Chimie organique relativiste

Bac S 2013 Asie (ancien programme) · Exercice 2 **7,5 points** **Durée conseillée 1 h 10**

1.1 Préciser les polarités de la liaison C–Cl du 2-chloro-2-méthylpropane et des liaisons O–H de l'eau.

Données utiles $\chi(\mathrm{H}) = 2{,}20$; $\chi(\mathrm{C}) = 2{,}55$; $\chi(\mathrm{Cl}) = 3{,}16$; $\chi(\mathrm{O}) = 3{,}44$

Dans une liaison covalente, l'atome le plus électronégatif attire vers lui le doublet liant : il porte une charge partielle δ^-, l'autre atome une charge partielle δ^+.

$\chi(\mathrm{Cl}) > \chi(\mathrm{C})$: la liaison C–Cl est polarisée, $\mathrm{C}^{\delta+}$–$\mathrm{Cl}^{\delta-}$.

$\chi(\mathrm{O}) > \chi(\mathrm{H})$: chaque liaison O–H est polarisée, $\mathrm{O}^{\delta-}$–$\mathrm{H}^{\delta+}$.

$\mathrm{C}^{\delta+}$–$\mathrm{Cl}^{\delta-}$ et $\mathrm{O}^{\delta-}$–$\mathrm{H}^{\delta+}$

PIÈGE
Donner les charges partielles sans comparer les électronégativités : la question demande d'utiliser les données, la justification compte.

1.2 À l'aide des formules de Lewis, identifier les sites donneurs et accepteurs d'électrons pouvant être mis en jeu dans cette réaction.

Site donneur : l'atome d'oxygène de l'eau, qui porte deux doublets non liants et une charge partielle δ^-.

Site accepteur : l'atome de carbone lié au chlore dans le 2-chloro-2-méthylpropane, qui porte une charge partielle δ^+ (Q1.1).

Donneur : O de l'eau ; accepteur : C lié à Cl.

COMPRENDRE
Un site donneur est riche en électrons (doublet non liant, liaison multiple, charge négative) ; un site accepteur est appauvri en électrons (charge positive, entière ou partielle). Une flèche courbe part toujours du donneur vers l'accepteur.

1.3 Attribuer à chacune des molécules P1 et P2 le type de réaction (substitution ou élimination) qui la produit, en justifiant.

P1, de formule $(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{C{-}OH}$: l'atome de chlore du réactif a été remplacé par un groupe hydroxyle –OH, le squelette carboné est inchangé. C'est une **substitution**.

P2, de formule $\mathrm{H_2C{=}C(CH_3)_2}$: le réactif a perdu l'atome de chlore et un atome d'hydrogène porté par un carbone voisin, sans rien recevoir à la place ; une double liaison C=C s'est formée. C'est une **élimination**.

P1 : substitution ; P2 : élimination.

MÉTHODE
Substitution : un atome ou un groupe en remplace un autre. Élimination : deux atomes ou groupes portés par des carbones voisins partent, une liaison multiple apparaît. Addition : c'est l'inverse, une liaison multiple disparaît.

1.4 À partir du spectre IR (document 1), indiquer la présence ou l'absence de chaque groupe caractéristique du tableau.

Données utiles O–H (alcool avec liaisons H) : 3200 – 3400 $\mathrm{cm^{-1}}$; C–H (C lié à une double liaison) : 3000 – 3100 $\mathrm{cm^{-1}}$; C–H (C à quatre liaisons simples) : 2810 – 3000 $\mathrm{cm^{-1}}$; C=C : 1620 – 1680 $\mathrm{cm^{-1}}$

- O–H : bande large et intense centrée vers 3350 $\mathrm{cm^{-1}}$: groupe **présent**.
- C–H d'un carbone lié à une double liaison : aucune bande entre 3000 et 3100 $\mathrm{cm^{-1}}$: **absent**.
- C–H d'un carbone à quatre liaisons simples : bande fine et très intense juste en dessous de 3000 $\mathrm{cm^{-1}}$: **présent**.
- C=C : pas de bande notable entre 1620 et 1680 $\mathrm{cm^{-1}}$: **absent**.

