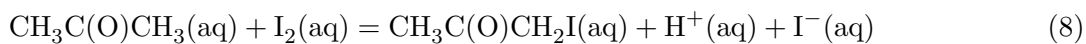
On s'intéresse à la stéréochimie de la molécule A, représentée ci-dessous.



- 1 La molécule A est-elle chirale ?
- 2 Donner la configuration des doubles liaisons. Justifier.
- 3 Donner la configuration absolue des carbones asymétriques. Justifier.
- 4 Combien y a-t-il de stéréoisomères de configuration de A ?
- 5 Peut-il y avoir un équilibre de conformation au niveau du diène (enchaînement de deux doubles liaisons C=C) ?

Exercice 2.B : Cinétique de l'iodation de la propanone

La cinétique de la réaction d'iodation de la propanone en milieu acide suivant l'équation bilan :



catalysée par les ions $\text{H}^+(\text{aq})$, est suivie en mesurant l'absorbance de la solution à la longueur d'onde $\lambda = 490 \text{ nm}$. Afin d'alléger les notations, cette équation bilan est écrite sous la forme :



La vitesse de réaction peut se mettre sous la forme $r = k [\text{PH}]^\alpha [\text{H}^+]^\beta [\text{I}_2]^\gamma$.

Le but de cette étude expérimentale est de déterminer les ordres partiels α , β et γ . Pour chacun des mélanges réalisés ci-dessous, la propanone et l'acide sulfurique sont en large excès par rapport au diiode.

Solution	Volume PH (cm ³)	Volume H ₂ SO ₄ à 2.0 mol L ⁻¹	Volume H ₂ O
1	5.0	5.0	compléter à 100 mL
2	2.5	5.0	compléter à 100 mL
3	5.0	10.0	compléter à 100 mL

Mode opératoire : Les trois solutions suivantes sont préparées dans des fioles jaugées de 100 cm³. Les trois solutions ainsi que trois béchers contenant chacun 10 mL d'une solution de diiode I₂ à 5.0 · 10⁻² mol dm⁻³ sont lancées dans un bain thermostaté à 20 °C. À la date $t = 0$, la fiole **1** est versée dans un des béchers contenant la solution de diiode. Une agitation régulière du mélange réactionnel est ensuite maintenue. À différentes dates t un prélèvement du milieu réactionnel est effectué et la mesure de l'absorbance A de cette solution est réalisée à la longueur d'onde de mesure. La même expérience est ensuite réalisée avec les solutions 2 et 3. Les résultats expérimentaux sont donnés dans les tableaux suivants :

t (en min)	1.0	3.0	5.0	8.0	10	13	15	18	20
A	1.284	1.236	1.188	1.110	1.058	0.983	0.932	0.856	0.804

FIGURE 1 – Mélange 1

t (en min)	1.0	3.0	5.0	8.0	10	13	15	18	20
A	1.315	1.298	1.268	1.230	1.201	1.164	1.142	1.094	1.071

FIGURE 2 – Mélange 2

t (en min)	1.0	3.0	5.0	8.0	10	13	15	18	20
A	1.256	1.150	1.043	0.881	0.775	0.614	0.511	0.354	0.254

FIGURE 3 – Mélange 3

NB : la solution de diiode est préparée dans une solution en excès d'ions iodure. La solution renferme donc essentiellement des ions triiodures I₃⁻. Cependant, par souci de simplification, on considère que c'est l'espèce I₂ qui absorbe à la longueur d'onde de mesure.

1. Spectrophotométrie.

- 1 Définir l'absorbance et donner l'expression de la relation de Beer-Lambert.
- 2 Pourquoi la cinétique de cette réaction peut être suivie par spectrophotométrie ?
- 3 Pour une longueur d'onde donnée, la relation de Beer-Lambert peut se mettre sous la forme $A = h [I_2]$. Expliquer comment il est possible de déterminer expérimentalement la constante de proportionnalité h .
- 4 Avant de mesurer l'absorbance de la solution, il faut réaliser le «zéro» de l'appareil avec le blanc réactif. Expliquer en quoi consiste ce réglage.

2. Détermination des ordres partiels α , β et γ . Le graphe $A = f(t)$ pour les trois expériences est donné à la figure 4.

$$[I_2]_{01} = 4.54 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad (10)$$

$$[PH]_{01} = 6.19 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \quad (11)$$

$$[H^+]_{01} = 9.10 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \quad (12)$$

- 1 Déterminer les concentrations initiales des mélanges 2 et 3 en diiode, propanone et ion H⁺.
- 2 Déterminer l'ordre partiel γ de la réaction par rapport au diiode I₂.
- 3 Déterminer les ordres partiels α et β .

