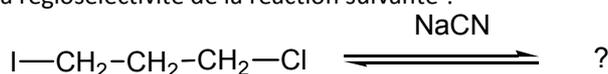
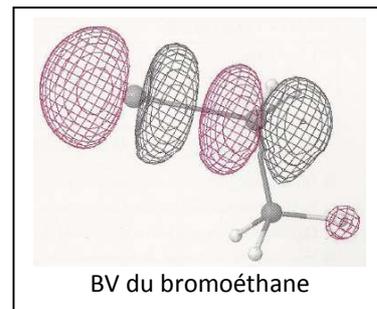




Réactivité en chimie organique (PC) Cinétique (PCSI)

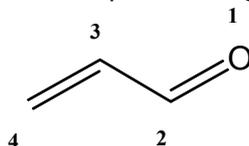
1. Etude de la S_N2

- A partir de la courbe d'isodensité de la BV du bromoéthane, expliquer :
 - L'inversion de Walden observée lors d'une S_N2
 - La compétition possible avec une E_2 et la nécessité d'une conformation particulière lors de la E_2 .
- Lors de la S_N2 , l'ordre de réactivité est : $EtF \ll EtCl \ll EtBr \ll EtI$
 - La réaction peut-elle être sous contrôle de charge ? Comment explique-t-on classiquement cet ordre de réactivité ?
 - Les énergies des BV de EtF, EtCl, EtBr et EtI sont respectivement 3,5 eV, 1,5 eV, 0,8 eV et 0,5 eV. Conclure.
 - Que peut-on prévoir pour la régiosélectivité de la réaction suivante ?



2. Réactivité des α -énones

Un logiciel de calcul a permis de déterminer quelques OM de l'acroléine (ou propène), en occurrence celles obtenues exclusivement par des recouvrements π entre OA, ainsi que les charges portées par les différents atomes.



| | HO | BV | Charge des atomes |
|----------------|----------|----------|-------------------|
| Energie | -10,9 eV | -0,04 eV | |
| O ₁ | -0,58 | 0,43 | -0,53e |
| C ₂ | 0 | -0,58 | 0,33e |
| C ₃ | 0,58 | -0,23 | -0,03e |
| C ₄ | 0,58 | 0,66 | 0,23e |

- Au moyen de formules mésomères, montrer que l'acroléine présente deux sites électrophiles.

L'approche classique est incapable de donner des arguments pour justifier lequel de ces sites est le plus apte à réagir.

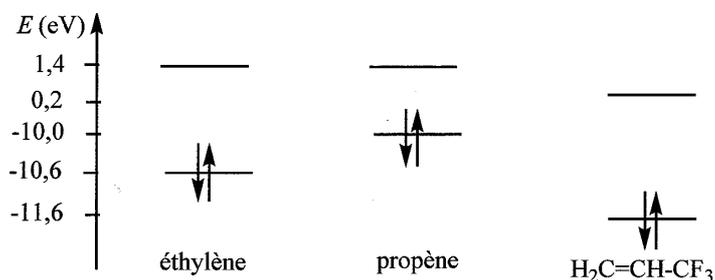
- Sous contrôle orbitalaire, sur quel site de l'acroléine agit préférentiellement un nucléophile ? Traduire cela par un mécanisme avec des flèches courbes.
- Sous contrôle cinétique de charges, la régiosélectivité est-elle identique ? En cas de différence, décrire la nouvelle étape élémentaire par des flèches courbes.
- Les énergies des orbitales frontalières du méthanal sont -10,8 eV pour la HO et +0,79 eV pour la BV. Sous contrôle orbitalaire, un nucléophile réagit-il plus vite avec le méthanal ou avec l'acroléine ?

3. Addition sur un dérivé halogéné

Etudions l'action d'un proton H^+ sur différents alcènes.

1. Quelle est l'orbitale frontière à étudier sur l'alcène ?

Les niveaux d'énergie des OF de l'éthène, du propène et du 3,3,3- trifluoropropène sont les suivants :



2. Quel alcène est le plus réactif vis-à-vis de l'addition électrophile du proton H^+ ?

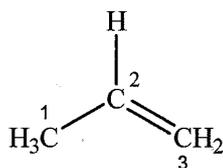
3. Quel est le régioisomère majoritaire pour chaque réaction en s'appuyant sur l'étude des OF des molécules ?

4. Qu'aurait-donné l'approche classique :

- En étudiant les effets électroniques inductifs et mésomères des groupements sur la densité électronique au niveau de la double liaison, quel alcène aurait été identifié comme le plus réactif vis-à-vis de H^+ ?
- Ecrire les carbocations obtenus par action de H^+ sur chaque alcène. Dans chaque cas, indiquer le carbocation le moins instable.
- L'approche classique et l'approche orbitalaire conduisent-elles au même carbocation majoritaire ?

