DS n°5 – CORRECTION
CINÉTIQUE – CHIMIE MOLÉCULAIRE – CHIMIE ORGANIQUE

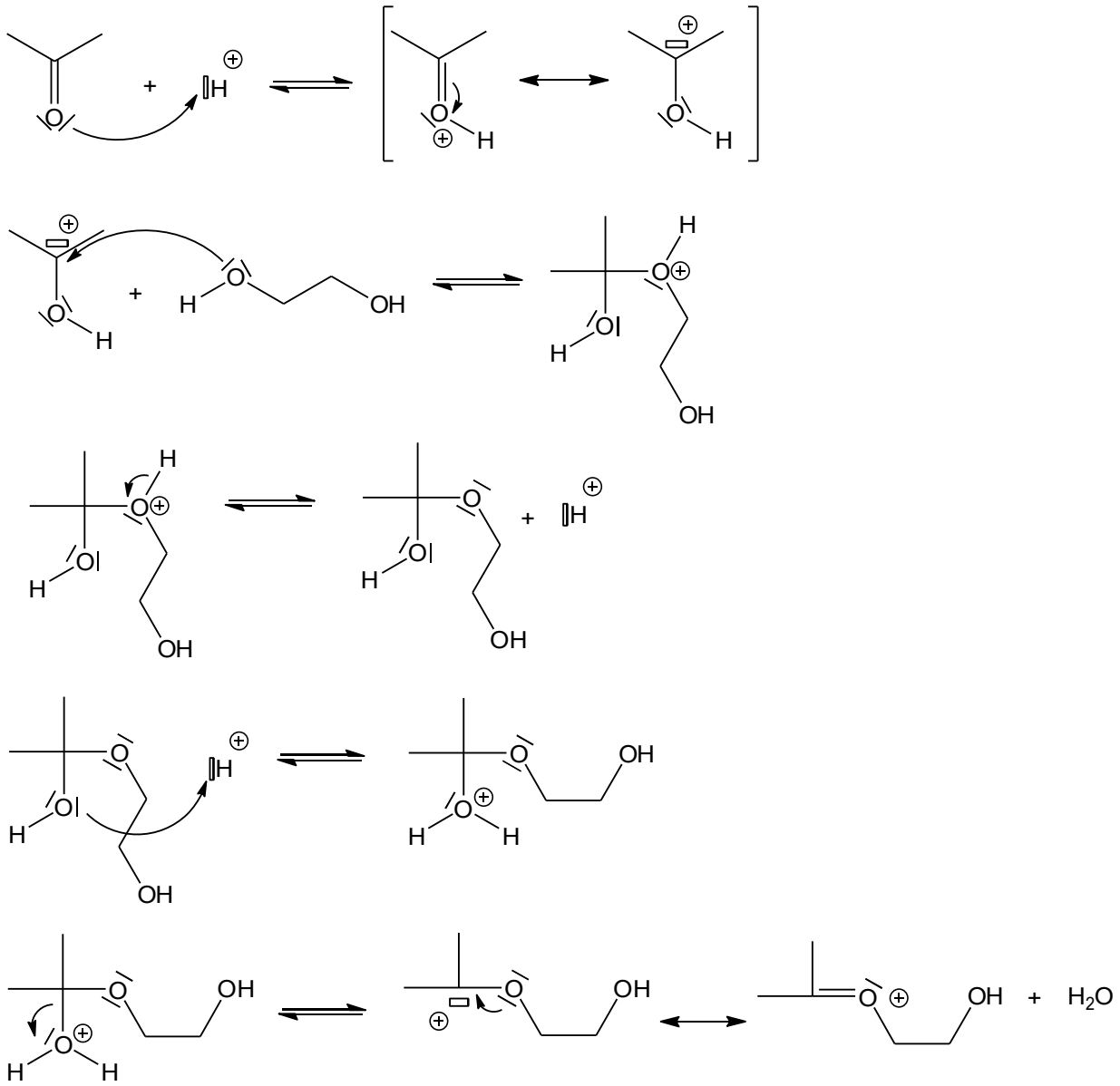
Correction Problème n°1 : Synthèse de la juvabione

