**DS n°5 – Correction**
**CINÉTIQUE CHIMIQUE – CHIMIE MOLÉCULAIRE**

## Correction Problème n°1 : Le chlorure d'or (CCINP PC 2021)

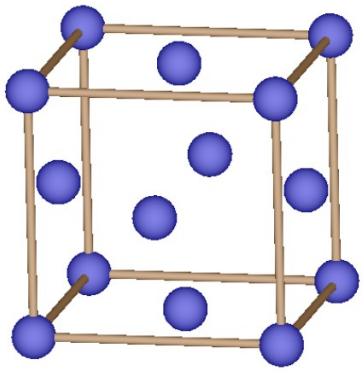
**Q1.**
Le xénon a pour numéro atomique Z = 54.
Donc pour l'or Z = 54 + 14 + 10 + 1 = 79
**Au Z = 79**

configuration électronique : [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^1$
**L'or est sur la 6e ligne ($6s^1$ n = 6) et sur la 11e colonne ($6s^1$ $5d^{10}$ : 1+10 = 11).**

**Q2.**
La configuration électronique de l'or **ne respecte pas** le remplissage donné par la **règle de Klechkowsky qui prévoit [Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^9$.**

Le nombre d'oxydation **+I** est particulièrement car il présente une configuration électronique avec des **sous-couches totalement remplies** [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$.

**Q3.**
population de la maille cfc : 8 × 1/8 + 6 × 1/2 = 4
condition de contact sur le diagonale d'une face : $a\sqrt{2} = 4R$
on a donc a = 407 pm



masse volumique :
$\rho = (4.M(Au))/(N_A.a^3) = (4 \times 197.10^{-3}) / (6{,}02.10^{23} \times (407.10^{-12})^3)$
$\rho = 19{,}4.10^3$ kg·m$^{-3}$

densité : $d = \rho / \rho_{eau}$ avec $\rho_{eau} = 1000$ kg·m$^{-3}$

**d = 19,4**
**Ce qui est particulièrement élevé, à titre de comparaison d ≈ 8 pour le fer.**

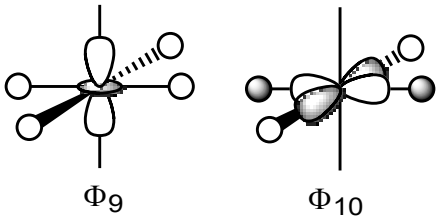
**Q4.**
**$\Phi_1$ : $5d_{yz}$ ; $\Phi_2$ : $5d_{xz}$ ; $\Phi_3$ : $5d_{xy}$**
**$\Phi_4$ : $5d_{z2}$ ; $\Phi_5$ : $5d_{x2-y2}$**

Dans l'atome Au, les 5 orbitales 5d sont dégénérées.
Les orbitales du fragment $L_6$ sont sur les axes x, y et z.

En conséquence, **les trois orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$ et $d_{yz}$ n'interagissent pas avec les orbitales des ligands** (car elles sont orientées sur les bissectrices des axes) et **restent dégénérées**.

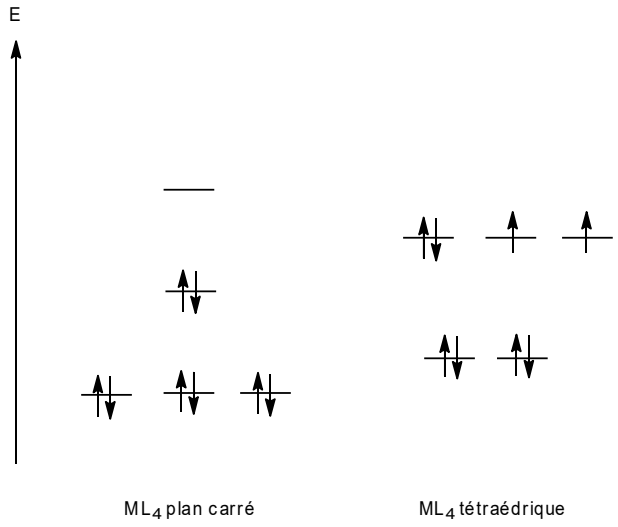
En revanche, **les orbitales $d_{z2}$ et $d_{x2-y2}$ intergissent avec les orbitales des ligands**.
Cela donnent des orbitales liantes stabilisées plutôt développées sur les ligands et des orbitales **antiliantes destabilisées plutôt développées sur le métal. Ces orbitales sont $\Phi_4$ et $\Phi_5$ qui montent en énergie.**

**Q5.**
En éloignant les deux ligands situés sur l'axe z, les orbitales $\Phi_1$, $\Phi_2$, $\Phi_3$ et $\Phi_5$ ne sont pas affectées, elles donnent respectivement $\Phi_6$, $\Phi_7$, $\Phi_8$ et $\Phi_{10}$.
**$\Phi_4$ devient moins antiliante sur l'axe z et est donc moins déstabilisée pour donner $\Phi_9$.**

