

**DS n°4 – CORRECTION
CINÉTIQUE – CHIMIE ORGANIQUE**

Correction Problème n°1 : Décomposition du pentoxyde d'azote

1.

$$v = +d[\text{NO}_2]/dt = v_2 + 3.v_3$$

$$\text{AEQS à NO}_3 : d[\text{NO}_3]/dt = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$$

$$v_1 = v_{-1} + v_2$$

$$\text{AEQS à NO} : d[\text{NO}]/dt = 0 = v_2 - v_3$$

$$v_2 = v_3$$

On a donc $v = 4.v_2 = 4.v_3$

$$v = 4.k_2.[\text{NO}_2].[\text{NO}_3] = 4.k_3.[\text{N}_2\text{O}_5].[\text{NO}]$$

$$v_1 = v_{-1} + v_2 \text{ donne : } k_1.[\text{N}_2\text{O}_5].[\text{M}] = k_{-1}.[\text{NO}_2].[\text{NO}_3] + k_2.[\text{NO}_2].[\text{NO}_3]$$

$$[\text{NO}_2].[\text{NO}_3] = k_1/(k_{-1}+k_2) .[\text{N}_2\text{O}_5].[\text{M}]$$

Ce qui donne $v = k_1.k_2/(k_{-1}+k_2) .[\text{N}_2\text{O}_5].[\text{M}]$

2.

On a donc $v = k.[\text{N}_2\text{O}_5].[\text{M}]$ avec $k = k_1.k_2/(k_{-1}+k_2)$

3.

D'après la loi d'Arrhénius : $k = A.\exp(-E_a/RT)$

A et k ont la même unité.

-1 et 2 sont des actes élémentaires d'ordre global 2 donc $v = k.c^2$

v est en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ et c en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

d'où k en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

A₋₁ et A₂ sont en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.

$$k_1/k_2 = (A_{-1}.\exp(-E_{a-1}/RT))/(A_2.\exp(-E_{a2}/RT))$$

$$A_{-1} = A_2$$

$$k_1/k_2 = \exp(-(E_{a-1}-E_{a2})/RT)$$

$$k_1/k_2 = 8,3.10^3$$

$k_1/k_2 \gg 1$ donc k_2 est négligeable devant k_1 .

k devient $k = k_1.k_2/k_{-1}$

5.

En appliquant la loi d'Arrhénius à chaque acte élémentaire, il vient :

$$k_1.k_2/k_{-1} = A_1.\exp(-E_{a1}/RT) \times A_2.\exp(-E_{a2}/RT) / A_{-1}.\exp(-E_{a-1}/RT)$$

$$k_1.k_2/k_{-1} = A_1.A_2/A_{-1} \times \exp(-(E_{a1}+E_{a2}-E_{a-1})/RT)$$

$k_1.k_2/k_{-1}$ s'écrit sous la forme $A.\exp(-E_a/RT)$ avec $E_a = E_{a1} + E_{a2} - E_{a-1}$.

$E_a = 126 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

6.

Dans le cas où l'on part avec un mélange d'argon en excès, l'argon Ar joue le rôle de M. La vitesse s'écrit : $v = k \cdot [\text{Ar}] \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$

Comme l'argon est en excès, il y a dégénérescence de l'ordre : $[\text{Ar}](t) \approx [\text{Ar}]_0$.

La vitesse devient $v = k_{\text{app}} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$ avec $k_{\text{app}} = k \cdot [\text{Ar}]$, la vitesse de la réaction suit une cinétique d'ordre 1.

Dans le second cas où l'on part de N_2O_5 pur, c'est N_2O_5 qui joue le rôle de M.

La vitesse initiale s'écrit $v_0 = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]_0^2$, **la vitesse initiale de la réaction suit une cinétique d'ordre 2.**

7.

En partant de N_2O_5 pur, au départ seul N_2O_5 peut jouer le rôle de M. **Mais progressivement différentes molécules sont formées (NO_2 , O_2) qui peuvent donc jouer le rôle de M.** L'expression de la vitesse devient différente.

L'expression $v_0 = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]_0^2$ n'est donc valable qu'initialement.

Correction Problème n°2 : Synthèse de la juvabione

1.