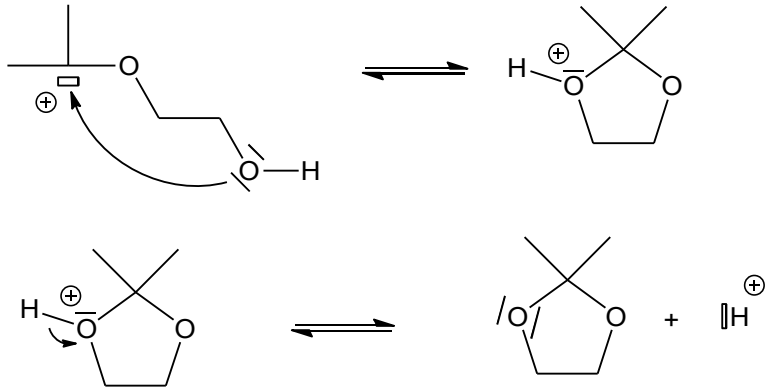
1.
Pour passager de A à B, il faut utiliser de l'**éthane-1,2-diol** :
Une catalyse acide est nécessaire à l'aide d'**APTS,** TsOH.

Cette réaction est équilibrée et produit de l'eau. **Afin de déplacer l'équilibre, l'eau peut être retirée au fur et à mesure de sa formation à l'aide d'un montage Dean-Stark.**

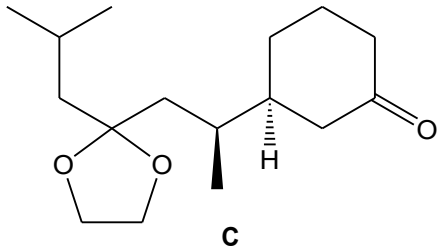
2.
C'est une **acétalisation**.

<u>Mécanisme :</u>
A est remplacé par la propanone.



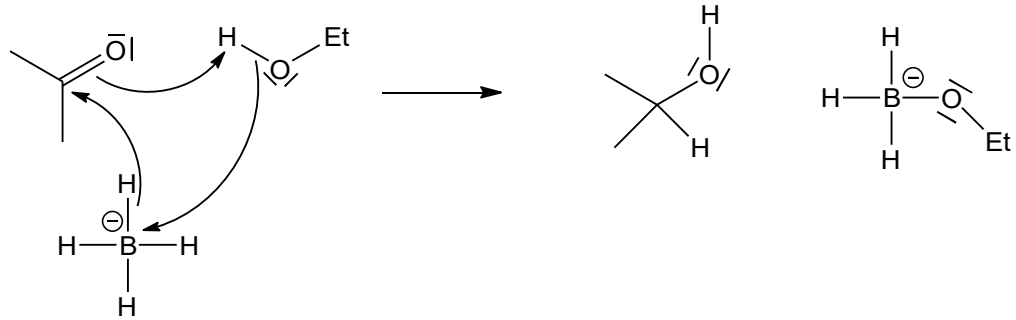


3.
CrO_3 est un oxydant.
Le passage de **B** à **C** est une **oxydation de la fonction alcool en cétone**.

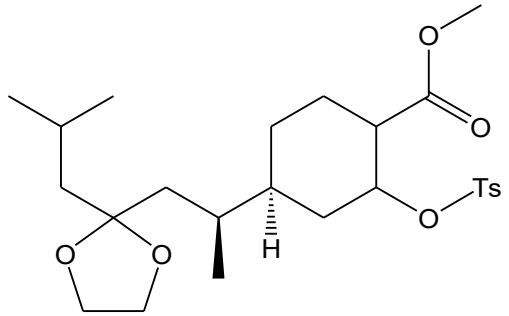


4.
Le passage de D (cétone) à E (alcool) correspond à une **réduction**.
Il est possible d'utiliser $NaBH_4$ dans l'éthanol EtOH.

