

CHIMIE

Première partie : Etude cinétique de l'addition de diiode sur un alcène

On étudie la cinétique de la réaction d'addition du diiode sur un alcène suivant le schéma général suivant :



Le but de l'étude est de déterminer l'influence de la nature de l'alcène et du solvant sur l'ordre partiel de la réaction par rapport au diiode, sur la constante k de la réaction et sur le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Le principe de la manipulation est le suivant :

- A la date $t = 0$, du diiode I_2 est mis à réagir sur l'un des alcènes étudiés dans un solvant donné.
- A des dates t successives, on effectue des prélèvements du milieu réactionnel que l'on dose par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ afin de déterminer la quantité de diiode n'ayant pas encore réagi.
- L'allure de différentes courbes faisant intervenir des fonctions de $[\text{I}_2]$ et t permet de déterminer l'ordre de la réaction, sa constante de vitesse k et le temps de demi-réaction t_n pour un couple alcène-solvant donné.

I) Etude cinétique de la réaction d'addition de diiode sur un alcène

Le protocole opératoire utilisé pour chaque couple solvant-alcène est le suivant :

(1) Mise en route de la réaction d'addition

A la date $t = 0$, sont mis en présence dans un erlenmeyer de 250 mL, 50 mL d'une solution à $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ d'alcène dans le solvant d'étude et 50 mL de solution à $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ de diiode I_2 dans le solvant d'étude. On laisse la réaction se faire, sous agitation, à la température constante de 25°C .

(2) Dosages réalisés à différentes dates t :

A 25 mL d'une solution aqueuse de iodure de potassium K^+, I^- à $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute $v_0 = 5 \text{ mL}$ de solution prélevée depuis le milieu réactionnel. La date t est relevée au moment où la pipette de 5 mL contenant le prélèvement est à moitié vidée. La solution ainsi préparée est immédiatement titrée par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. A l'équivalence du dosage la coloration jaune de la solution titrée disparaît. Le volume correspondant à l'équivalence du dosage est relevé.

A) Etude théorique de la loi de vitesse suivant que la réaction est d'ordre partiel 1, 2 ou 3 par rapport au diiode I_2 .

I.A.1.a) Donner la définition de la vitesse volumique v de réaction en utilisant les concentrations de chacun des réactifs.

I.A.1.b) Donner l'expression de la vitesse de réaction, sachant que la réaction admet un ordre partiel n par rapport au diiode I_2 et un ordre partiel p par rapport à l'alcène. Que vaut l'ordre global ?

I.A.1.c) Montrer que, dans le milieu réactionnel, l'alcène est introduit en large excès par rapport au diiode. Montrer que l'expression de la vitesse de réaction peut alors se mettre sous une forme simplifiée, faisant apparaître une constante de vitesse apparente, que l'on notera k_{app} . De quelle technique de détermination d'un ordre s'agit-il ici ?

I.A.2.a) Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel $n = 1$ par rapport au diiode, donner l'expression donnant l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps t , en fonction de $[\text{I}_2]_0$, concentration initiale en diiode dans le milieu réactionnel k_{app} et t .

Quelle fonction de la variable $[\text{I}_2]$ faut-il représenter en fonction de t pour obtenir comme représentation graphique une droite si la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à I_2 ?

I.A.2.b) Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel $n = 2$ par rapport au diiode, donner l'expression donnant

l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps t , en fonction de $[I_2]_0$, concentration initiale en diiode dans le milieu réactionnel, k_{app} et t .
Quelle fonction de la variable $[I_2]$ faut-il représenter en fonction de t pour obtenir comme représentation graphique une droite si la réaction est bien d'ordre 2 par rapport à I_2 ?

I.A.2.c) Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel $n = 3$ par rapport au diiode, donner l'expression donnant l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps t , en fonction de $[I_2]_0$, concentration initiale en diiode dans le milieu réactionnel, k_{app} , et t .
Quelle fonction de la variable $[I_2]$ faut-il représenter en fonction de t pour obtenir comme représentation graphique une droite si la réaction est bien d'ordre 3 par rapport à I_2 ?

B) Dosage du diiode restant par le thiosulfate de sodium

Les solvants utilisés ici sont non miscibles à l'eau.

I.B.1.a) La solubilité du diiode I_2 dans l'eau est assez faible, elle est bien plus importante dans les solvants organiques utilisés ici. Comment expliquer la faible solubilité du diiode dans l'eau ? Quelle est la nature précise des interactions existant entre les molécules d'eau et une molécule de diiode dissoute, entre molécules d'eau, entre molécules de diiode ? Dans quelle phase se trouvent la majorité des molécules de diiode lorsqu'on est en présence d'un mélange non miscible solvant organique-eau ?