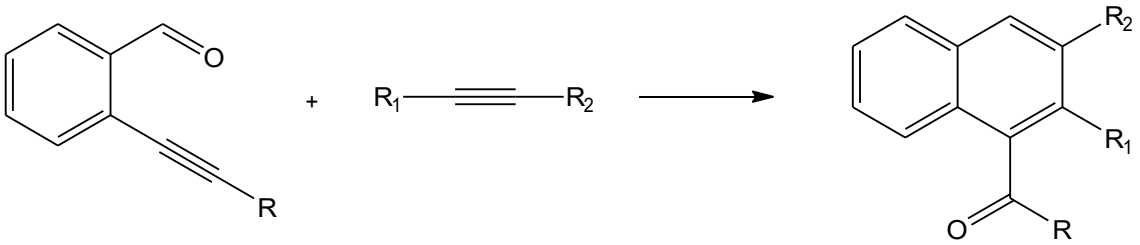



**Q6.**
$AuCl_4^-$ complexe de $Au^{3+}$
$Au^{3+}$ : 11 – 3 = **8 électrons de valence**

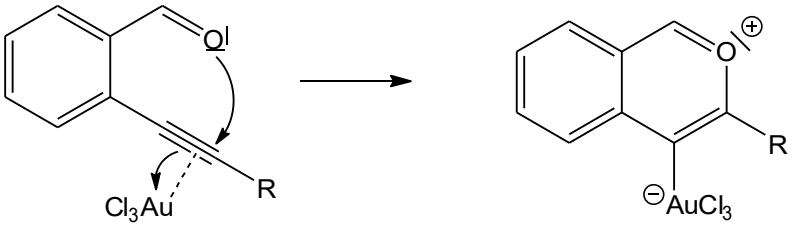
remplissage :
Le complexe ne présentant pas d'électrons célibataires, il doit adopter une **géométrie plan carrée.**




**Q7.**
équation bilan :

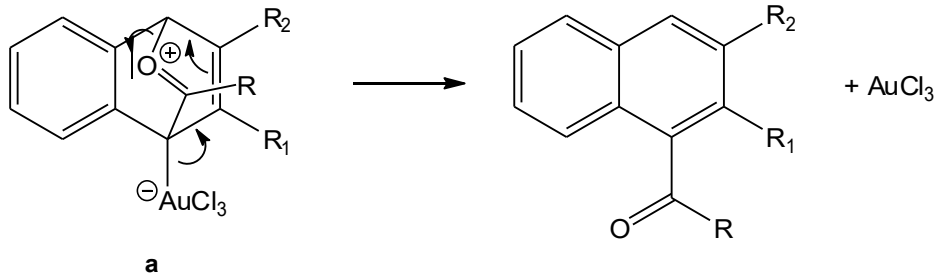



**Q8.**




**Q9.**
Cette étape est apparentée à une réaction de **Diels-Alder**.

**Q10.**

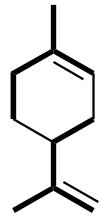



Dans le complexe a, Au est lié à 3 ligands $Cl^-$ et un ligand alkyl $R^-$ donc Au (+III).
Dans le complexe $AuCl_3$, au est lié à 3 ligands $Cl^-$ donc Au (+III).
**Au ne change pas de nombre d'oxydation, donc cette étape ne peut pas être qualifiée d'élimination réductrice.**

**Correction Problème n°2 : La famille des terpènes**

**A1.**
formule brute : $\mathbf{C_{10}H_{16}}$
Cela correspond à un terpène avec **n = 2**.

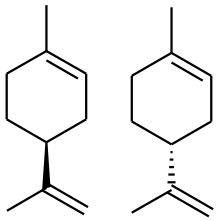
**A2.**



squelette carboné en accord avec la condensation de deux isoprènes

**A3.**
L'isoprène est le **2-méthylbuta-1,3-diène**.
(devant un préfixe di,tri... on rajoute le « a » de buta)

**A4.**
Le limonène présente un carbone asymétrique donc **deux stéréoisomères** :



Ils forment un **couple d'énantiomères**.

**A5.**
On mesure le pouvoir rotatoire à l'aide d'un **polarimètre**.

**A6.**
Loi de Biot :
$\boldsymbol{\alpha = \Sigma\, [\alpha]_i.\ell.c_i}$ La somme portant sur toutes les espèces optiquement actives.
avec **α pouvoir rotatoire (°)**
**[α] pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce i (°.dm$^{-1}$.mL.g$^{-1}$)**
**ℓ longueur de la cuve (dm)**
**ci concentration de l'espèce i (g.mL$^{-1}$)**

**A7.**
Le pouvoir rotatoire de deux énantiomères est opposé.
**Le pouvoir rotatoire du (–)-limonène vaut [α] = – 106,0 °.dm$^{-1}$.mL.g$^{-1}$.**

**A8.**
$\alpha = [\alpha]_{(+)}.\ell.c_{(+)} + [\alpha]_{(-)}.\ell.c_{(-)}$
avec $c_{(+)} + c_{(-)} = c$ et $c = 0{,}50/10 = 0{,}050$ g.mL$^{-1}$
$c_{(-)} = c - c_{(+)}$ et $[\alpha]_{(-)} = -[\alpha]_{(+)}$

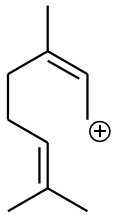
$\alpha = [\alpha]_{(+)}.\ell.c_{(+)} - [\alpha]_{(+)}.\ell.(c - c_{(+)})$
$c_{(+)} = (\alpha + [\alpha]_{(+)}.\ell.c) / (2.[\alpha]_{(+)}.\ell)$

Pour la **première solution** ($\alpha_1$ = +5,30 °), on obtient c(+) = 0,050 g.mL$^{-1}$.
**Soit une composition de 100 % de l'énantiomère (+).**