Pour passer de **A** à **B**, il faut utiliser de l'éthane-1,2-diol : HO-CH2-CH2-OH

C'est une réaction d'**acétalisation**.

2.

Pour avoir un **bon rendement**, il faut **déplacer l'équilibre** dans le sens direct :

- soit un **retirant d'eau** produite au fur et à mesure de sa formation à l'aide d'un montage Dean-Stark ;
- soit un introduisant un **réactif (ici l'éthane-1,2-diol) en excès**.

Pour avoir une bonne cinétique, il faut :

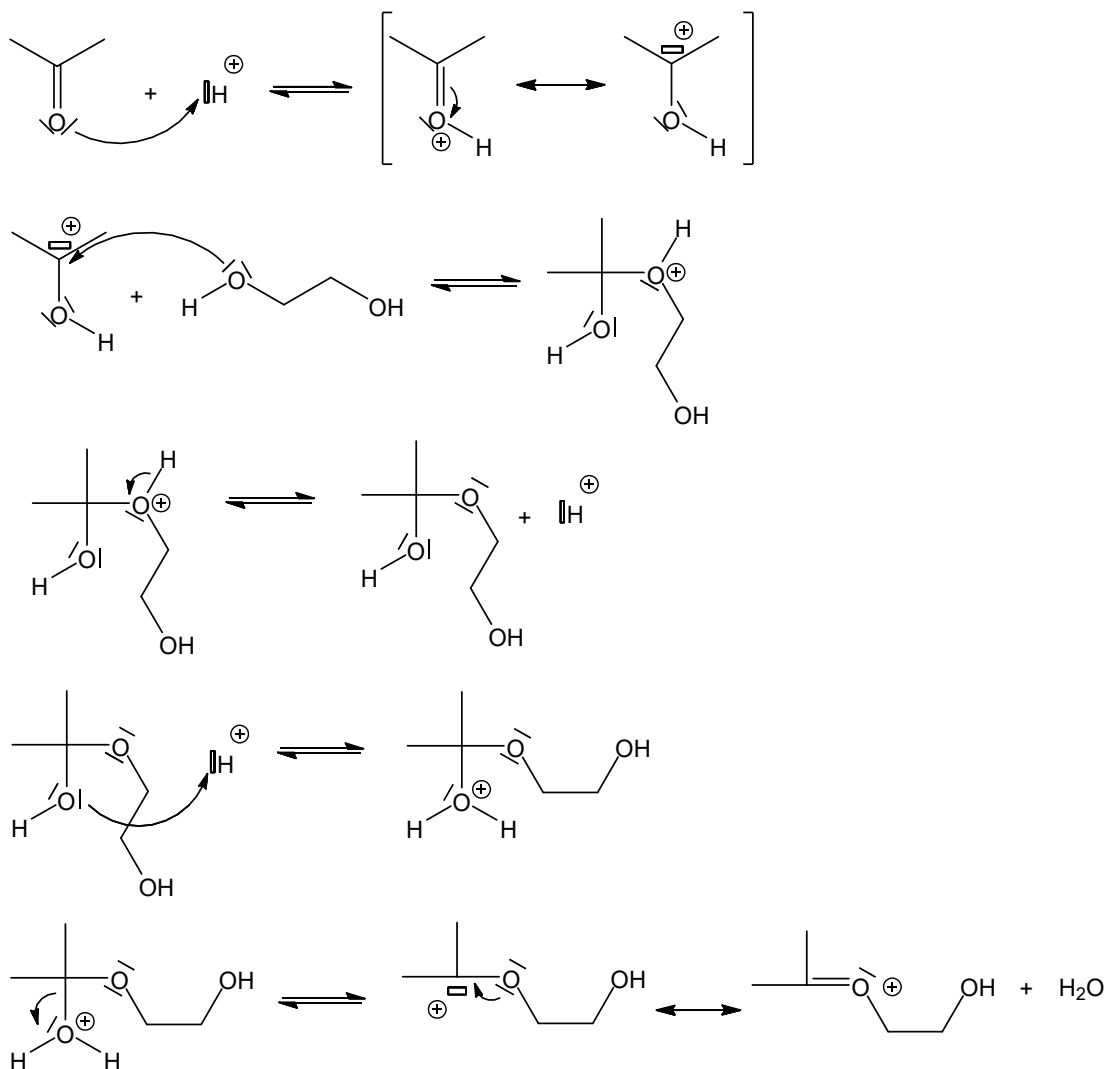
- **chauffer** (reflux du solvant)
- introduire un **catalyseur (APTS)**

