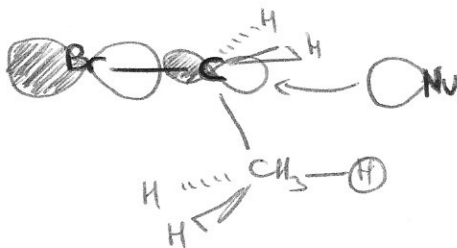


Réactivité en chimie organique (PC)  
Cinétique (PCSI)

1 - ETUDE DE LA S<sub>N</sub>2

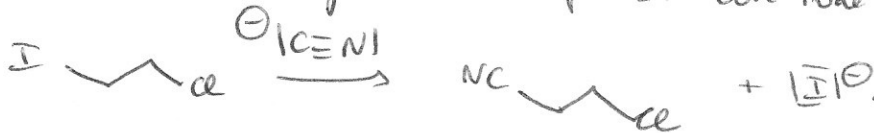
- ① L'inversion de Walden est le résultat de l'approche dorsale du nucléophile. Celle-ci est rendue obligatoire par le critère de recouvrement maximal entre le BV du bromoéthane (= l'électrophile) et la HO du nucléophile.



Une approche NON dorsale conduirait à 1 recouvrement moins important. (et donc, le produit obtenu par une approche non dorsale est moins abondant car formé moins vite).

L'existence d'une contribution non nulle du H en  $\beta$  à la BV montre que le nucléophile peut aussi agir sur ce site  $\rightarrow$  il y a alors  $\beta$ -élimination.

- ② (a) Pas de contrôle de charge : les réactifs ne sont pas assez chargés.  
Explication classique  $\rightarrow$  polarisabilité.  
Plus la liaison est polarisable, plus il est facile de la rompre.
- (b) le meilleur électrophile est celui dont la BV est la plus basse.  
On retrouve l'ordre de réactivité.
- (c) liaison C-I plus facile à rompre  $\rightarrow$  "côté iodé" plus réactif

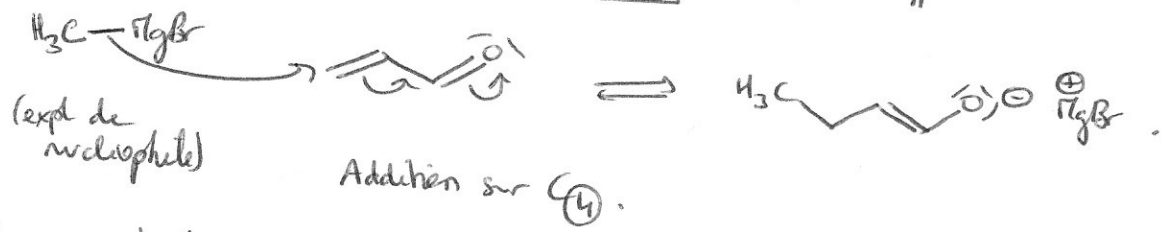


**2- REACTIVITE DES  $\alpha$ -ENONES**



2 sites electrophiles:  $C_2$  et  $C_4$  (porteurs de la charge positive)

② Avec un nucleophile, acroleine pose le site d'electrophile  $\rightarrow$  etude de sa BV.  
 Site le + contributif de la BV =  $C_4$  (+ fort coefficient en valeur absolue)



③ Sous controle de charge, l'electrophile agit par son site le + charge positivement.  
 $= C_2$

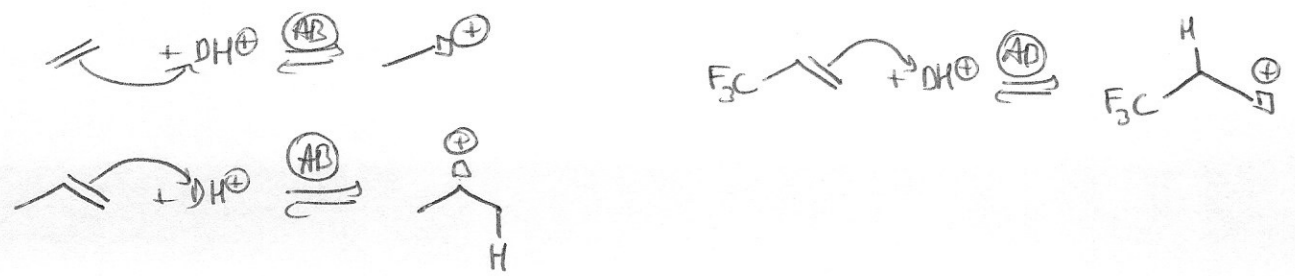


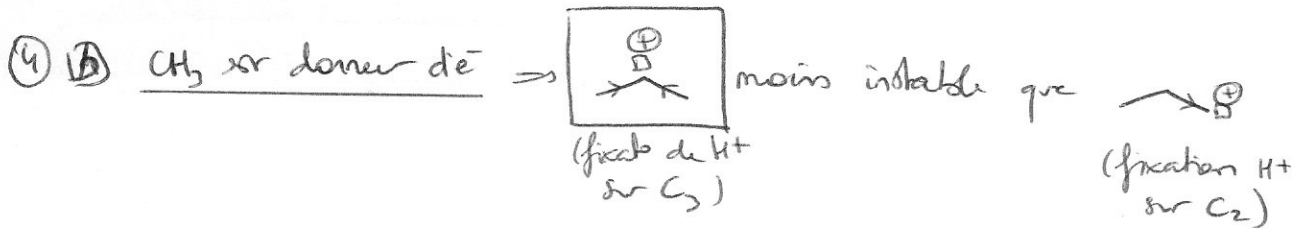
④ Sous controle orbital, le meilleur electrophile a la BV le + basse.  
 $\rightarrow$  Acroleine est plus reactive vis-à-vis d'un nucleophile.