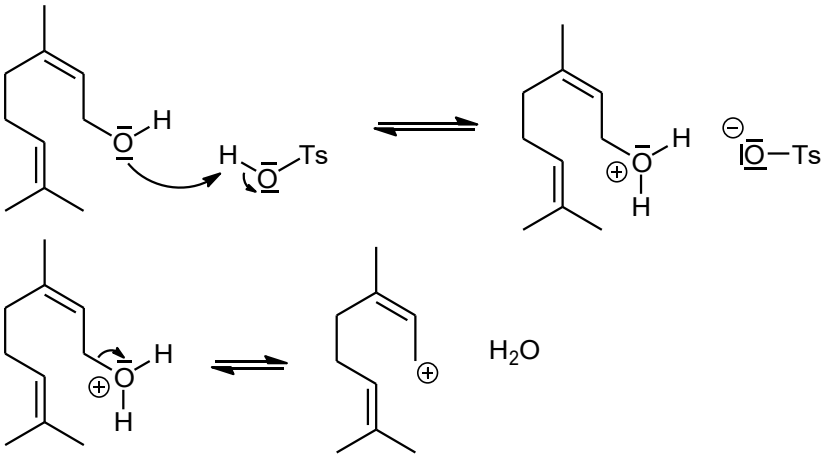
Pour la **seconde solution** ($\alpha_1$ = +3,45 °), on obtient c(+) = 0,041 g.mL$^{-1}$.
**Soit une composition de 83 % de l'énantiomère (+)** (0,041/0,050 = 0,83) et 17 % de l'énantiomère (–).

**A9.**
**Non, car il n'y a aucune relation entre R/S et (+)/(–).**

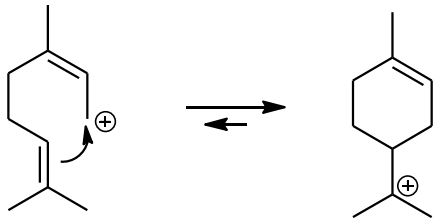
**B1.**
On forme le carbocation **A** :



On protone la fonction alcool pour former un bon nucléofuge, qui part dans un second temps :

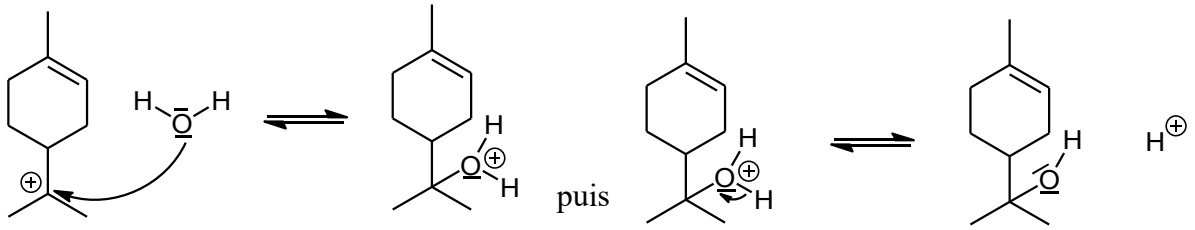



**B2.**
**A** est un carbocation primaire peu stable, il peut se cycliser pour donner **B beaucoup plus stable car tertiaire**.



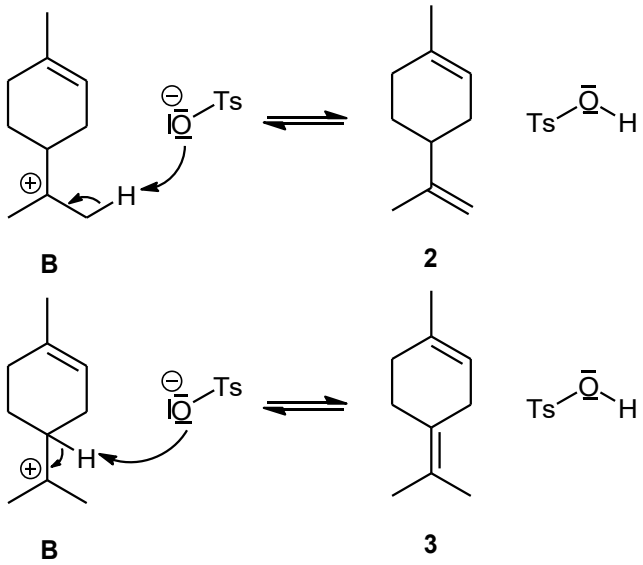
**A** **B**

**B3.**




**B** puis **1**

L'eau provient de l'étape de formation du carbocation (**B1.**)




**B4.**
La formation de **1** est une **substitution nucléophile**.
La formation de **2** et **3** est une **élimination**.

**B5.**
La formation d'alcènes par élimination suit la **règle de Saytzev**. On obtient majoritairement l'**alcène le plus stable**, ici **3 (tétrasubstitué) car il est plus substitué que 2 (disubstitué)**.

**B6.**
La solution d'hydrogénacarbonate de sodium sert à **neutraliser le milieu acide** selon :
$HCO_3^- + Ts\text{-}OH = H_2O + CO_{2(g)} + Ts\text{-}O^-$

**B7.**
**En fractionnant** le volume de solvant d'extraction, on aura un **meilleur rendement d'extraction**.

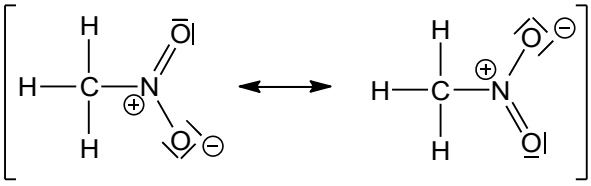
**B8.**
Le lavage à l'eau permet d'**enlever les impuretés minérales** (les ions $Na^+$, $HCO_3^-$) de la phase éthérée.

