



## C3 – Modèle d'Eyring

En solution idéale, la constante de vitesse  $k$  d'un acte élémentaire monomoléculaire s'écrit :

$$k_{sol} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta_r G^{\ddagger}}{RT}}$$

$k_B$  constante de BOLTZMANN

$T$  température absolue

$h$  constante de PLANCK

$R$  constante des gaz parfaits

$\Delta_r G^{\ddagger}$  enthalpie libre standard d'activation

$$k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(unité SI : K)

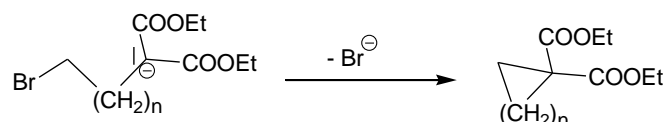
$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(unité SI :  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

## 1. Cyclisation

On étudie les réactions de cyclisation dont l'équation générale est donnée ci-dessous :

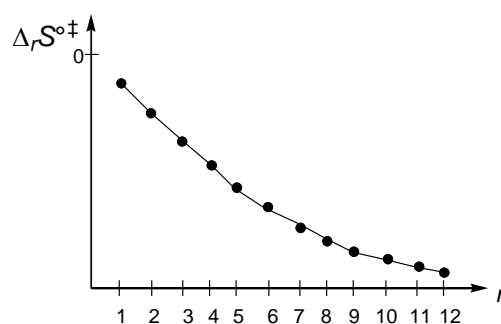
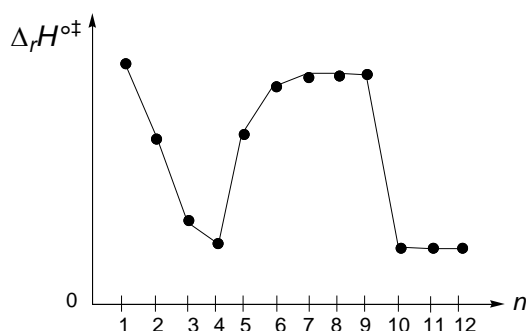


1. Identifier le mécanisme réactionnel le plus probable.
2. Représenter le mécanisme réactionnel et en déduire une représentation du complexe activé.
3. Représenter les produits obtenus dans les cas où  $n = 1$ ,  $n = 2$ ,  $n = 3$  ou  $n = 4$ .
4. Rappeler la raison classiquement évoquée pour justifier la moindre stabilité des cycles formés dans les cas où  $n = 1$  ou  $n = 2$  par rapport à ceux formés dans le cas où  $n = 3$  ou  $n = 4$ .

Les études théoriques conduisent aux courbes données en fin d'exercice pour l'enthalpie standard d'activation et l'entropie standard d'activation.

5. Proposer une méthode expérimentale pour déterminer les valeurs des grandeurs standard d'activation.
6. Proposer une explication à l'allure de la courbe  $\Delta_r H^{\ddagger} = f(n)$ .
7. Analyser le signe de  $\Delta_r S^{\ddagger}$  et l'évolution de sa valeur absolue en fonction de  $n$ .
8. À l'aide des résultats sur  $\Delta_r H^{\ddagger}$  et  $\Delta_r S^{\ddagger}$ , expliquer les résultats expérimentaux concernant les constantes de vitesse relatives mesurées pour les réactions de cyclisation données ci-dessous.

$n$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$k_{rel}$	0,58	833	1,0	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$



## 2. Solvolysse d'un halogénoalcane

Données : Moments dipolaires :  $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$   $\mu(\text{EtOH}) = 1,66 \text{ D}$

On étudie dans l'éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\ell)$  d'une part, dans l'eau  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$  d'autre part, la cinétique de la solvolysse de 2-chloro-2-méthylpropane modélisée par la réaction d'équation :



Dans les deux cas, la loi de vitesse est du 1<sup>er</sup> ordre :  $r = k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$

Solvant	T (K)	293	303	313	323
Eau	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-1}$
Ethanol	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$

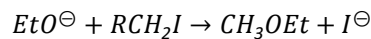
- Proposer un mécanisme probable pour la solvolysse. Le représenter à l'aide de flèches courbes. Identifier l'étape cinétiquement déterminante ?
- Dans chacun des deux cas, déterminer les valeurs des enthalpie et entropie standard d'activation  $\Delta_r H^\ddagger$  et  $\Delta_r S^\ddagger$  de l'étape cinétiquement déterminante.
- Commenter leurs valeurs.

## 3. Effets entropiques dans le modèle d'Eyring

- Pour l'acte élémentaire suivant en phase gaz, proposer une analyse de la valeur d'entropie standard d'activation.



- Faire de même pour les deux actes élémentaires suivants :



- (a)  $\text{R}^- = \text{H}^- \quad \Delta_r S^\ddagger = -40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (b)  $\text{R}^- = (\text{CH}_3)_3\text{C}^- \quad \Delta_r S^\ddagger = -80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 4. Déshydratation d'alcools

La réaction de déshydratation du pentan-2-ol, à 25 °C, en présence d'acide sulfurique concentré, conduit à la formation de trois alcènes : le pent-1-ène (A) (6 %), le (Z)-pent-2-ène (B) (28 %) et le (E)-pent-2-ène (C) (66 %).