O–H présent, C–H tétragonal présent ; C–H d'alcène et C=C absents : le spectre est celui d'un alcool sans double liaison, donc de P1.

PIÈGE
L'axe des nombres d'onde est orienté vers la gauche et l'ordonnée est une transmittance : une absorption est un creux dirigé vers le bas, pas un pic.

1.5 Identifier le produit de la réaction, P1 ou P2, à partir du spectre de RMN du proton (document 2).

Données utiles $C{=}CH_2$: 4,5 à 6 ppm ; C–O–H : 0,7 à 5,5 ppm ; $CH_3{-}C{=}C$: 1,6 ppm ; $CH_3{-}C{-}O$: 1,15 à 1,3 ppm

Le spectre présente deux signaux, tous deux des singulets : l'un à $\delta \approx 1{,}2$ ppm, l'autre à $\delta \approx 2{,}9$ ppm. La courbe d'intégration monte d'environ 1 unité pour le signal à 2,9 ppm et d'environ 9 unités pour celui à 1,2 ppm : les nombres de protons sont dans le rapport 1 pour 9.

P1, $(CH_3)_3C{-}OH$: 9 protons équivalents des trois groupes CH_3, sans proton sur le carbone voisin, donc un singulet attendu entre 1,15 et 1,3 ppm ; 1 proton du groupe O–H, un singulet entre 0,7 et 5,5 ppm. Tout concorde.

P2 donnerait un signal entre 4,5 et 6 ppm ($=CH_2$) et un signal à 1,6 ppm, dans le rapport 2 pour 6 : ce n'est pas le spectre observé.

Le produit formé est P1, le 2-méthylpropan-2-ol, en accord avec le spectre IR (Q1.4).

COMPRENDRE
La spectroscopie de RMN ne figure plus au programme actuel de la spécialité de terminale ; la spectroscopie infrarouge, elle, y est toujours.

MÉTHODE
Trois informations à exploiter dans l'ordre : nombre de signaux (groupes de protons équivalents), hauteur des sauts de la courbe d'intégration (nombre de protons), multiplicité (n voisins donnent n + 1 pics).

1.6 À partir des réponses aux questions 1.3 et 1.5, donner la nature de la réaction étudiée.

Le produit obtenu est P1 (Q1.5), or P1 résulte du remplacement de Cl par OH (Q1.3).

La réaction étudiée est une substitution.

1.7 Justifier qualitativement que cette réaction puisse être suivie par conductimétrie.

Équation de la réaction :
$(CH_3)_3C{-}Cl + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3C{-}OH + H^+ + Cl^-$

Les réactifs sont des molécules, non chargées ; la réaction forme des ions H^+ et Cl^-. La concentration en ions augmente donc avec l'avancement, et la conductivité de la solution aussi.

La réaction produit des ions : la conductivité augmente au cours du temps, sa mesure permet de suivre l'avancement.

COMPRENDRE
L'équation doit respecter la conservation de la charge : l'ion Cl^- indiqué par le sujet est nécessairement accompagné d'un ion positif, ici H^+ (présent dans l'eau sous la forme H_3O^+).

2.1 En comparant les expériences A1, A2 et A3, indiquer l'influence de la température sur la vitesse de la réaction.

Données utiles A1 : 25 °C ; A2 : 30 °C ; A3 : 40 °C ; même mélange (30 g d'eau, 20 g d'acétone, 1,0 mL de réactif)

Les trois expériences ne diffèrent que par la température, et la quantité initiale de réactif est la même.

À $t = 1200$ s, la courbe A3 (40 °C) est presque horizontale : la réaction est pratiquement terminée. Aux mêmes dates, les courbes A2 (30 °C) et A1 (25 °C) croissent encore régulièrement : ces réactions sont loin d'être achevées, A1 étant la moins avancée.

Plus la température est élevée, plus la réaction est rapide : la température est un facteur cinétique.

PIÈGE
Comparer directement les valeurs de σ pour comparer les avancements est fragile : la constante K dépend de la température. L'argument sûr est l'allure des courbes, palier atteint ou non.