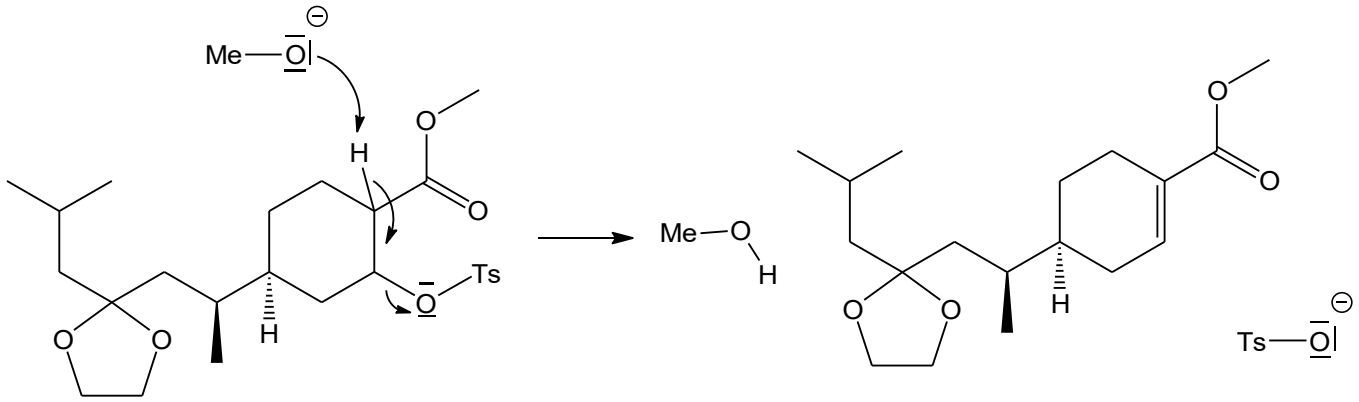
5.
<u>Mécanisme : concerté à 6 centres</u>
D est remplacé par la propanone.



6.
L'intermédiaire est :



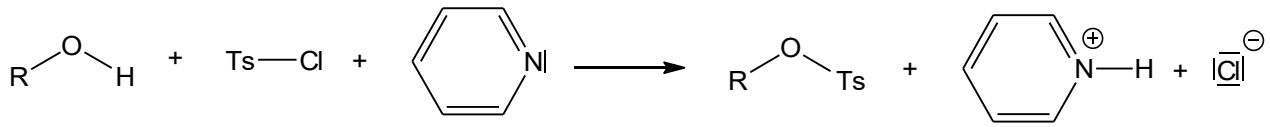
7.
La deuxième étape est une élimination. On fera une élimination de type E_2 (ou E_1) car le carbone portant -OTs est secondaire.



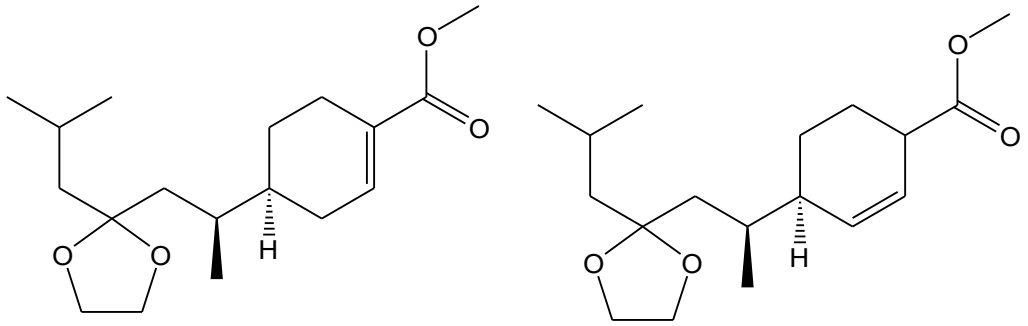
8.
La première étape sert à **activer le caractère nucléofuge de -OH** en le remplaçant par -OTs qui est un bon nucléofuge.

Le pyridine sert à capté H^+ de manière à ne pas former $HCl_{(g)}$.

<u>Bilan :</u>



9.
L'élimination peut donne F et F'.



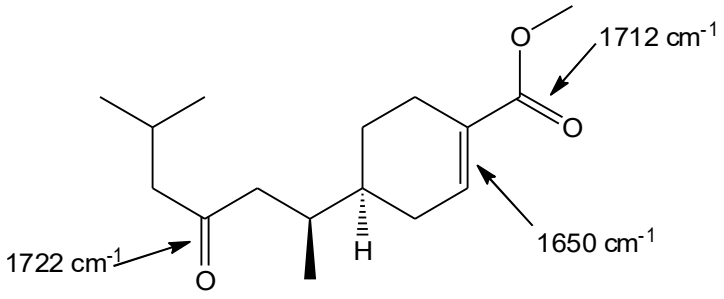
F **F'**

On obtient majoritairement l'alcène le plus stable d'après la règle de **Saytzev**.
F est le produit majoritaire car la double liaison C=C est conjuguée avec la double liaison C=O.