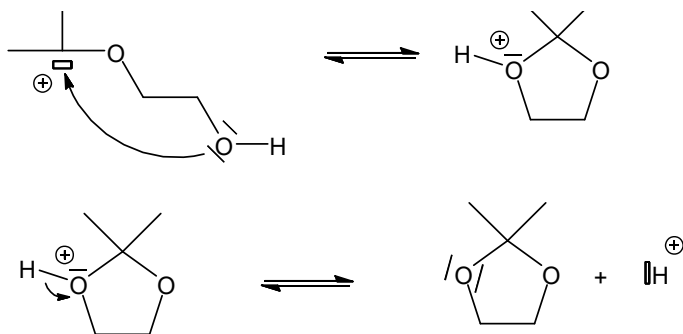
3.

Mécanisme :

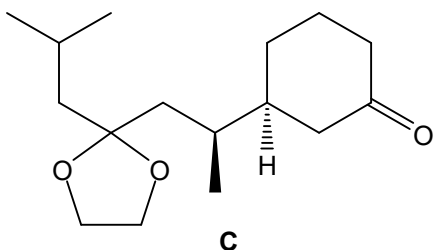
A est remplacé par la propanone.

L'APTS fournit les ions H^+ .





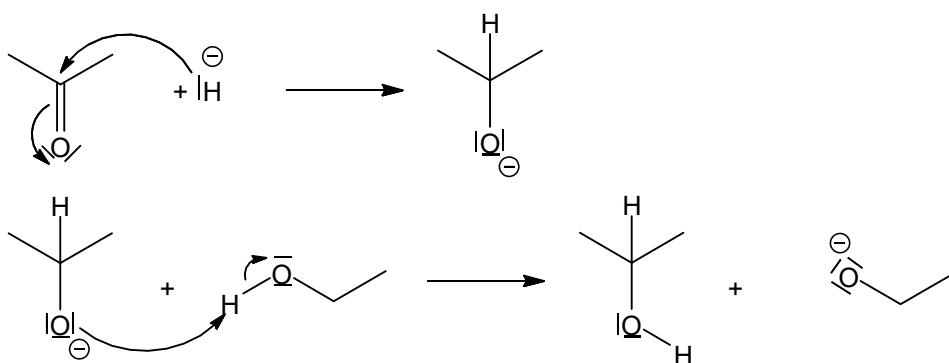
4.
Le passage de **B** (alcool) à **C** (cétone) est une **oxydation**.



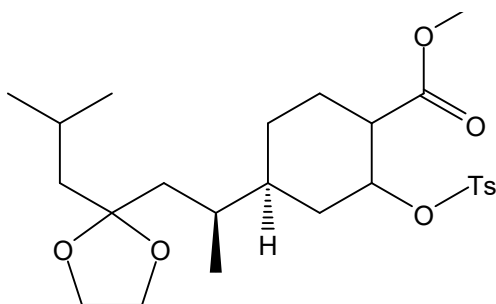
5.
Le passage de **D** (cétone) à **E** (alcool) est une **réduction**.
Il est possible d'utiliser NaBH_4 dans l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$.

6.
Mécanisme :

D est remplacé par la propanone.
 BH_4^- fournit des ions hydruure H^- .



7.
L'intermédiaire est :

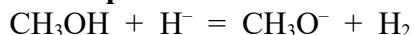


8.

CH_3O^- est l'ion **méthanolate**.

