

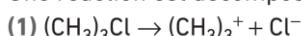
Feuille d'exercices Mécanismes réactionnels

★ 53 Réaction de « substitution »

À l'oral

Exploiter un énoncé

Une réaction est décomposée en deux étapes :



a. Quelle est l'équation de la réaction ? À quelle famille appartient le produit ?

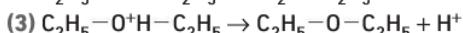
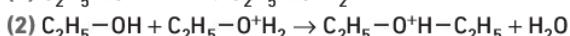
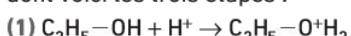
b. Identifier l'intermédiaire réactionnel (carbocation).

★ 54 Formation de l'« éther »

Exploiter un énoncé

L'éther diéthylique est un solvant permettant de dissoudre les résidus de colle sur la peau.

Il a été longtemps utilisé comme anesthésiant en chirurgie, par exemple dans ce masque chirurgical d'anesthésie à l'éther mis au point par Louis Ombrédane en 1907. Il est synthétisé à partir de l'éthanol en milieu acide selon la réaction dont voici les trois étapes :



a. Identifier les catalyseur(s) et intermédiaire(s) réactionnel(s) puis écrire l'équation de cette réaction.

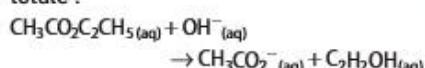
b. Construire le schéma de Lewis du produit (éther diéthylique) et identifier les sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons de cette molécule.

c. Écrire l'acte élémentaire (1) en utilisant les schémas de Lewis des espèces et tracer la flèche courbe qui traduit l'attaque.

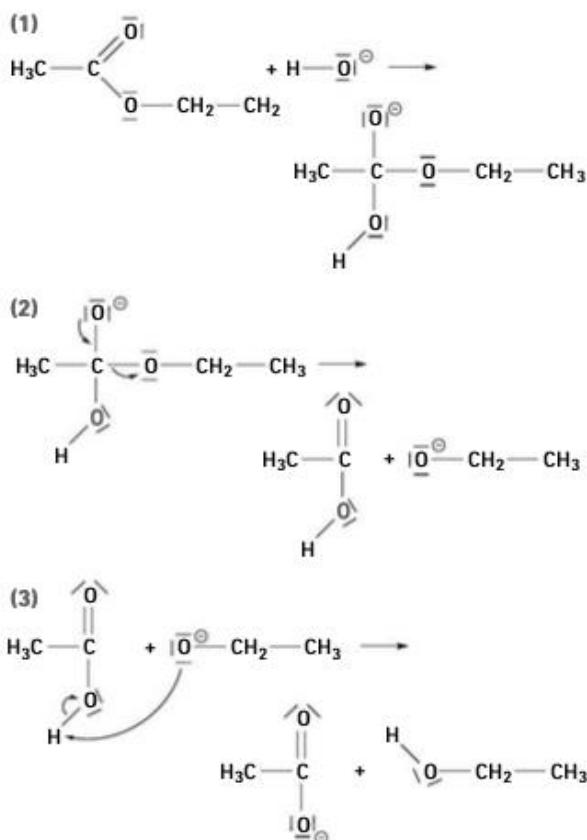
★ 56 Hydrolyse basique d'un ester

Exploiter un énoncé • Utiliser un modèle

L'éthanoate d'éthyle $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ est un ester qui apparaît dans les grains de raisins grélés. On étudie la cinétique de son hydrolyse basique selon la réaction totale :



La réaction suit le mécanisme suivant :



a. Identifier le ou les intermédiaires réactionnels.

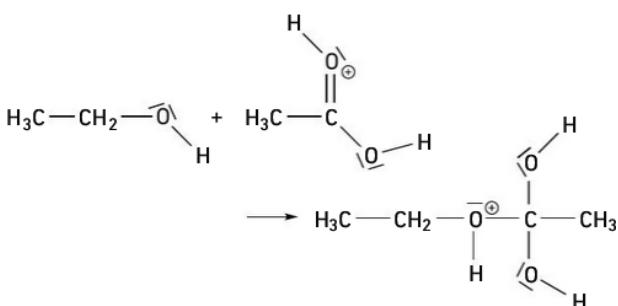
b. Recopier le schéma et tracer les flèches courbes dans l'étape 1.

c. Expliquer pourquoi la vitesse volumique de disparition de l'ester diminue quand sa concentration dans le mélange réactionnel diminue.

★ 55 Mécanisme réactionnel

Exploiter un énoncé

Voici une des étapes du mécanisme de la réaction d'estérification entre l'éthanol et l'acide méthanoïque.



a. Identifier le site donneur de doublet d'électrons dans la molécule d'éthanol.

b. Identifier les deux sites accepteurs de doublet d'électrons de l'intermédiaire réactionnel $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$.

c. Recopier et tracer les deux flèches courbes sur le mécanisme réactionnel.