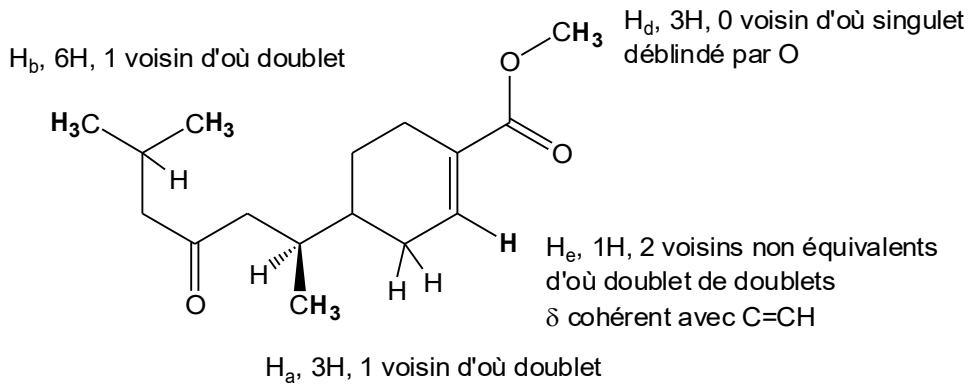
10.
Pour réaliser la rétro-acétalisation, il faut introduire **un excès d'eau en milieu acide (H_2SO_4).**

11.
L'acétal permet de protéger la fonction cétone de A. Ainsi lors de la réduction de F seule une fonction cétone est réduite.

12.
La bande à 1650 cm^{-1} correspond à la vibration de C=C.
Les bandes à 1712 et 1722 cm^{-1} correspondent aux vibrations de C=O.
La conjugaison d'une des liaisons C=O avec la C=C abaisse le nombre d'onde.

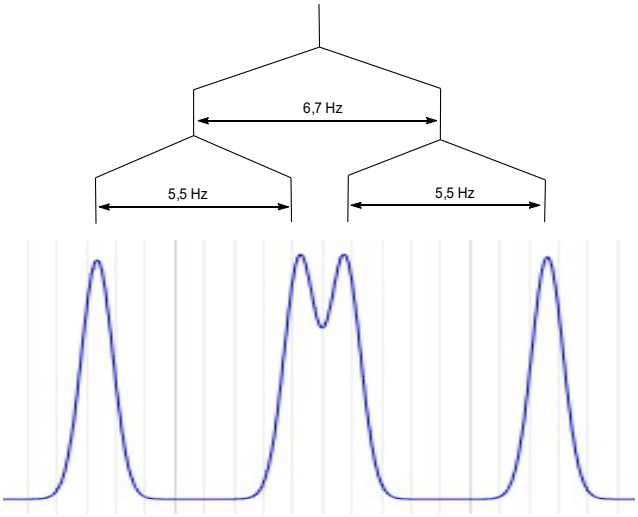


13.

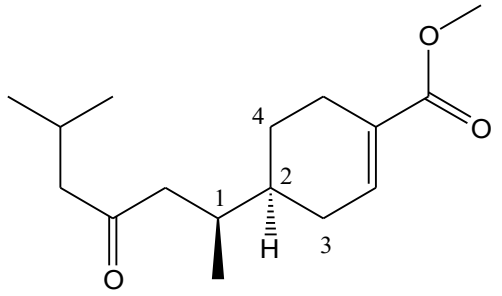


Il reste 13 H qui correspondent à H_d.

14.
Allure du signal doublet de doublets :



15.



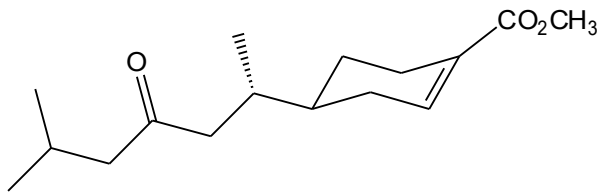
La juvabione possède deux carbones asymétriques.

