Problème I-8 : Nitration du naphtalène

Le passage du naphtalène **A** au nitronaphtalène **B** suppose, entre autres réactions, une nitration d'un des noyaux aromatiques. Le composé aromatique à nitrer sera désigné par ArH. Le mécanisme de la réaction de nitration est le suivant :

$$HNO_3 + H_2SO_4 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} H_2NO_3^+ + HSO_4^- \quad (1)$$

$$H_2NO_3^+ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} H_2O + NO_2^+ \quad (2)$$

$$NO_2^+ + ArH \xrightarrow{k_3} ArHNO_2^+ \quad (3)$$

$$ArHNO_2^+ \xrightarrow{k_4} ArNO_2 + H^+ \quad (4)$$

I- Etude des structures de Lewis du dioxyde d'azote et de ses ions

1- Rappeler succinctement le principe et les règles de la théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion). Quelles sont les principales géométries observées ?

2- Donner la structure de Lewis de l'intermédiaire NO_2^+. Proposer un mécanisme pour sa formation.

3- Donner également la structure de Lewis des espèces suivantes :

$$NO_2,\ NO_2^-\ \text{et}\ NO_3^-$$

Plusieurs formes mésomères peuvent apparaître. Ne représenter que les plus probables.

4- Prévoir la géométrie de NO_2 et de ses ions ainsi que celle de NO_3^-.

5- Peut-on attendre un angle identique pour les espèces NO_2 et NO_2^- ? Les comparer. Que dire du moment dipolaire de NO_2. Justifier votre réponse.

6- Expliquer l'évolution de l'angle XNO dans le tableau suivant :

Composé	FNO	ClNO	BrNO
Angle XNO	110°	113°	117°

© 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 11 pages.

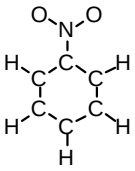
7- A quelle classe de réactifs appartient NO_2 ? Quelle(s) est (sont) la (es) structure(s) de Lewis possible(s) du produit formé ?

II- Etude du benzène et de ses dérivés

1- Le benzène a pour formule brute C_6H_6. Rappeler les structures de Kékulé (formes mésomères) du benzène C_6H_6, molécule cyclique hexagonale.

2- Sachant que les distances interatomiques C-C dans les molécules d'éthane (C_2H_6), d'éthène ou éthylène (C_2H_4) et d'éthyne ou d'acétylène valent respectivement 154 pm, 134 pm et 120 pm, dans quel domaine de longueurs doivent se trouver celles du benzène ? Seront-elles toutes identiques ?

3- Considérons le nitrobenzène dont le squelette est le suivant :



Ce schéma ainsi que les suivants précise comment sont miés les atomes mais ne préjuge en rien de la géométrie de la molécule.

a- Préciser la ou les structures de Lewis les plus probables du nitrobenzène ne faisant pas apparaître de charges formelles sur les atomes de carbone et telles qu'il n'y ait de liaisons qu'entre atomes adjacents.

b- Déterminer la géométrie et la direction du moment dipolaire du nitrobenzène.

4- Considérons maintenant les structures de Lewis mésomères moins probables faisant intervenir une seule charge formelle sur les atomes de carbone et toujours pas de liaisons entre atomes non adjacents.

a- Quelle est le signe possible de la charge formelle portée par le carbone ?

b- En ne faisant intervenir que 4 charges formelles situées sur les atomes d'oxygène, d'azote et l'un des atomes de carbone, proposer une structure de Lewis d'une forme mésomère moins probable pour le nitrobenzène.

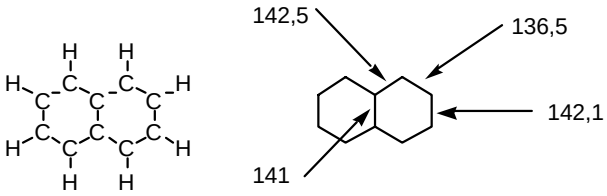
c- Les 6 atomes de carbone sont-ils équivalents ?