2.2 En comparant A3 et B, indiquer l'influence de la proportion eau / acétone sur la vitesse de la réaction. Justifier.

Données utiles A3 : 30 g d'eau, 20 g d'acétone ; B : 25 g d'eau, 25 g d'acétone ; 40 °C dans les deux cas

Les expériences A3 et B sont menées à la même température ; seule la composition du mélange change, B contenant proportionnellement moins d'eau.

À $t = 1200$ s, la courbe A3 a pratiquement atteint son palier, alors que la courbe B (document 4) augmente encore nettement : la réaction B n'est pas terminée.

La réaction est d'autant plus rapide que la proportion d'eau dans le mélange eau / acétone est grande.

COMPRENDRE
L'eau est à la fois solvant et réactif. On ne change qu'un seul paramètre à la fois : c'est pourquoi B se compare à A3, de même température, et non à A1 ou A2.

2.3 Définir le temps de demi-réaction.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

PIÈGE
Ce n'est pas la moitié de la durée totale de la réaction, et ce n'est pas non plus l'instant où x vaut la moitié de x_{max} si la transformation n'est pas totale.

2.4 Donner la valeur du temps de demi-réaction dans le cas de l'expérience A3.

Données utiles document 3, courbe A3 : palier à $\sigma_f \approx 9{,}1\ \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$

Comme $\sigma(t) = K\,x(t)$ avec K constante pour une expérience donnée, σ est proportionnelle à x : $\sigma(t_{1/2}) = \dfrac{\sigma_f}{2}$.

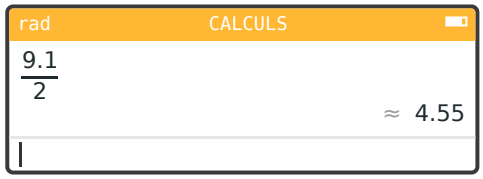
La courbe A3 se stabilise à $\sigma_f \approx 9{,}1\ \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, donc $\sigma(t_{1/2}) \approx \dfrac{9{,}1}{2} \approx 4{,}6\ \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

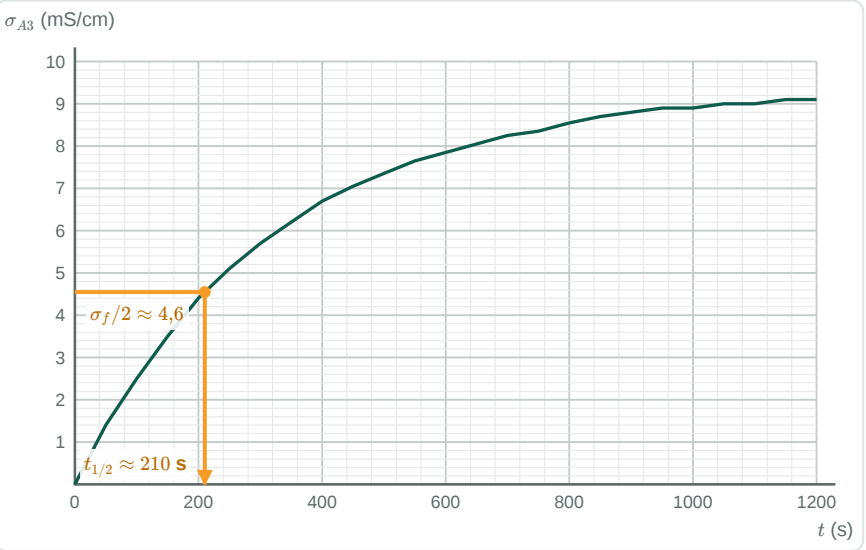
On trace l'horizontale d'ordonnée 4,6 jusqu'à la courbe A3, puis la verticale jusqu'à l'axe des temps.

$t_{1/2} \approx 2{,}1 \times 10^2$ s pour l'expérience A3 (lecture graphique, à quelques dizaines de secondes près).

MÉTHODE
Repérer la valeur finale (palier), la diviser par deux, lire l'abscisse correspondante sur la courbe, en laissant les traits de construction apparents sur l'annexe rendue avec la copie.