- Rappeler le mécanisme de cette réaction. Les résultats sont-ils compatibles avec la règle de Zaitsev ?
- Les tables thermodynamiques donnent les enthalpies libres standard de formation des alcènes à 25 °C :

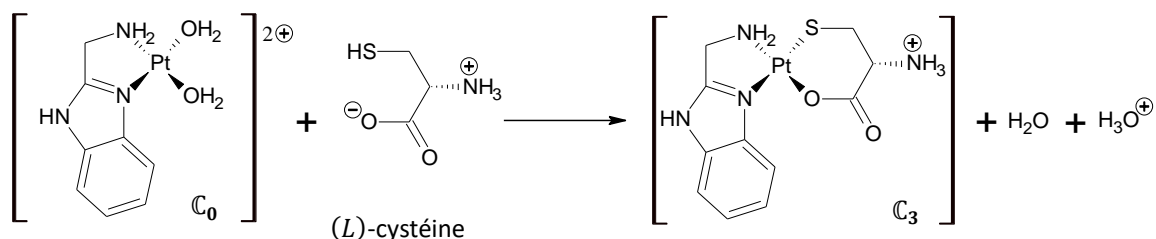
	A	B	C
$\Delta_f G^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	79,1	71,8	69,9

Déterminer les valeurs des enthalpies libres standard d'isomérisation de A en B, de A en C, de B en C. En déduire l'ordre de stabilité au sens thermodynamique des alcènes considérés.

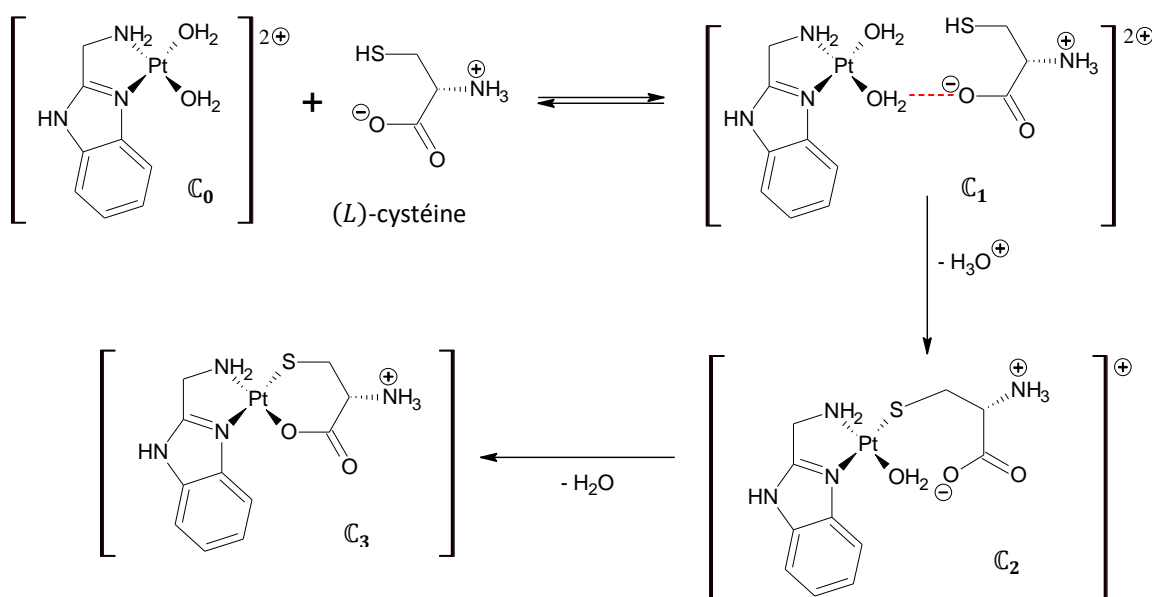
- Si on réalise la déshydratation du pentan-2-ol en présence d'eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$  et d'acide sulfurique  $\text{D}_2\text{SO}_4$ , on n'observe aucune incorporation du deutérium dans produits. En déduire que l'évolution du système n'est pas sous contrôle thermodynamique.
- Dans le mécanisme réactionnel, identifier l'étape cinétiquement limitante. Identifier l'étape qui détermine la distribution des produits.
- En appliquant la relation d'Eyring, déterminer les valeurs des enthalpies libres standard d'activation de l'étape contrôlant la sélectivité dans le cas des formations des produits A, B et C.
- Tracer le diagramme d'enthalpie libre standard du système et conclure sur la sélectivité de la transformation.

## 5. Caractérisation d'un mécanisme réactionnel de catalyse

À partir des documents suivants, analyser la pertinence des deux complexes activés proposés pour le mécanisme réactionnel modélisant, à l'échelle microscopique, la réaction d'équation suivante :



### Document 1 – Mécanisme réactionnel proposé (omettant les étapes de transferts de protons)



### Document 2 – Constantes de vitesse des actes élémentaires $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_2$ et $\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_3$

$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	25	30	35	40	45
$k_{1 \rightarrow 2}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$2,93 \cdot 10^{-3}$	$3,77 \cdot 10^{-3}$	$5,03 \cdot 10^{-3}$	$6,27 \cdot 10^{-3}$	$7,81 \cdot 10^{-3}$
$k_{2 \rightarrow 3}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$2,34 \cdot 10^{-5}$	$2,85 \cdot 10^{-5}$	$3,57 \cdot 10^{-5}$	$4,31 \cdot 10^{-5}$	$5,45 \cdot 10^{-5}$

### Document 3 – Structures proposées pour les complexes activés