**B9.**
**Le séchage consiste à ajouter au mélange organique, un sel inorganique anhydre, comme $MgSO_4$, qui forme avec les dernières molécules d'eau un hydrate qui prend en masse et qui sera éliminer par filtration.**

**B10.**
On utilise un **évaporateur rotatif**.

**B11.**
Formule de Lewis de $CH_3\text{-}NO_2$, nombre d'électrons de valence : $3 \times 1 + 4 + 5 + 2 \times 6 = 24$

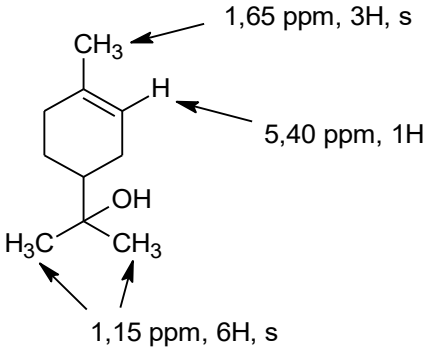
Il y a deux formes mésomères de même poids :



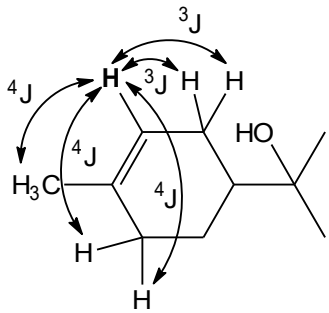
**B12.**
Sur le spectre infrarouge de **D** on note la présence d'une **bande large vers 3400 cm$^{-1}$ qui est caractéristique de la liaison O-H** d'un alcool.

Le composé **D** est donc le **terpinéol**.

Ceci est confirmé par le spectre RMN :

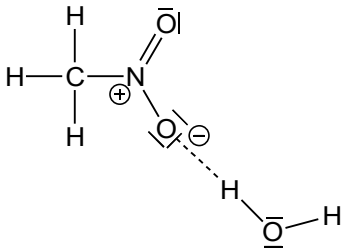



**Le signal du H éthylénique est complexe car il réalise de nombreux couplages** : 2 couplages $^3$J mais aussi 3 couplages $^4$J.




**B13.**
**Une réaction est dite sélective quand les produits sont obtenus en proportion différente de celle de la statistique.**

**B14.**
L'eau est protique et polaire tandis que le nitrométhane et le dichlorométhane sont aprotiques et polaires.
**La différence est que l'eau et le nitrométhane peuvent faire des liaisons H** entre eux tandis que cela n'est pas possible entre l'eau et le dichlorométhane.



Ceci explique la miscibilité de l'eau et du nitrométhane.

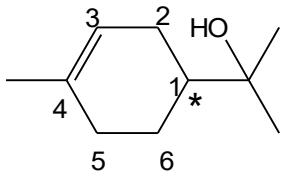
**B15.**
La formation de chacun des trois composés **1**, **2** et **3** passe par la formation du carbocation intermédiaire **B**, **qui semble plus facilement attaqué par l'eau, car celle-ci est miscible au solvant**, le nitrométhane. En revanche dans le dichlorométhane, l'eau non miscible ne peut que difficilement s'approcher du carbocation, les réactions d'élimination prennent le relais.

**B16.**
on introduit m = 0,200 g de nérol
formule brute : $C_{10}H_{18}O$
masse molaire : M = 154 $g \cdot mol^{-1}$
soit n(nérol) = 0,200 / 154 = $1,30.10^{-3}$ mol

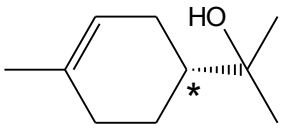
on recueille m = 0,175 g de terpinéol
formule brute : $C_{10}H_{18}O$
masse molaire : M = 154 $g \cdot mol^{-1}$
soit n(terpinéol) = 0,175 / 154 = $1,14.10^{-3}$ mol

Le rendement est défini comme r = n(terpinéol obtenu)/n(terpinéol max) = $1,14.10^{-3}$ / $1,30.10^{-3}$ = 0,88.
**Rendement de 88 %**

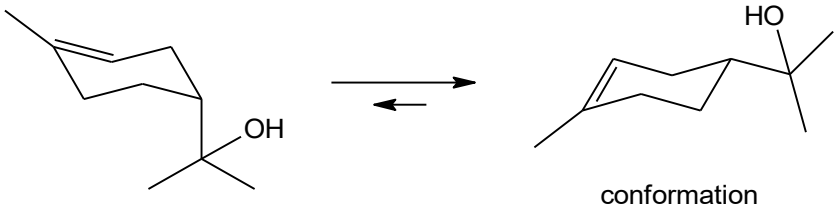
**C1.**
L'unique carbone asymétrique du terpinéol est noté *.




**C2.**
ordre de priorité sur $C_1$ :
C(OCC) > $C_2(C_3(C_4C_4H)HH)$ > $C_6(C_5(C_4HH)HH)$ > H
Pour être R, le H doit être placé en avant d'où :




**C3.**
Les deux conformations chaise sont les suivantes :




conformation
la plus stable

La conformation la plus stable est celle où le substituant le plus volumineux (ici $CH(OH)(CH_3)_2$) est en position équatoriale.

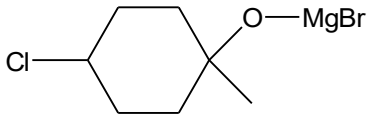
**C4.**
**A : 4-chlorocyclohexanone**

**C5.**
A e pour formule brute $C_6H_9ClO$.
C, Cl et O interviennent avec leurs 4 OA de valence (s et p) ; H avec 1 OA de valence (1s).
Cela donne 6 × 4 + 9 × 1 + 1 × 4 + 1 × 4 = 41 OA
**La combinaison de 41 OA donne 41 OM.**

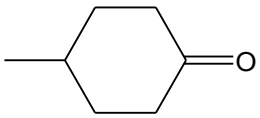
**C6.**
nombre d'électrons de valence : 6 × 4 + 9 × 1 + 1 × 7 + 1 × 6 = 46
Le remplissage par énergie croissante donne les deux orbitales frontières :
**HO OM n°23**
**BV OM n°24**

**C7.**
L'OM n°23 est développée sur l'oxygène et est remplie, elle modélise **la réactivité basique de l'oxygène de C=O**.
L'OM n°24 est de type $\pi^*_{CO}$ et est vide, elle modélise **la réactivité électrophile du carbone de C=O**.
L'OM n°25 est de type $\sigma^*_{CCl}$ et est vide, elle modélise **la réactivité électrophile du carbone de C-Cl**.