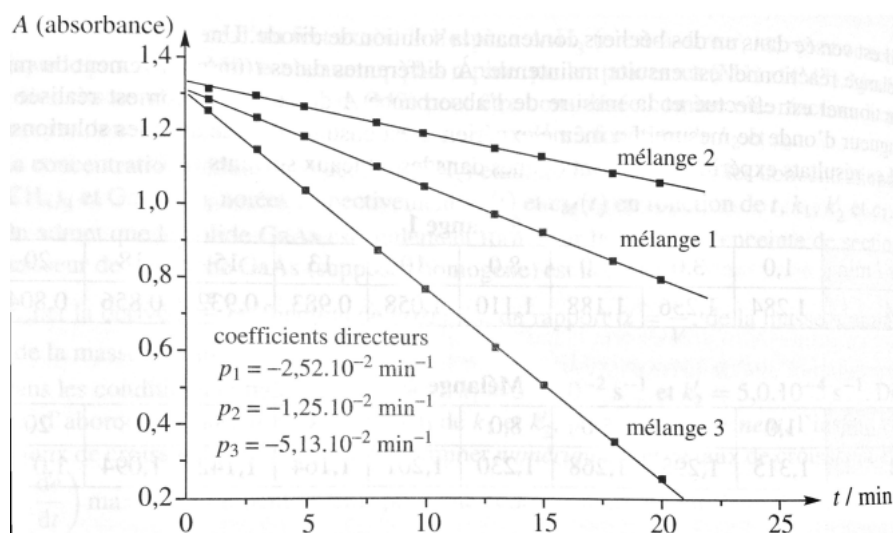
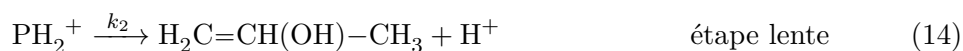


FIGURE 4 – Evolution de l'absorbance au cours du temps.

3. Mécanisme de l'iodation de la propanone en milieu acide. Le mécanisme de la réaction est le suivant :



- 1 Est-il possible d'appliquer l'approximation des états quasi-stationnaire à l'intermédiaire réactionnel $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ qu'on notera IR par la suite ?
- 2 On définit la vitesse de la réaction comme la vitesse d'apparition de la monoiodopropanone. Établir la loi de vitesse de ce mécanisme. Est-elle en accord avec la loi expérimentale trouvée à la question 2. ? Donner la relation entre la constante de vitesse de la réactions et les constantes de vitesse des étapes élémentaires ainsi que de la consntante d'équilibre de l'étape de pré-équilibre rapide.

Stereochimie & Cinétique chimique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

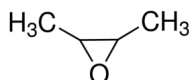
2018-12-19

Question de cours :

Notions diastéréoisomérie (représentations des molécules en formule plane) et de stéréoisomérie ; représentation spatiale des molécules : en perspective, représentations de Cram et de Newmann.

Exercice 1.C : Configuration d'un époxyde

- 1 Dessiner en projection de Cram l'ensemble des stéréoisomères de l'époxyde proposé en formule topologique plane ci-dessous.



- 2 Donner le descripteur stéréochimique de chacun des centres stéréogènes, ainsi que la relation de stéréochimie entre les différentes molécules.
- 3 Quelles sont celles qui sont achirales ?

Exercice 2.C : Substitutions nucléophiles

On se propose d'étudier la cinétique des réactions de substitution nucléophiles dont le bilan général est le suivant :



Il existe deux mécanismes limites pour ces réactions de substitutions nucléophiles.

- 1 Rappeler les mécanismes limites de la S_N1 et S_N2 .
- 2 On étudie un premier cas où RX est le 2-chloro-2-méthylpropane. La réaction s'écrit alors :



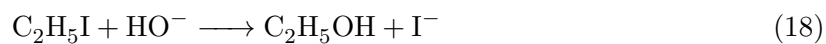
On réalise l'expérience suivante : initialement on a un mélange équimolaire en réactifs de concentration $c_0 = 5.10 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (pour chaque réactif). On détermine au cours du temps la concentration en HO^- restant en solution.

On obtient les résultats suivants à $T = 298 \text{ K}$:

t (en h)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00
$[HO^-]_t$ (en mmol L^{-1})	47.4	44.2	38.2	28.5	21.4	15.7

- a Établir la loi d'évolution de la concentration en HO^- en fonction du temps dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre global 1.
- b Quelle courbe fait-il tracer pour vérifier cette hypothèse ?
- c Par régression linéaire, vérifier que la cinétique est bien d'ordre global 1.
- d Déterminer la valeur de la constante de vitesse à 298 K et calculer le temps de demi-réaction.
- e Quel est le type de mécanisme suivi par cette substitution nucléophile ?

2 On étudie désormais le cas où RX est l'iodoéthane. On étudie la réaction :



Pour différents mélanges initiaux stœchiométriques, de concentration c_0 , on donne les temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$ déterminés à 298 K. On obtient le tableau suivant :

c_0 (en mol L^{-1})	0.0100	0.0250	0.0500	0.0750	0.10000
$t_{\frac{1}{2}}$ (en min)	1110	445	220	150	110

- À partir des données, trouver l'ordre global de cette réaction.
- Que doit-on faire si l'on souhaite déterminer les ordres partiels par rapport à chaque réactif ?
- Calculer la constante de vitesse à 298 K.
- Quel est le type de mécanisme suivi par cette substitution nucléophile ?