C_1	$C_2(CCH) > C(CHH) > C(HHH) > H$	d'où **S**
C_2	$C_1(CCH) > C_3H_2(CCH) > C_4H_2(CHH)$	d'où **S**

Il y a 4 stéréoisomères donc **la juvabione possède 3 stéréoisomères.**

16.

Le cycle doit être en **conformation chaise avec la chaîne en position équatoriale**.



Correction Problème n°2 : Cinétique de formation et de piégeage des radicaux libres (Agro Véto B 2018)

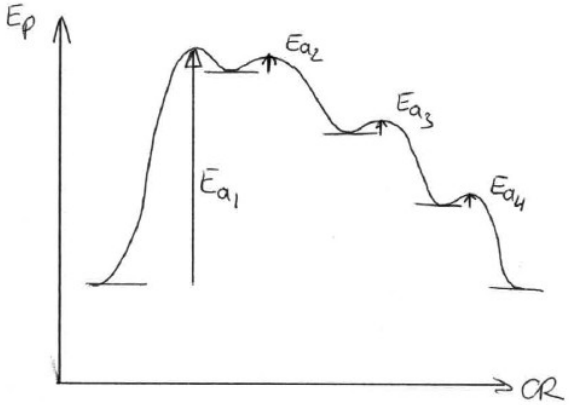
1.
Une espèce radicalaire est une espèce qui possède **un électron célibataire** (seul dans une orbitale moléculaire).

2.
La catalyse consiste à ajouter une espèce (le catalyseur) dans le milieu réactionnel, qui va **augmenter la vitesse** de la réaction **sans changer l'état final**, et qui sera **régénérée**.

3.
loi d'Arrhénius : $\mathbf{k = A.exp(-E_a/RT)}$

(1) a une énergie d'activation bien plus grande que (2), (3) et (4) donc :
$\mathbf{k_1 << k_2, k_3 \text{ et } k_4}$

4.
Il faut une 1ère étape très endothermique avec E_{a1} élevée, suivies de 3 étapes exothermiques avec E_{a2}, E_{a3} et E_{a4} faibles et des actes élémentaires indirects lents.



5.
$V_{ROOH} = d[ROOH]/dt$
$\mathbf{V_{ROOH} = v_3 = k_3.[ROO^\bullet].[R\text{-}H]}$

6.
$R^\bullet$, $H^\bullet$ et $ROO^\bullet$ sont des intermédiaires réactionnels.

7.
Ces intermédiaires réactionnels radicalaires étant très réactifs, on peut leur appliquer l'AEQS :
AEQS à $R^\bullet$: $\mathbf{v_1 - v_2 + v_3 - 2.v_4 = 0}$
AEQS à $ROO^\bullet$: $\mathbf{v_2 - v_3 = 0}$

On n'applique pas l'AEQS à $H^\bullet$ car le mécanisme est incomplet, il précise que $H^\bullet$ est consommé par d'autres étapes non étudiées ici.

on a donc $v_2 = v_3$ soit $k_2.[R^\bullet].[O_2] = k_3.[ROO^\bullet].[R\text{-}H]$
et $v_1 = 2.v_4$ (en additionnant les 2 AEQS) soit $k_1.[R\text{-}H] = 2.k_4.[R^\bullet]^2$

Cette dernière expression donne : $\mathbf{[R^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}[RH]}}$.

8.
$V_{ROOH} = v_3$
or $v_3 = v_2$
$V_{ROOH} = v_2 = k_2.[R^\bullet].[O_2]$

$$\mathbf{V_{ROOH} = k_2\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}[RH]^{\frac{1}{2}}[O_2]}$$

9.
(2) + (3) donne :
R-H + O_2 → ROOH

10.
D'après la loi de vitesse, **la réaction admet un ordre** car elle s'écrit $V_{ROOH} = k.[RH]^a.[O_2]^b$.
ordre partiel 1/2 pour RH et ordre partiel 1 pour O_2.

11.