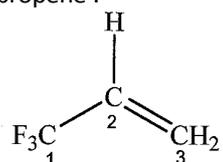
Coefficients des OA $2p_z$ des atomes de carbone dans les OF du propène et du 3,3,3- trifluoropropène :

- Pour le propène :



| | $2p_z(C_1)$ | $2p_z(C_2)$ | $2p_z(C_3)$ |
|----|-------------|-------------|-------------|
| HO | -0,229 | 0,620 | 0,685 |
| BV | -0,063 | -0,683 | 0,695 |

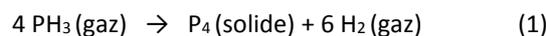
- Pour le 3,3,3-trifluoropropène :



| | $2p_z(C_1)$ | $2p_z(C_2)$ | $2p_z(C_3)$ |
|----|-------------|-------------|-------------|
| HO | -0,011 | 0,723 | 0,670 |
| BV | -0,128 | -0,648 | 0,734 |

4. Cinétique

La décomposition de l'hydruure de phosphore PH_3 (gazeux) en phosphore solide procède selon l'équation de réaction :



La vitesse de la réaction est définie comme $v = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{PH}_3]}{dt}$

En vue d'étudier la cinétique de cette transformation, on introduit au temps $t = 0$, une quantité n_0 connue de PH_3 dans une enceinte initialement vide, de volume et de température constants. On mesure alors la pression totale $P(t)$ en fonction du temps. On notera $P_{\text{PH}_3}(t)$ la pression partielle en PH_3 à l'instant t . Tous les gaz sont supposés parfaits.

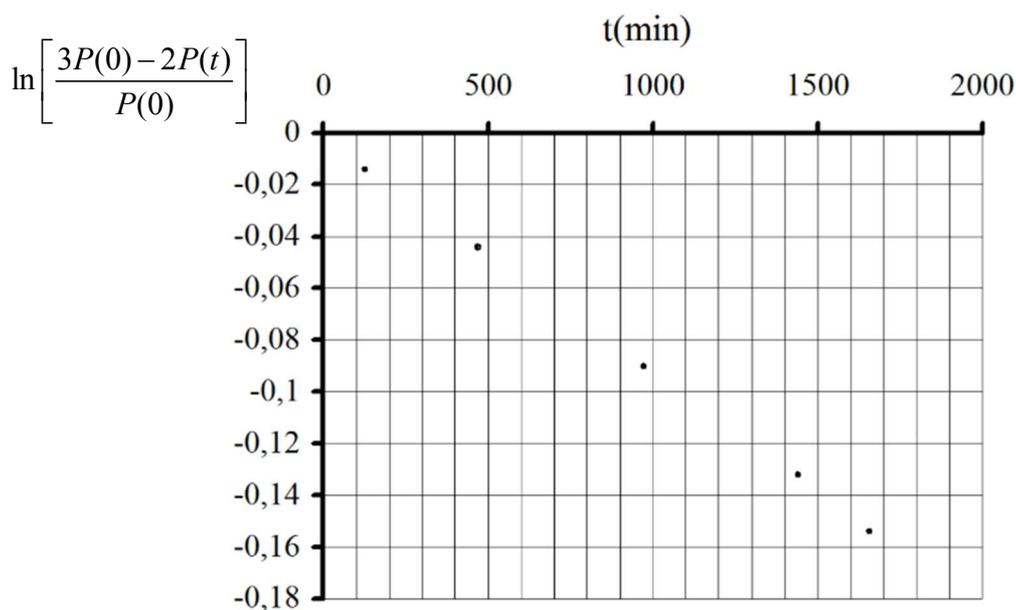
1. Intégrer la loi de vitesse dans l'hypothèse d'un ordre 1.

Le problème est qu'on ne peut pas mesurer $[\text{PH}_3]/[\text{PH}_3]_0$ pour valider l'hypothèse d'ordre. Il faut donc exprimer ce rapport à partir de la pression totale.

2. Montrer qu'à chaque instant : $P_{\text{PH}_3}(t) = 3P(0) - 2P(t)$ où $P(0)$ est la pression totale à l'instant $t = 0$.

3. Etablir l'expression du rapport $[\text{PH}_3]/[\text{PH}_3]_0$ en fonction de $P(0)$ et $P(t)$.

Une série de mesures de $P(t)$ avec $P(0) = 933$ millibars donne les résultats suivants :



5. L'hypothèse d'ordre 1 est-elle validée ? Justifier.

6. Déterminer la constante de vitesse associée à l'équation de réaction (1).

7. Déterminer le temps au bout duquel la quantité initiale de PH_3 se trouve réduite de moitié. On prendra : $\ln 2 = 0,7$.

8. Quelle est alors la pression à l'intérieur de l'enceinte ?

Donnée : Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$