I.B.1.b) On accroît fortement la solubilité de I_2 dans l'eau en ajoutant de l'iodure de potassium KI en raison de l'existence d'un équilibre de complexation : $I_2 + I^- = I_3^-$ de constante $K_f = 10^{2,9}$

Déduire de ces informations, l'intérêt d'ajouter 25 mL d'une solution d'iodure de potassium au prélèvement avant de réaliser le titrage par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium.

I.B.2) La date t , à laquelle on dose la concentration en diiode restant est-elle précise ? Pourquoi faut-il réaliser le titrage le plus rapidement possible ? Montrer que l'ajout de 25 mL d'une solution d'iodure de potassium à 5 mL de milieu réactionnel permet, en plus de l'intérêt mentionné à la question précédente, d'améliorer la précision sur la date t . Que peut-on proposer d'autre pour améliorer la précision sur cette date t ?

Lors du dosage du diiode restant par le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, les couples mis en jeu sont I_3^- / I^- et $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$.

I.B.3.a) Déterminer le degré d'oxydation du soufre S dans l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

I.B.3.b) Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.

I.B.3.c) Etablir l'expression du potentiel d'oxydoréduction standard du couple I_3^- / I^- à 25°C en fonction du potentiel d'oxydoréduction standard du couple I_2 / I^- et de la constante de formation K_f de l'ion I_3^- . En déduire la valeur numérique du potentiel d'oxydoréduction standard du couple I_3^- / I^- à 25°C.

I.B.3.d) Etablir l'expression de la constante de la réaction de dosage K° en fonction des potentiels d'oxydoréduction standard adéquats. En déduire l'ordre de grandeur de sa valeur numérique. Cette réaction est-elle quantitative ? Commenter.

I.B.3.e) Etablir la relation existant entre la concentration en diiode restant dans le milieu réactionnel à l'instant t et le volume v_{eq} de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

C) Détermination de l'ordre partiel par rapport au diiode de la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane

Le tableau 1 (ci-dessous) indique les volumes équivalents relevés à différentes dates t pour la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane.

Tableau 1: Volumes équivalents relevés lors du titrage du diiode restant à différentes dates t pour la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane

$t(s)$	0	60	120	180	300	600	900	1200	1500	1800	2400
$v_{eq}(mL)$	20	17,5	15,3	13,5	10,3	5,35	2,8	1,4	0,75	0,4	0,1

partiel de la réaction par rapport à l'alcène ?

II.1.c) Tracer le profil réactionnel associé à ce mécanisme.

II.1.d) Donner le nom et la stéréochimie du (ou des) produit(s) obtenu(s) par action du diiode sur le cyclohexène. Le produit obtenu est-il optiquement actif ?

II.1.e) La réaction est-elle stéréosélective, stéréospécifique ? Justifier.

II.1.f) Représenter le(s) produit(s) dans sa(leur) conformation la plus stable. Justifier.

On étudie désormais l'influence du degré de substitution de l'alcène et du solvant sur l'ordre et le temps de demi-réaction.

Le tableau 2 (ci-dessous) regroupe les résultats obtenus pour différents couples alcène-solvant à 25 °C.

Tableau 2 : Résultats cinétiques obtenus à 25°C pour différents couples alcène - solvant

Alcène	solvant	Ordre partiel par rapport à I ₂	Temps de demi-réaction (s)
cyclohexène	1,2-dichloroéthane		
cyclohexène	Acide éthanoïque anhydre	2	525
pent-1-ène	1,2-dichloroéthane	1	2500
pent-1-ène	Acide éthanoïque anhydre	2	4400

II.2.a) Le solvant a-t-il une influence sur l'ordre partiel de la réaction par rapport au diiode ? Que peut-on en déduire quant au mécanisme de la réaction dans ces deux solvants différents ?

II.2.b) Quelle est l'influence du degré de substitution de l'alcène sur la vitesse de réaction ? Proposer une explication permettant d'interpréter les résultats expérimentaux.

Données :

Potentiels rédox standard à 298 K : $E^\circ(I_2(aq)/I^-) = 0,62 \text{ V}$; $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$.

On prendra $RT/F \cdot \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ où F est la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue (T = 298 K).

$\ln 2 \approx 0,69$.