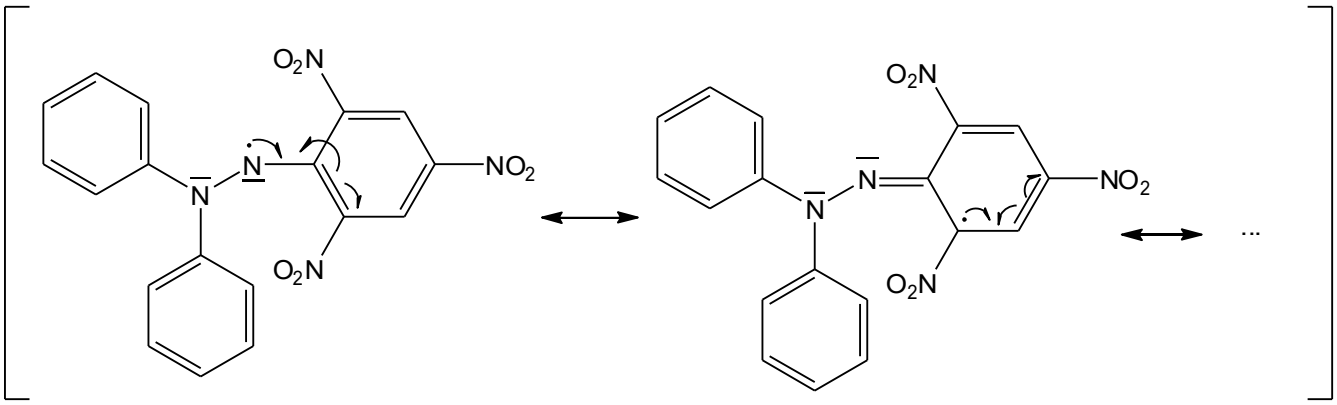
$$k = k_2\sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}$$

$$A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{A_2\exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right)\times\sqrt{A_1}\exp\left(-\frac{E_{a1}}{2RT}\right)}{\sqrt{2}\sqrt{A_4}\exp\left(-\frac{E_{a4}}{2RT}\right)} = A_2\sqrt{\frac{A_1}{2A_4}}\exp\left(-\frac{E_{a2}+\frac{E_{a1}}{2}-\frac{E_{a4}}{2}}{RT}\right)$$

par identification il vient :
$E_a = E_{a2} + E_{a1}/2 - E_{a4}/2$

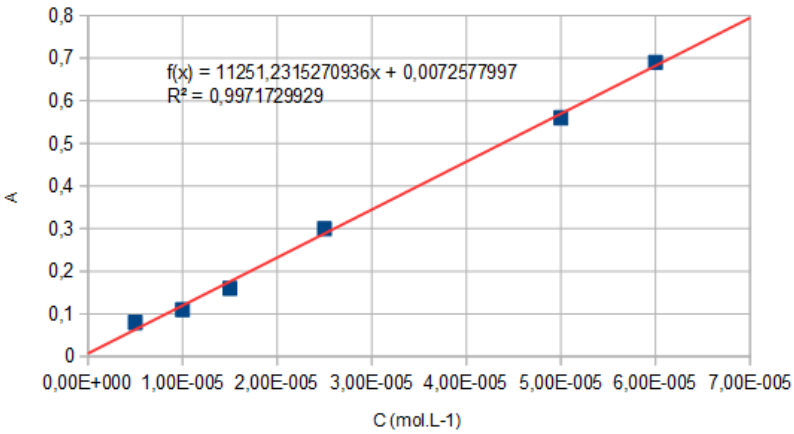
12.
La liaison la plus fragile est la liaison O-H. **Le radical peut capter le H de la fonction alcool.**

13.
Le radical est particulièrement stable car **l'électron célibataire peut être délocalisé sur les 3 cycles aromatiques** de la molécule.



14.
loi de Beer-Lambert : **A = ε.ℓ.[DPPH•]**
A absorbance de la solution (sans unité)
ε coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
ℓ longueur de la cuve (1 cm)
[DPPH•] concentration en radical DPPH ($mol \cdot L^{-1}$)

15.



On trace A en fonction de C.
On obtient bien une droite (visible graphiquement ou grâce au coefficient de corrélation > 0,99).
La loi de Beer-Lambert est donc vérifiée.