**C8.**
On peut envisager l'**addition nucléophile** de $CH_3$-Mg-Br sur la cétone qui donne **1** ou la **substitution nucléophile** de $CH_3$-Mg-Br sur le chloroalcane qui donne **2**.

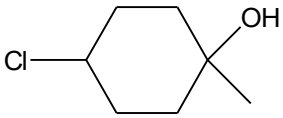



**1**

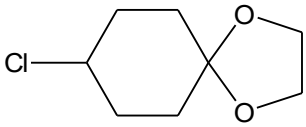



**2**

L'organomagnésien est le nucléophile, il intervient par sa HO.
**A est l'électrophile, il intervient par sa BV.**
La réactivité est d'autant plus importante que l'écart HO/BV est faible donc le site le plus électrophile de **A** correspond à celui de sa BV c'est à dire l'OM n°24. À l'aide la question précédente, cette orbitale est du **type $\pi^*_{CO}$**.
**On prévoit donc l'obtention de 1 majoritairement** qui mène après hydrolyse acide à l'alcool :

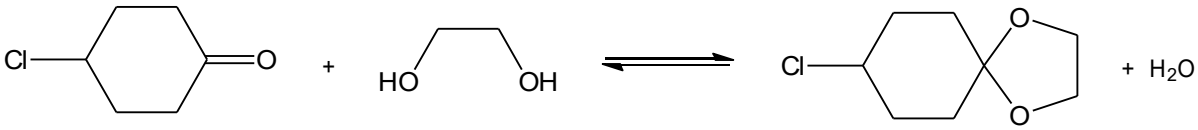



**C9.**
On obtient :




**B**

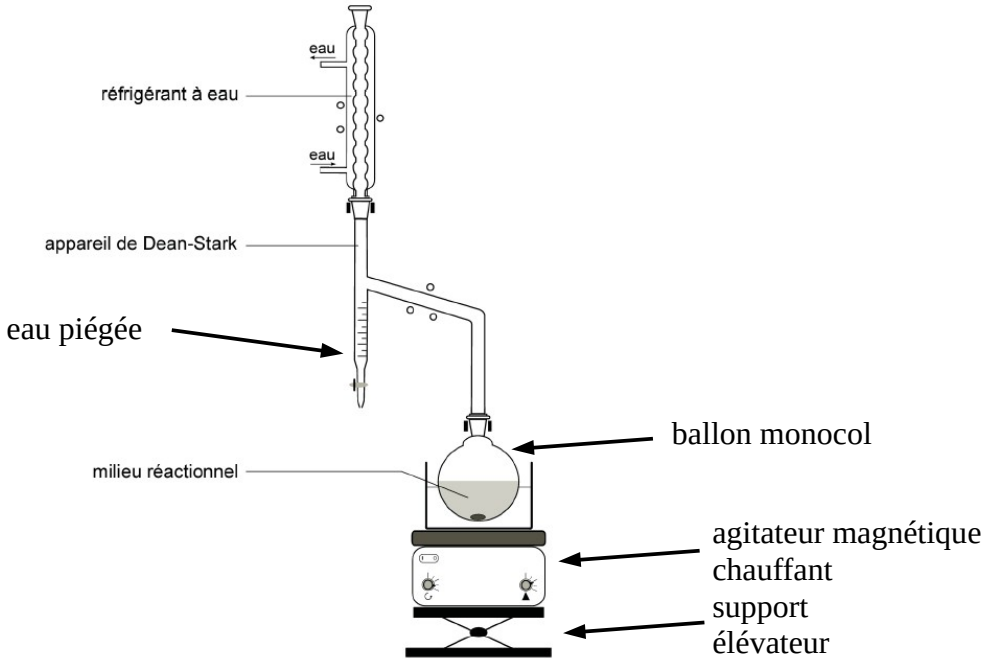
équation-bilan :




**A** **B**

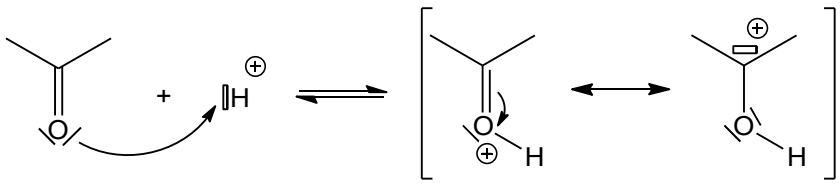
**C10.**
Pour que la réaction s'effectue **rapidement** (aspect cinétique), il faut **chauffer** et utiliser un **catalyseur** (**APTS**, catalyse acide).
Pour que la réaction s'effectue avec un **bon rendement** (aspect thermodynamique), il est nécessaire de **déplacer l'équilibre** en retirant l'eau au fur et à mesure de sa formation par distillation hétéroazéotropique avec du cyclobexane (solvant) à l'aide d'un **montage Dean-Stark**.

