Problème VII :

Réactivité d'halogénures d'alkyle et réactifs apparentés

Le 2-bromo-2-méthylpropane, en solution dans l'acide éthanoïque, subit la réaction d'équation globale:

$$(CH_3)_3C\text{-}Br + H_3C\text{-}COOH \longrightarrow (CH_3)_3C\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 + HBr$$

La réaction est lente. Si des ions éthanoates sont ajoutés au milieu réactionnel, la vitesse de réaction n'est pratiquement pas modifiée : $v = k\,[(CH_3)_3C\text{-}Br]$. Si de l'eau est ajoutée au milieu réactionnel, la vitesse de formation de l'ester est sensiblement augmentée, mais elle reste du premier ordre par rapport au 2-bromo-2-méthylpropane.

1- Définir le type de réaction réalisée.

2- Proposer un mécanisme réactionnel en accord avec ces faits expérimentaux.

3- Justifier l'influence de l'addition d'eau au milieu réactionnel.

4- Pour les 2 réactions suivantes, les résultats des mesures de constantes de vitesse relatives k_{rel} (mesures rapportées à la valeur la plus faible de la série) sont portés dans les tableaux correspondants :

$$(C_2H_5)_2S^{\oplus}\text{-}C(CH_3)_3 + Br^- \longrightarrow (C_2H_5)_2S + (CH_3)_3C\text{-}Br \quad (1)$$

Solvant	2-méthyl-propan-2-ol	propan-2-ol	éthanol	méthanol	eau
polarité (ε_r)	12,2	18,3	24,2	32,6	78,5
k_{rel}	80	65	46	35	1

$$(CH_3)_3S^{\oplus} + OH^- \longrightarrow (CH_3)_2S + CH_3OH \quad (2)$$

mélange eau (ε_r = 78,5) / éthanol (ε_r = 24,2).

% eau	0	20	40	60	100
k_{rel}	19600	480	40	15	1

a- Indiquer la répartition des charges dans l'état initial et dans l'état de transition pour chacune des réaction (1) et (2). Déterminer la répartition de la charge au cours de l'étape cinétique déterminante pour ces 2 réactions.

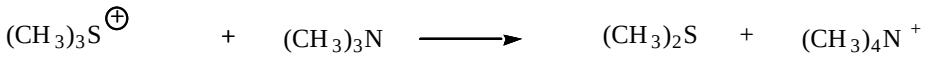
© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 7 pages.

b- Proposer à partir des tableaux une règle qualitative permettant de prévoir la variation de la constante de vitesse d'une réaction de substitution nucléophile aliphatique en fonction de la polarité du solvant.

c- En utilisant la règle établie précédemment, prévoir l'effet d'une augmentation de la polarité du solvant sur la réaction suivante :



5- L'étude cinétique de la réaction de l'hydroxyde de sodium sur le 2-bromopropane en solution dans un mélange éthanol 80% - eau 20% conduit à l'équation cinétique suivante :

$$-\frac{d[R-X]}{dt} = 5 \cdot 10^{-5} [OH^-] \cdot [R\text{-}X] + 0{,}25 \cdot 10^{-5} \cdot [R\text{-}X]$$

Donner une interprétation de ce résultat. Que se passe-t-il lorsque la concentration en ions hydroxyde passe de 10^{-3} à 1 mol.L^{-1} ?

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 7 pages.