Tableau 3 : Valeurs numériques de quelques fonctions de [I₂] aux différentes dates t

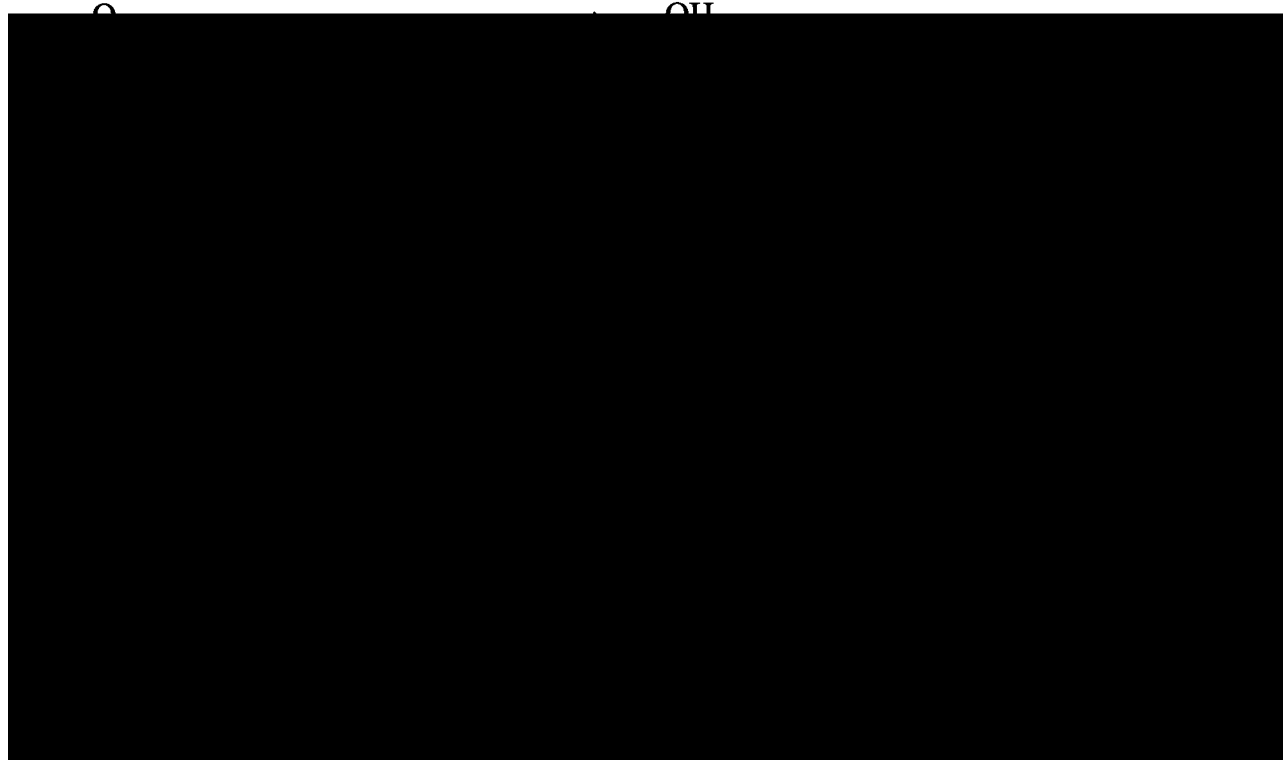
t(s)	0	60	120	180	300	600
$[I_2]^{1/2}$ (mol ^{1/2} .L ^{-1/2})	1,4.10 ⁻¹	1,3.10 ⁻¹	1,2.10 ⁻¹	1,2.10 ⁻¹	1,0.10 ⁻¹	7,3.10 ⁻²
$[I_2]$ (mol.L ⁻¹)	2,0.10 ⁻²	1,8.10 ⁻²	1,5.10 ⁻²	1,4.10 ⁻²	1,0.10 ⁻²	5,4.10 ⁻³
$[I_2]^2$ (mol ² .L ⁻²)	4,0.10 ⁻⁴	3,1.10 ⁻⁴	2,3.10 ⁻⁴	1,8.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻⁴	2,9.10 ⁻⁵
$\frac{1}{[I_2]}$ en mol ⁻¹ .L	5,0.10 ¹	5,7.10 ¹	6,5.10 ¹	7,4.10 ¹	9,7.10 ¹	1,9.10 ¹
$\frac{1}{[I_2]^2}$ en mol ⁻² .L ²	2,5.10 ³	3,3.10 ³	4,3.10 ³	5,5.10 ³	9,4.10 ³	3,5.10 ⁴
$\ln[I_2]$	- 3,91	- 4,05	- 4,18	- 4,31	- 4,58	- 5,23

t(s)	900	1200	1500	1800	2400
$[I_2]^{1/2}$ (mol ^{1/2} .L ^{-1/2})	5,3.10 ⁻²	3,7.10 ⁻²	2,7.10 ⁻²	2,0.10 ⁻²	1,0.10 ⁻²