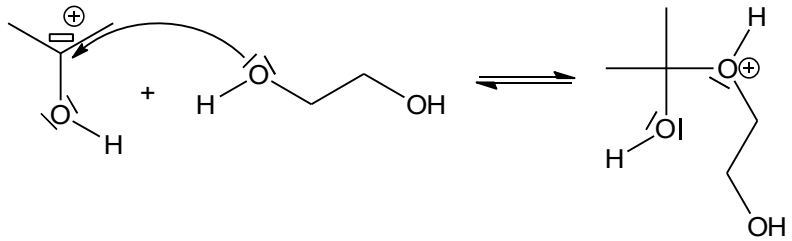
Montage :

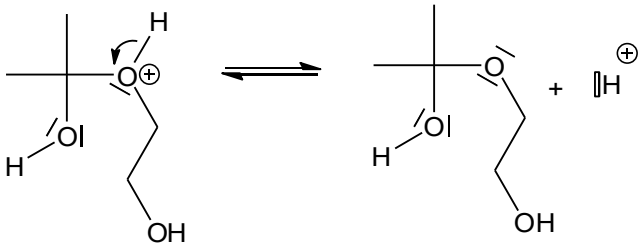


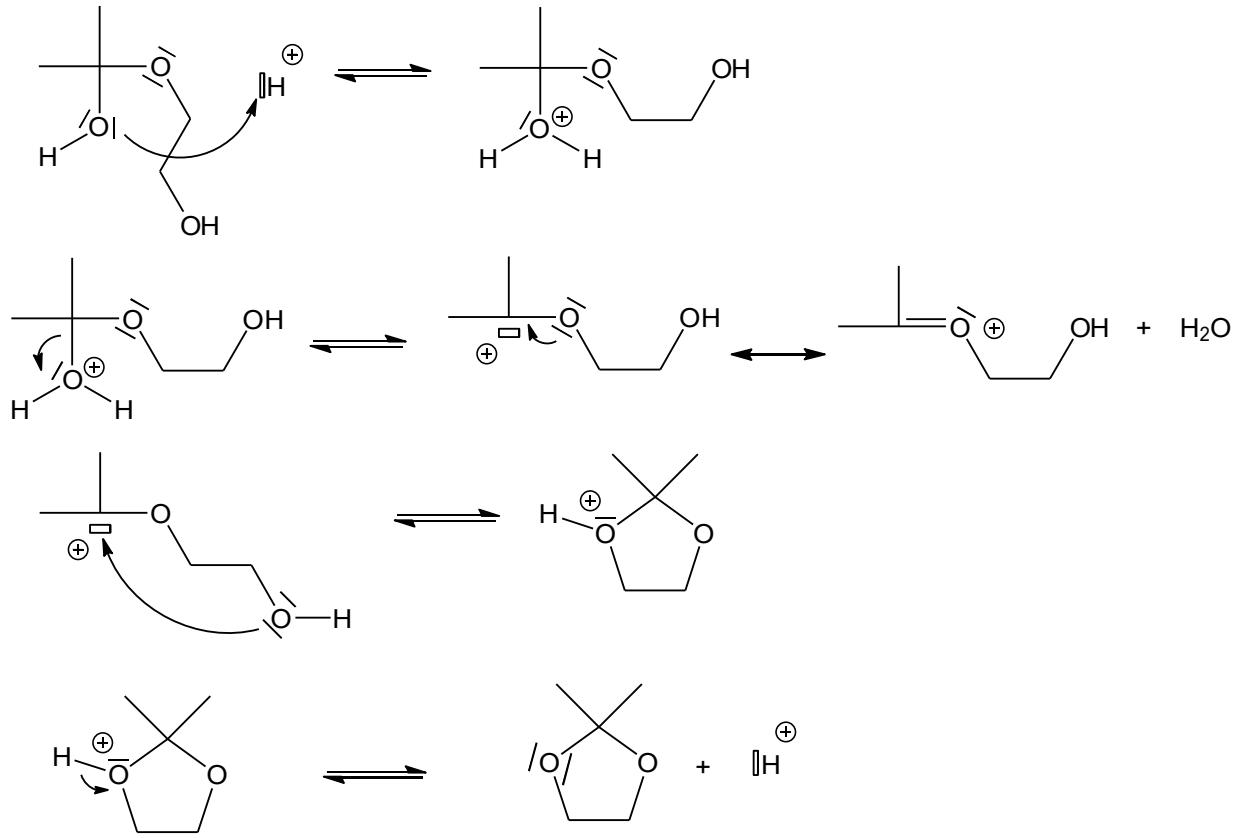

Montage de Dean-Stark. ▬ : Fixations fermes. ○ : Fixations lâches.

**C11.**
**A** est remplacé par la propanone pour l'écriture du mécanisme :

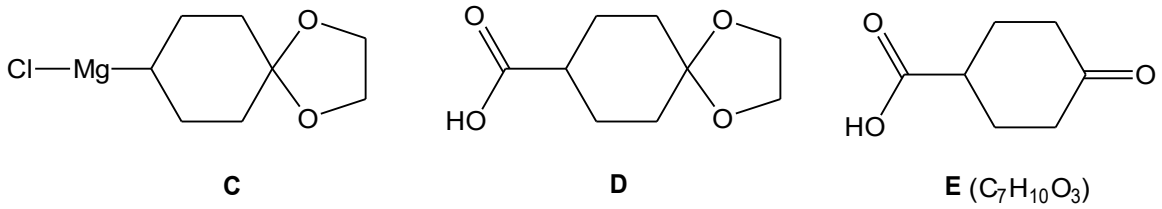




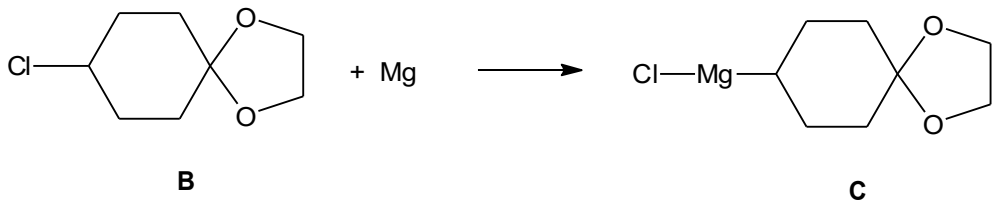





**C12.**



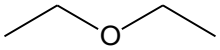

**C13.**
équation bilan :




**C14.**
**Grignard** a découvert les organomagnésiens.

**C15.**
Pour une synthèse magnésienne, il faut un solvant :

- **base de Lewis** afin de bien solvater l'organomagnésien (Mg acide de Lewis)
- **aprotique** pour ne pas détruire l'organomagnésien par réaction acide-base.