Il peut être formé à partir de méthanol :

- **par réaction acide-base avec les ions hydruure :**

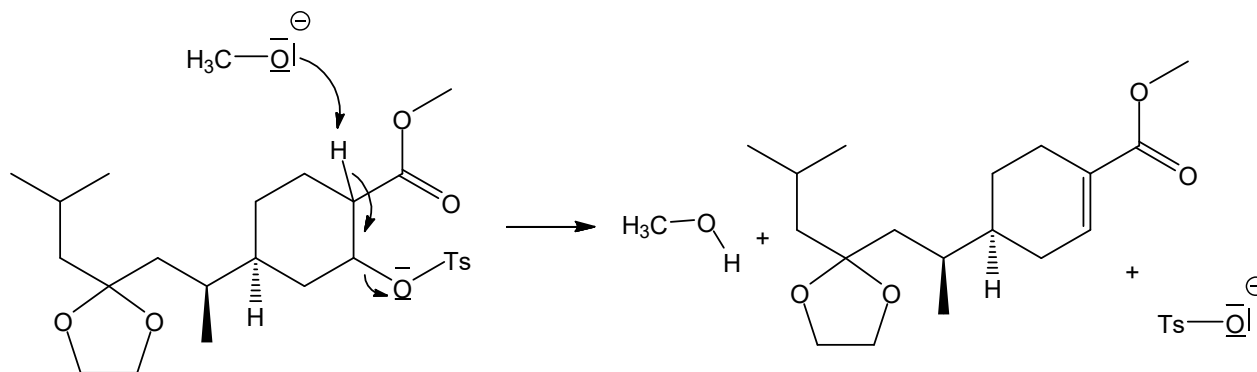


- **par réaction redox avec le sodium métallique :**



9.

La 2^e étape est une élimination. Comme la concentration de la base CH_3O^- intervient dans la loi de vitesse, c'est que le **mécanisme est de type E_2** .

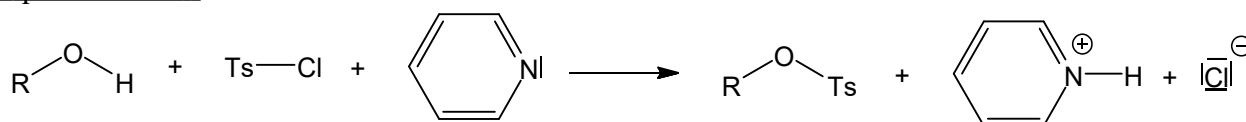


10.

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

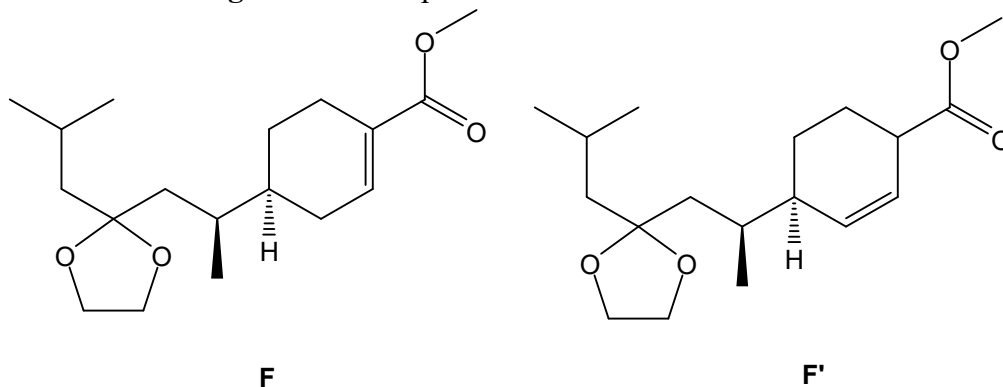
Le pyridine sert à capté H^+ de manière à ne pas former $\text{HCl}_{(g)}$.

Équation-bilan :



11.

L'élimination est **régiosélective** et peut donner **F** et **F'**.