★ 57 Chloramines

Exploiter un énoncé

Dans les piscines, l'ion hypochlorite présent dans l'eau de Javel réagit avec les composés organiques aminés apportés par les nageurs pour former des chloramines à l'odeur désagréable. La réaction modèle est celle avec l'ammoniac : $\text{NH}_3_{(\text{aq})} + \text{ClO}_{(\text{aq})}^- \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$

■ Identifier dans la réaction de formation ci-dessus, les sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons des réactifs et dessiner une flèche courbe d'attaque.

Correction des exercices Mécanisme réactionnel

53 a. En sommant et en éliminant les termes qui apparaissent des deux côtés de la flèche, on obtient : $(\text{CH}_3)_3\text{Cl} + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{OH} + \text{Cl}^-$

Le produit $(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ est un alcool.

b. Le composé $(\text{CH}_3)_3^+$ est créé à l'étape 1 et détruit à l'étape 2 : c'est un intermédiaire réactionnel (c'est un carbocation).

54 a. Un catalyseur est présent en début et en fin de réaction, c'est le cas de H^+ qui réagit à l'étape 1 et est régénéré à l'étape 3.

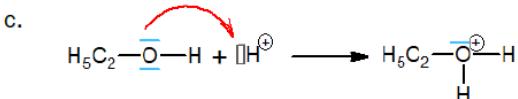
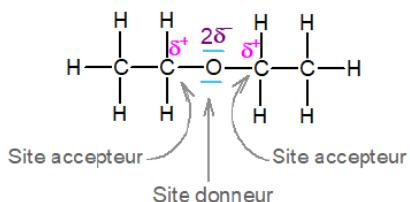
Un intermédiaire réactionnel est créé à une étape et détruit à une étape suivante : c'est le cas de $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}^+\text{H}$ et de $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}^+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$.

En sommant et en éliminant les termes qui apparaissent des deux côtés de la flèche, on obtient : $2 \text{C}_2\text{H}_5-\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

b. La différence des électronégativités est :

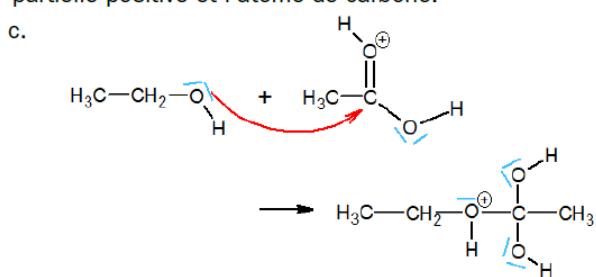
$$\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{C}} = 3,4 - 2,6 = 0,8 > 0,4$$

donc l'atome d'oxygène porte une charge partielle négative et les deux atomes de carbone qui l'entourent, des charges partielles positives.



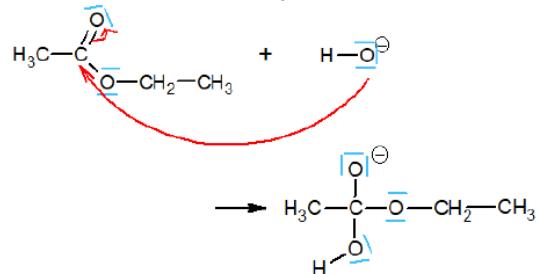
55 a. C'est l'atome d'oxygène portant une charge partielle négative, ou un de ses doublets non liants.

b. C'est l'atome d'oxygène portant une charge partielle positive et l'atome de carbone.



56 a. Un intermédiaire réactionnel est créé à une étape et détruit à une étape suivante : c'est le cas du produit de l'étape 1 qui est aussi le réactif de l'étape 2 et des deux produits de l'étape 2 qui sont aussi les deux réactifs de l'étape 3.

b.



c. Quand la concentration de l'ester diminue, les rencontres avec les ions hydroxydes sont plus rares dans une durée donnée, donc le nombre de « chocs efficaces » diminue, et la vitesse volumique de disparition de l'ester diminue.

57 Au sein de la molécule d'ammoniac, la différence d'électronégativité vaut $\chi_{\text{N}} - \chi_{\text{H}} = 3,0 - 2,2 = 0,8 > 0,4$ donc l'atome d'azote porte une charge partielle négative : c'est un site donneur de doublet d'électrons. Et les atomes d'hydrogène portent des charges partielles positives : ce sont des sites accepteurs de doublet d'électrons.

Dans l'ion ClO^- , la charge électrique est portée par l'atome d'oxygène : c'est donc un site donneur de doublet d'électrons. La différence d'électronégativité entre les deux atomes vaut $\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{Cl}} = 3,4 - 3,2 = 0,2$. Cette valeur est inférieure à 0,4, on peut toutefois considérer, exceptionnellement, que la liaison est faiblement polarisée et que l'atome de chlore porte une charge partielle positive, c'est donc un site accepteur de doublet d'électrons.

On en déduit le schéma suivant :