Le diéthyléther convient : 

**Le solvant doit être anhydre pour ne pas que l'eau détruise l'organomagnésien par réaction acide-base : R-Mg-Cl + $H_2O$ → R-H + « MgClOH »**

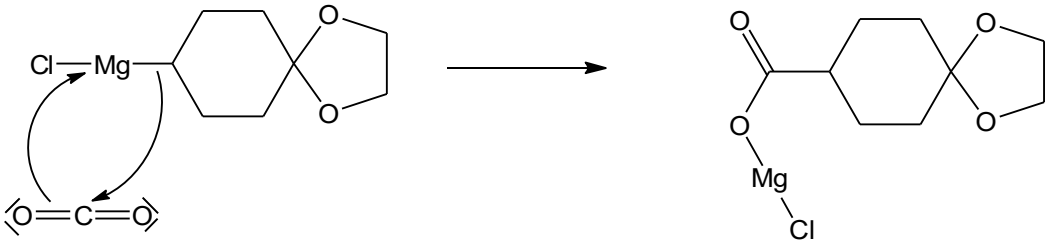
Pour éliminer l'eau de l'éther, on le sèche **en ajoutant un morceau de sodium solide $Na_{(s)}$.**
Le sodium réagit alors sur les traces d'eau contenues dans l'éther selon :
**$Na_{(s)}$ + $H_2O$ → $Na^+$ + $OH^-$ + 1/2 $H_{2(g)}$**

**C16.**
L'ajout de l'halogénoalcane dans la solution contenant le magnésium doit se faire **goutte à goutte**. En effet, la réaction étant très **exothermique**, il faut faire un ajout lent. De plus, cela minimise le **couplage de Wurst** : R-Mg-Cl + R-Cl → R-R + $MgCl_2$

Il faut placer un **réfrigérant pour condenser les vapeurs d'éther**, la réaction étant exothermique et l'éther ayant une température d'ébullition faible.

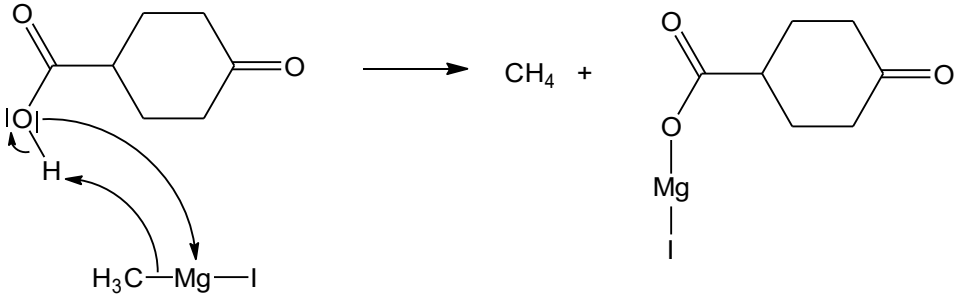
Il ne faut surtout pas chauffer mais tenir **un bain d'eau glacée à proximité** en cas emballement de la réaction.

**C17.**

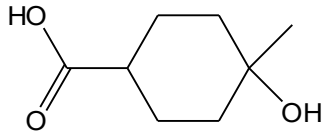



**C18.**
Il est obligatoire de protéger la fonction cétone en acétal sinon, **l'organomagnésien formé lors de l'étape B → C pourrait réagir sur la fonction cétone d'une autre molécule**.

**C19.**
La réaction parasite est dû au caractère protique de la fonction acide carboxylique. **Il se forme du méthane $CH_4$ gazeux** selon le mécanisme :



**C20.**
La réaction principale est l'addition nucléophile de l'organomagnésien sur la fonction cétone.



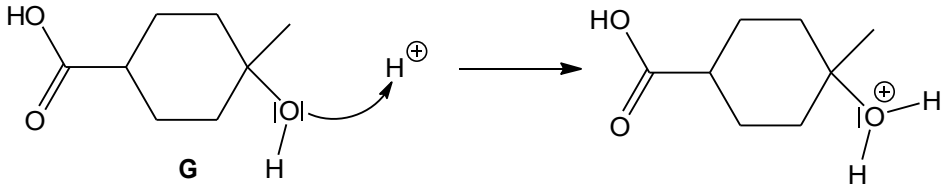

**F**

**C21.**
Sur le spectre infrarouge, on repère :

- **la fonction acide carboxylique -COOH avec la bande fine et intense comprise entre 1700 et 1750 cm$^{-1}$ pour la liaison C=O.**
- **la fonction alcool -OH avec la bande large vers 3200-3400 cm$^{-1}$.**

**C22.**
Le passage de **F** à **G** correspond à une **substitution nucléophile**.

On commence par protoner la fonction alcool :

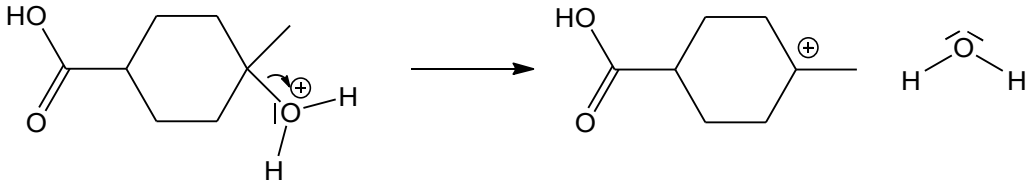


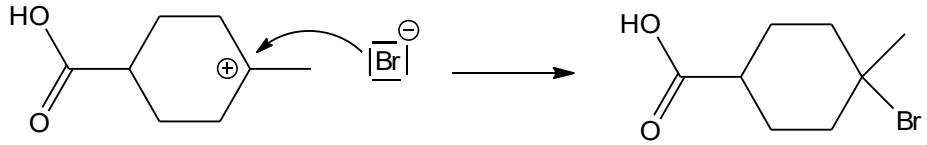

**G**

-$OH_2^+$ est un bon nucléofuge, $Br^-$ est nucléophile.