$[I_2]$ (mol.L ⁻¹)	$2,8.10^{-3}$	$1,4.10^{-3}$	$7,5.10^{-4}$	$4,0.10^{-4}$	$1,0.10^{-4}$
$[I_2]^2$ (mol ² .L ⁻²)	$7,8.10^{-6}$	$2,0.10^{-6}$	$5,6.10^{-7}$	$1,6.10^{-7}$	$1,0.10^{-8}$
$\frac{1}{[I_2]}$ en mol ⁻¹ .L	$3,6.10^2$ $,6.102.10^1$	$7,1.10^2$	$1,3.10^3$	$2,5.10^3$	$1,0.10^4$
$\frac{1}{[I_2]^2}$ en mol ⁻² .L ²	$1,3.10^5$	$5,1.10^5$	$1,8.10^6$	$6,3.10^6$	$1,0.10^8$
Ln[I ₂]	- 5,88	- 6,57	- 7,20	- 7,82	- 9,21

Deuxième partie : Synthèse organique du linalol et du géraniol

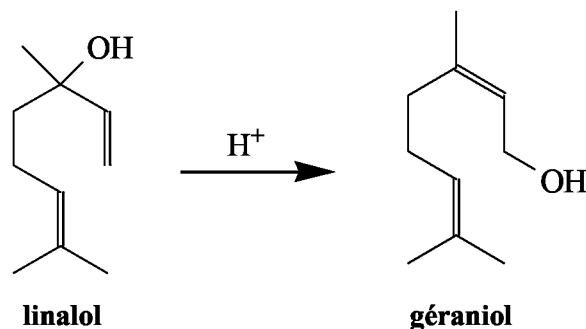
Le **linalol** est un composé utilisé en parfumerie en remplacement de l'huile essentielle de lavande en raison de son odeur voisine. On propose d'étudier ici une synthèse possible de cette molécule, selon la séquence réactionnelle suivante :



- Donner le nom du linalol en nomenclature officielle.
- Donner la formule topologique des produits **C, C', D, D', E, F, G, H, I et J**.
- Ecrire le mécanisme de la réaction $B \rightarrow C + C'$. Justifier l'orientation observée.
 - Qu'aurait-on obtenu comme produits en réalisant cette étape en l'absence de peroxyde ? Quel aurait été le produit majoritairement formé ? Justifier.
- Ecrire le mécanisme de l'étape $C \rightarrow D + D'$. Justifier l'orientation observée.
 - Quel(s) produit(s) aurait-on obtenu(s) en procédant au chauffage de C en milieu basique ?
- Rappeler les conditions opératoires de la préparation d'un organomagnésien (verrerie nécessaire,

précautions nécessaires à l'obtention d'un bon rendement). Faire un schéma du montage expérimental utilisé. Quel est le rôle joué par l'éther diéthylique Et_2O lors des étapes $\text{D} \rightarrow \text{E}$ et $\text{H} \rightarrow \text{I}$?

- 6) Dans l'étape $\text{G} \rightarrow \text{H}$, on a utilisé comme réactif, l'agent chlorurant chlorure de thionyle SOCl_2 qui permet d'obtenir H avec un très bon rendement. Quel autre agent chlorurant aurait-on pu utiliser à la place du chlorure de thionyle pour obtenir H ?
- 7) Ecrire le mécanisme de l'étape $\text{I} \rightarrow \text{J}$. Cette étape est-elle stéréosélective, stéréospécifique ? Le produit obtenu est-il optiquement actif ? Préciser.
- 8) Le **géraniol** est une molécule présente dans l'essence de géranium. On peut synthétiser en une étape le géraniol à partir du linalol en traitant le linalol en milieu acide (H^+).



Proposer un mécanisme permettant d'expliquer l'isomérisation du linalol en géraniol. Indiquer pourquoi cette isomérisation est thermodynamiquement possible alors qu'il est thermodynamiquement impossible de réaliser la transformation inverse avec un rendement acceptable.

- 9)
 - a) Rappeler les réactifs nécessaires pour réaliser une ozonolyse, suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur.
 - b) On admet que la fonction alcool n'est globalement pas modifiée lors d'une ozonolyse suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur.
Montrer, que l'analyse des différents produits obtenus (dont on donnera la formule) lors d'une ozonolyse, suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur, permettrait de distinguer le linalol et le géraniol.

FIN DE L'EPREUVE