5- Considérons maintenant le naphtalène $C_{10}H_8$ de squelette :

 © 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 11 pages.



a- Déterminer les 3 formes mésomères les plus probables du naphtalène ne faisant pas intervenir de charge formelle et pas de liaison entre atomes non-adjacents.

b- A l'aide des données fournies à la question 2, interpréter les différences entre les longueurs de liaisons C-C (en pm) observées expérimentalement et indiquées ci-dessus.

c- Ces seules quatre longueurs C-C permettent-elles et pourquoi de décrire entièrement le squelette carboné du naphtalène ?

III- Etude cinétique

1- Rappeler la signification de l'AEQS. En donner succinctement une démonstration simple.

2- Qu'est-ce qu'un mécanisme réactionnel ? Quels sont les différents types de mécanismes réactionnels rencontrés ?

3- A quelles espèces chimiques peut s'appliquer l'AEQS dans un mécanisme réactionnel ? Donner des exemples de ces espèces.

4- La réaction (1) est rapide (sens direct et inverse) et correspond à un quasi-équilibre. Est-il possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire à $H_2NO_3^+$? La réponse doit être justifiée.

5- La vitesse de disparition, en réacteur fermé, du dérivé ArH est définie par $v = -\frac{d[ArH]}{dt}$. En admettant qu'il soit possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'intermédiaire NO_2^+, exprimer cette vitesse v en fonction des concentrations des produits stables et des constantes de vitesse.

6- Comment se simplifie cette loi dans le cas d'un dérivé aromatique très réactif ?

Données :

- Electronégativités dans l'échelle de Pauling des atomes H, C, N et O sont respectivement : 2,2 ; 2,6 ; 3,0 et 3,4.

 © 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 11 pages.

Correction :

I- Etude des structures de Lewis du dioxyde d'azote et de ses ions

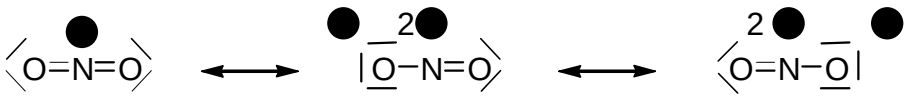
1- Dans la théorie VSEPR, on considère qu'autour d'un atome central, la géométrie de la molécule est telle que les répulsions entre les doublets d'électrons, liants ou non-liants, sont minimales. Les principales géométries observées sont :

- linéaire pour des structures pour des structures de type AX ou AX_2 ;
- trigonale plane pour des structures de type AX_3 ;
- tétraédrique pour des structures de type AX_4 ;
- pyramidale à base trigonale pour des structures de type AX_5 ;
- octaédrique pour des structures de type AX_6.

2- L'azote a 5 électrons de valence, l'oxygène 6 soit au total 17 électrons de valence – 1 en raison de la charge portée par l'ion. On a donc 16 électrons de valence à répartir dans 8 doublets de telle sorte à :

- vérifier la règle de l'octet pour chacun des atomes ;
- écrire un maximum de liaisons chimiques ;
- faire apparaître un minimum de charges ;
- faire apparaître des charges en accord avec l'électronégativité.

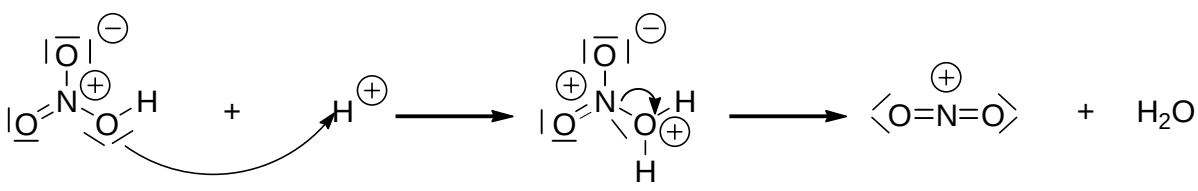
L'azote étant moins électronégatif que l'oxygène, il doit porter la charge positive. La structure de Lewis de l'intermédiaire NO_2^+ la plus probable est :



forme mésomère la plus probable

formes mésomères moins probables

Un mécanisme pour sa formation est le suivant :



 © 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 11 pages.