Le coefficient directeur vaut ε.ℓ avec ℓ = 1 cm.
ε = 11250 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

16.
Par lecture graphique :

[vitamine E] (mg/mL)	0,15	0,075	0,038	0,019	0,0095
$T_{éq}$ (min)	5	15	25	30	40

17.
On constate que **$T_{éq}$ dépend de la concentration initiale en anti-oxydant**. Il est donc difficile de comparer deux anti-oxydants avec la seule grandeur $T_{éq}$.

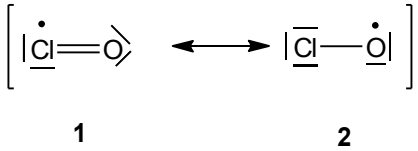
18.
On recherche les concentrations pour lesquelles on a %DPPH• à 50 % pour le plateau.
vitamine E : CE_{50} = 0,038 mg/mL
vitamine C : CE_{50} = 0,050 mg/mL

19.
Le meilleur anti-oxydant est donc la vitamine E qui nécessite une plus faible concentration pour diminuer de moitié le radical.

Correction Problème n°3 : Diagramme orbitalaire de l'oxyde de chlore ClO

1.
Cl (Z = 17) : **$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$** **les OA de valence sont la 3s et les 3 3p**
O (Z = 8) : **$1s^2\ 2s^2\ 2p^4$** **les OA de valence sont la 2s et les 3 2p**

2.
Il y a donc 7 + 6 = 13 électrons de valence.
Il y a un nombre impair d'électrons de valence donc ClO possède un électron célibataire, c'est un radical.



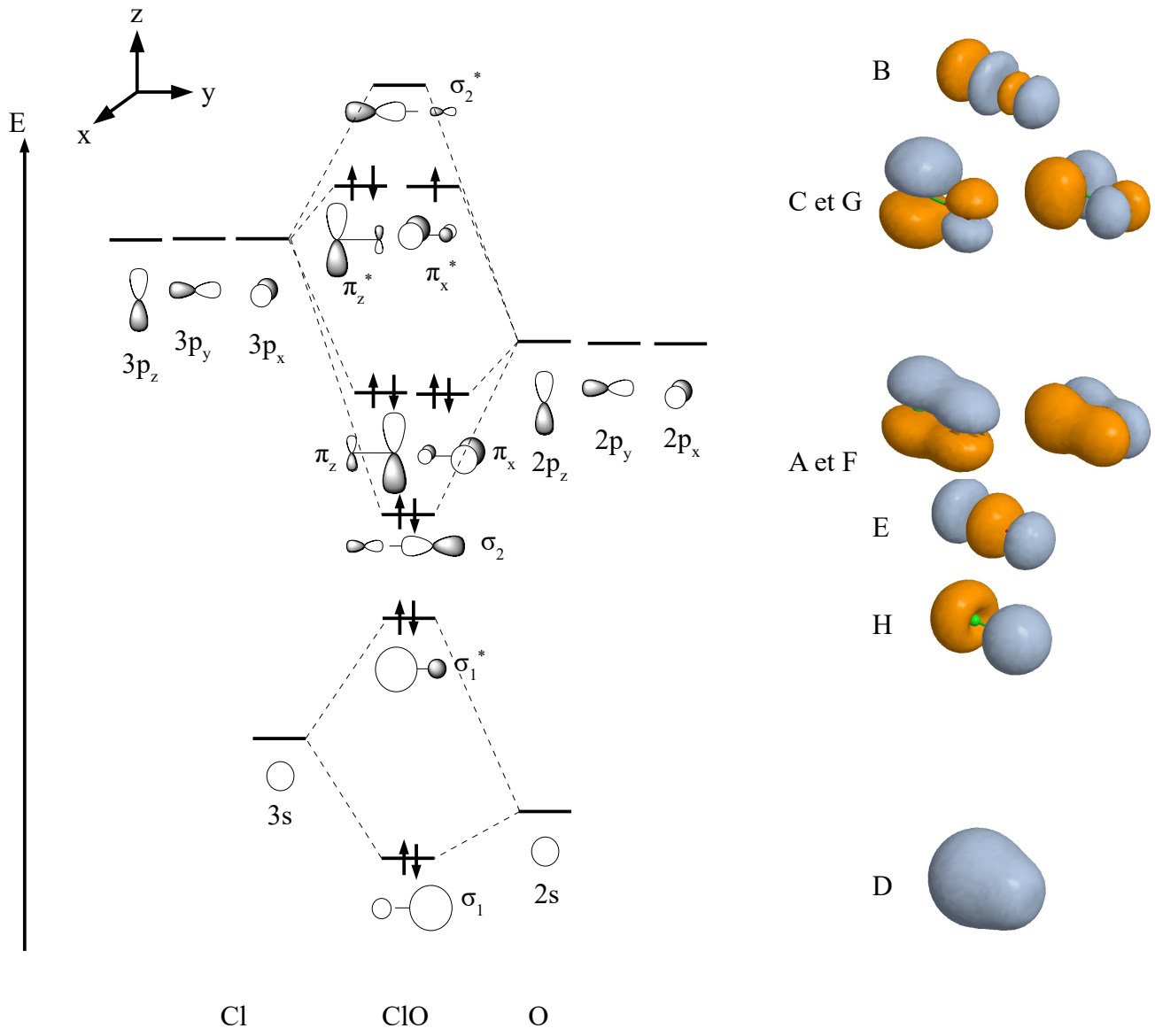
L'oxygène étant plus électronégatif, il est préférable qu'il suive la règle de l'octet.
La forme 1 est donc celle qui présente le plus fort poids.