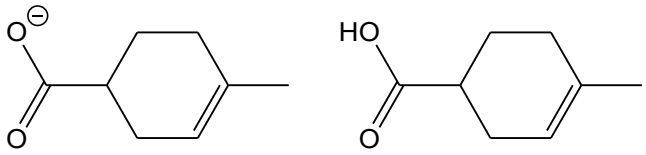
**Le mécanisme est de type $SN_1$ car :**

- le carbocation tertiaire est stabilisé
- l'encombrement du C-$(OH_2)^+$ est important ce qui défavorise la $SN_2$.



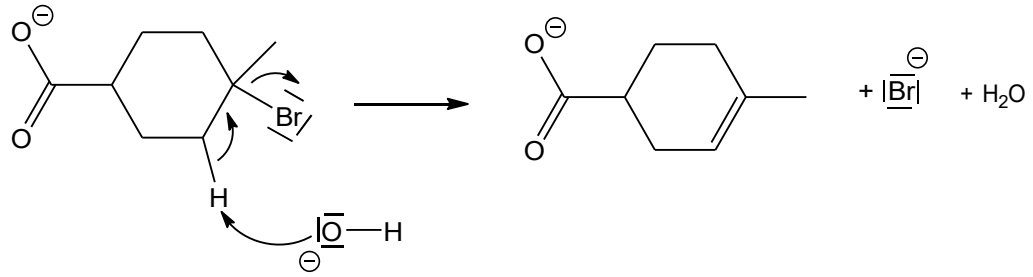

**C23.**



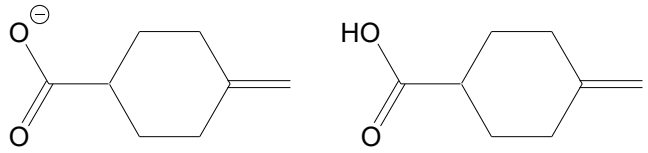

**H** **I** ($C_8H_{12}O_2$)

**C24.**
**La vitesse dépendant de la concentration est $OH^-$, le mécanisme est de type $E_2$.**
$v_{E2} = k.[RBr].[OH^-]$ et $v_{E1} = k'.[RBr]$

Il peut être écrire indifféremment sur l'acide carboxylique ou le carboxylate :



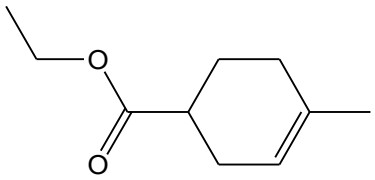

**C25.**




**H'** **I'**

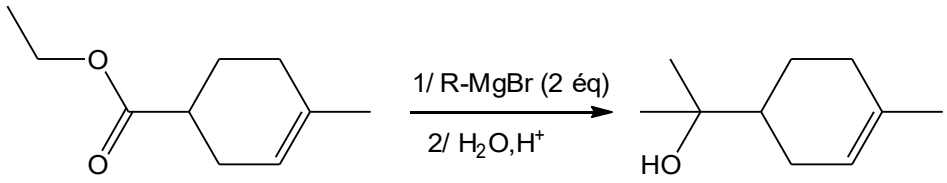
D'après la **règle de Saytzev**, on forme majoritairement l'alcène le plus stable.
Ici, on forme **I** plutôt que **I'** car **I** possède une **double liaison C=C trisubstituée** plus stable que celle de **I'** disubstituée.

**C26.**
En présence d'éthanol : R'-OH = $CH_3$-$CH_2$-OH



**J**

**C27.**
L'action de deux équivalents d'un organomagnésien R-MgX permet de passer de **J** au terpinéol :

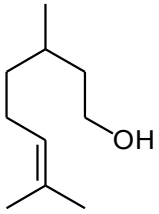



**J** terpinéol

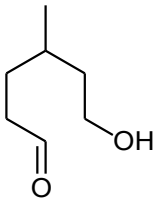
On constate le gain de deux groupes $CH_3$- sur le C fonctionnel de la fonction ester.
**L'organomagnésien qui convient est $CH_3$-Mg-Br.**

**D.**

**A**

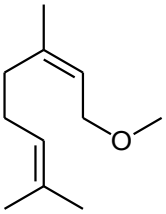



**B**



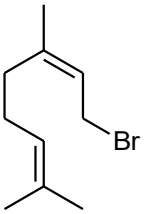

réaction de Lemieux Johnson

**C**




réaction de Williamson

**D**




| | | |
|---|---|---|
| **$R_1$** | $H_2O_2$ (1 équivalent)<br>$OsO_4$ (catalyseur) | dihydroxylation |
| **$R_2$** | PCC ($CrO_3$, pyridine, HCl) | oxydation ménagée |
| **$R_3$** | $NaBH_4$, $CH_3CH_2OH$ | réduction |
| **$R_4$** | $CrO_3$, $H_2SO_4$ | oxydation non ménagée |