**3- ADDITION SUR DERIVE ETHYLENIQUE.**

①  $H^+$  est ici l'electrophile  $\rightarrow$  etude de la HO de l'alcoole.  
 ② le meilleur nucleophile est celui dont la HO est la plus haute.  
 $\rightarrow$  Propene est le plus reactif vis-à-vis de  $H^+$  sans controle orbital.

③ Ethylene symetrique  $\rightarrow$  pas de regioselectivite.  
 Propene:  $C_3$  est + contributif de la HO.  
 trifluoropropene:  $C_2$  est + contributif de la HO.





Δ CF<sub>3</sub> se extrêmement attracteur d'e<sup>-</sup> (3 atomes de fluor attracteurs car très électro-négatifs)



⑨ Alène pre le rôle de nucléophile face à H<sup>+</sup>.

- + l'alène se riche en e<sup>-</sup> au niveau de la double liaison,
- + il se censé être réactif (nucléophile)

⇒ CF<sub>3</sub> étant attracteur d'e<sup>-</sup> et CH<sub>3</sub> étant donneur, on obtient l'ordre de réactivité:



⑩ Concordance des modèles au niveau de la réactivité et au niveau de la région électrophile.

**4 - CINETIQUE**

① si ordre 1,  $v = k[PH_3]^4 \Rightarrow -\frac{1}{4} \frac{d[PH_3]}{dt} = k[PH_3]$

$\int_{[PH_3]_0}^{[PH_3]} \frac{d[PH_3]}{[PH_3]} = -4k \int_0^t dt \Rightarrow \boxed{\ln \frac{[PH_3]}{[PH_3]_0} = -4kt}$

② Tableau d'avancement:

	4 PH <sub>3</sub> (g) →	P <sub>4</sub> (s) +	6 H <sub>2</sub> (g)	η <sub>gaz</sub>
t=0	n <sub>0</sub>	0	0	n <sub>0</sub>
t>0	n <sub>0</sub> -4ξ	ξ	6ξ	n <sub>0</sub> +2ξ

$P_{tot}(t) = (n_0 + 2\xi) \frac{RT}{V} = P_0 + 2 \frac{\xi RT}{V} \Rightarrow \boxed{\frac{\xi RT}{V} = \frac{P_{tot} - P_0}{2}}$

$P_0 = \frac{n_0 RT}{V}$

$P_{PH_3} = (n_0 - 4\xi) \frac{RT}{V} = P_0 - 4 \frac{\xi RT}{V} = P_0 - \frac{4}{2} (P_{tot} - P_0)$

$\boxed{P_{PH_3} = 3P_0 - 2P_{tot}}$

$$\textcircled{3} \quad \frac{[PH_3]}{[PH_3]_0} = \frac{n_{PH_3}/V}{n_0/V} = \frac{n_{PH_3}}{n_0} = \frac{n_{PH_3} \frac{RT}{V}}{n_0 \frac{RT}{V}} = \frac{P_{PH_3}}{P_0}$$

$\uparrow$  def conc                       $\uparrow$  relat CP.

$$\Rightarrow \boxed{\frac{[PH_3]}{[PH_3]_0} = \frac{P_{PH_3}}{P_0} = \frac{3P_0 - 2P_{tot}}{P_0}}$$

④ Ordre 1 valide à cond<sup>o</sup> que  $\ln\left(\frac{[PH_3]}{[PH_3]_0}\right) = \ln\left(\frac{3P_0 - 2P}{P_0}\right) = f(t)$  soit 1 droite décroissante (perte :  $-4k$ ).

$\Rightarrow$  Tracé graphique concordant.  $\Rightarrow$  ordre 1 valide

⑤ Perte =  $\frac{\Delta y}{\Delta x} = -9,3 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1} \Rightarrow$   $k = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$

⑥ Au bout de  $t = \tau_{1/2}$ ,  $[PH_3] = \frac{[PH_3]_0}{2} \Rightarrow \frac{[PH_3]}{[PH_3]_0} = \frac{1}{2}$  quand  $t = \tau_{1/2}$ .

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -4k \tau_{1/2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{4k} = 7,4 \cdot 10^3 \text{ min} \approx 5 \text{ jours}}$$

⑦ A  $\tau_{1/2}$ ,  $n_{PH_3} = \frac{n_0}{2} \Rightarrow P_{PH_3} = n_{PH_3} \frac{RT}{V} = \frac{1}{2} n_0 \frac{RT}{V} = \frac{P_0}{2}$

$\uparrow$   
 $\Delta$  pression partielle en  $PH_3$

or  $P_{PH_3} = 3P_0 - 2P_{tot} \Rightarrow P_{tot} = \frac{3P_0 - P_{PH_3}}{2}$

$$\Rightarrow \boxed{\text{A } \tau_{1/2}, P_{tot} = \frac{5P_0}{4} = 1,2 \text{ bar}}$$