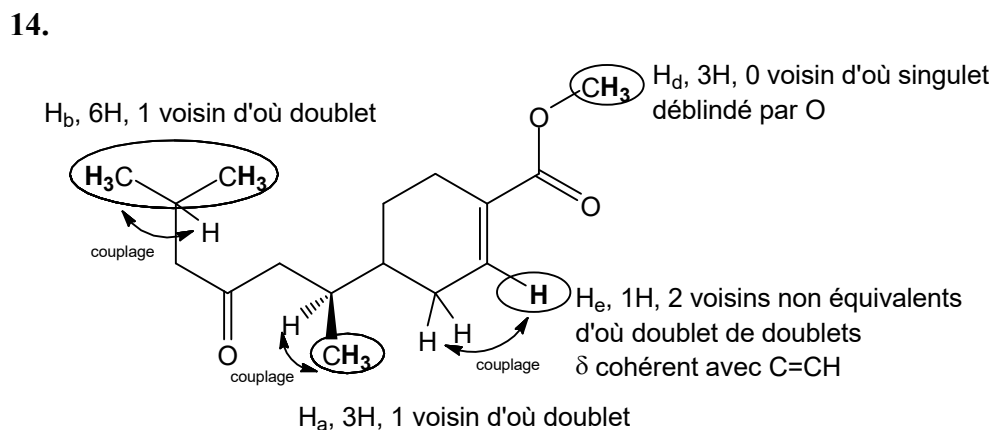
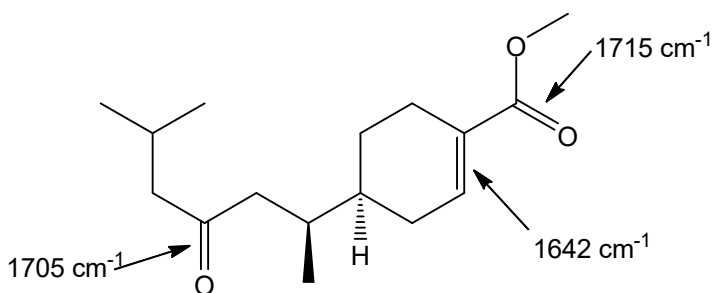
D'après la règle de **Saytzev**, on obtient majoritairement l'alcène le plus stable.

F est le produit majoritaire car la double liaison $\text{C}=\text{C}$ est conjuguée avec la double liaison $\text{C}=\text{O}$ ce qui est stabilisant.

12.
Pour réaliser la rétro-acétalisation, il faut introduire **un excès d'eau** (pour déplacer l'équilibre) **en milieu acide avec H₂SO₄** (catalyse).

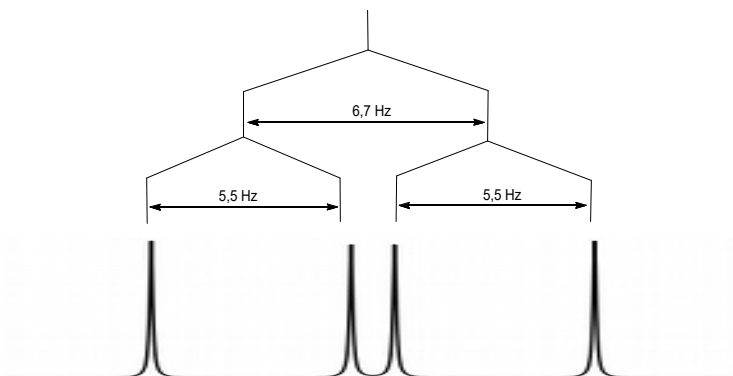
13.
La bande à 1642 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de C=C.
La bande à 1715 cm⁻¹ peut correspondre à la vibration d'élongation C=O (cétone) ou C=O (ester conjugué).
En revanche, la bande à 1705 cm⁻¹ est trop basse pour correspondre à l'ester conjugué.

On a donc :



Il reste 13 H qui sortent dans une plage de déplacements chimiques assez voisins et qui correspondent à H_d.

15.
Allure du signal doublet de doublets :



16.

L'étape **A** → **B** permet de protéger la fonction cétone sous forme d'acétal.

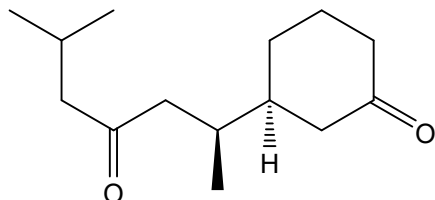
L'étape **F** → **juvabione** permet de déprotéger l'acétal et de retrouver la cétone.

17.

Il est nécessaire de protéger la fonction cétone de la chaîne latérale afin que lors du passage de **C** à **D** la fixation de la chaîne $-\text{COOCH}_3$ se fasse exclusivement sur la fonction cétone du cycle.

18.

Si l'oxydation est réalisée sur **A**, on obtient :



Il n'est pas possible ensuite de protéger sélectivement la fonction cétone de la chaîne latérale par rapport à la fonction cétone du cycle.

La protection doit bien avoir lieu avant l'oxydation.