3.
Pour que deux OA interagissent, il faut :
- qu'elles aient des **énergies proches** ;
- que leur **recouvrement soit non nul**.

4.
L'OA 2s de O peut se recouvrir avec l'OA 3s et une des 3 OA 3p de Cl. Il y a donc une interaction à 3 orbitales. Cependant, si l'écart en énergie 2s/3p est bien plus grand que celui 2s/3s, on peut négliger l'interaction 2s/3p.
Le même raisonnement peut être tenu avec l'OA 3s de Cl.

On réalise un diagramme non corrélé pour lequel on ne tient pas compte des interactions s/p car l'écart en énergie entre les OA s et p est important.

5.
L'oxygène étant plus électronégatif que le chlore, ses OA sont plus basses en énergie.

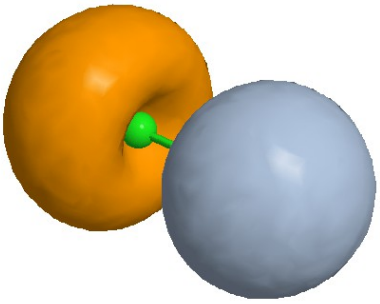


6.
Voir diagramme précédent pour le caractère σ ou π et le caractère liant ou antiliant (*).

7.
Voir le diagramme précédent.

8.
énergies : -40 ; -35 ; -18 ; -16 ; -16 ; -12 ; -12 ; -1
Il y a bien 3 niveaux séparés puis 2 couples de niveaux dégénérés et enfin un niveau seul comme sur le diagramme.
L'OM σ_2 est plus stable que les OM π_x et π_z, ce qui confirme l'hypothèse de « non corrélation ».

9.

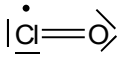


La surface d'isodensité de l'OM σ_2^* est très déformée puisque sur le noyau de Cl la densité électronique est très faible (le noyau de Cl est visible). Ce n'est pas cohérent avec le schéma de l'OM obtenu par la seule interaction 2s(O)/3s(Cl).
L'interaction 3s(Cl)/2py(O) n'est pas si négligeable que cela.

10.
Voir le diagramme énergétique.
Configuration électronique : $\sigma_1^2\ \sigma_1^{*2}\ \sigma_2^2\ \pi_z^2\ \pi_x^2\ \pi_z^{*2}\ \pi_x^{*1}$

$I = (n-n^*)/2 = (8-5)/2$
I = 1,5
Aucune des deux formes mésomères est en accord avec un indice de liaison de 1,5.
Cependant, cela serait en accord avec un poids équivalent des deux formes mésomères. La liaison ClO serait intermédiaire entre une liaison double et une liaison simple.

11.
L'électron célibataire est sur une OM π^*. Cette OM est **plus développée sur l'atome de chlore**.
La formule de Lewis cohérente avec le diagramme est celle-ci :



C'est bien celle qui avait le plus fort poids, les deux modèles sont ici en accord.