À LA CALCULATRICE





2.4 · Document 3, courbe A3 : lecture graphique de $t_{1/2}$

3.1 Définir la notion de temps propre.

Le temps propre (ou durée propre) est la durée séparant deux événements, mesurée dans le référentiel où ces deux événements se produisent au même endroit ; une seule horloge, immobile dans ce référentiel, suffit à la mesurer.

COMPRENDRE
La relativité restreinte (durée propre, dilatation des durées) ne figure plus au programme actuel de la spécialité de terminale. Cette partie se traite avec les connaissances de l'ancien programme de terminale S.

3.2 Indiquer les deux référentiels étudiés ici.

Le référentiel lié à la navette (où l'horloge H est fixe) et le référentiel terrestre, dans lequel les balises munies des horloges H_1 et H_2 sont fixes.

COMPRENDRE
Les deux référentiels sont supposés galiléens et en translation rectiligne uniforme l'un par rapport à l'autre, à la vitesse $v = 0{,}80\,c$.

3.3 Donner les noms de Δt_m et Δt_p dans la relation $\Delta t_m = \gamma\,\Delta t_p$.

Δt_p est la durée propre ; Δt_m est la durée mesurée (ou durée impropre).

3.4 Dans quels référentiels sont déterminées respectivement Δt_m et Δt_p ?

Les deux événements sont l'émission du premier signal (début de la réaction) et l'émission du second signal (temps de demi-réaction atteint). Ils ont lieu au même endroit dans la navette, mais en deux points différents de l'espace pour un observateur terrestre (en face de la balise 1, puis en face de la balise 2).

Δt_p est déterminée dans le référentiel de la navette ; Δt_m dans le référentiel terrestre (celui des balises).

3.5 Quel est le nombre suffisant d'horloges qu'il faut utiliser pour mesurer la durée Δt_p ?

Dans la navette, les deux événements se produisent au même endroit.

Une seule horloge suffit : l'horloge H, fixe dans la navette.

COMPRENDRE
Dans le référentiel terrestre, il faut au contraire deux horloges synchronisées, H_1 et H_2, car les deux événements n'y ont pas lieu au même endroit.

3.6 Sachant que $\dfrac{1}{\gamma^2} = 1 - \dfrac{v^2}{c^2}$, calculer γ, puis la durée inconnue.

Données utiles $v = 0{,}80\,c$; $\Delta t_p = 1000$ s (temps de demi-réaction mesuré dans la navette)

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}} = \frac{1}{\sqrt{1 - 0{,}80^2}} = 1{,}7$$

La durée connue est la durée propre, $\Delta t_p = 1000$ s ; la durée inconnue est celle mesurée depuis la Terre :

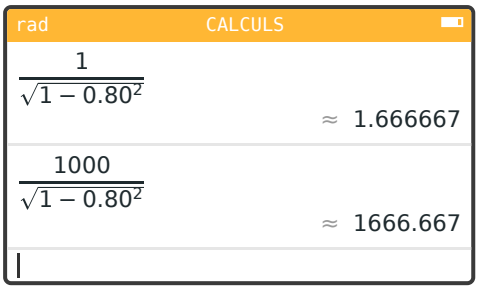
$$\Delta t_m = \gamma\,\Delta t_p = \frac{1000}{\sqrt{1 - 0{,}80^2}} = 1{,}7 \times 10^3 \text{ s}$$

$\gamma = 1{,}7$ et $\Delta t_m = 1{,}7 \times 10^3$ s

PIÈGE
Oublier le carré ou la racine : γ est toujours supérieur ou égal à 1. Un résultat inférieur à 1 signale une erreur de calcul.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la vitesse $0{,}80\,c$. Le rapport v/c vaut 0,80 : la valeur de c est inutile. Pour Δt_m, on garde la valeur non arrondie de γ dans la calculatrice.

À LA CALCULATRICE



3.7 Comparer Δt_m et Δt_p. Commenter.

Données utiles $\Delta t_m = 1{,}7 \times 10^3$ s (Q3.6) ; $\Delta t_p = 1000$ s

$\Delta t_m > \Delta t_p$: pour l'observateur terrestre, le temps de demi-réaction vaut environ 1700 s, contre 1000 s pour les élèves dans la navette.

La durée mesurée dans le référentiel où la navette est en mouvement est plus longue que la durée propre : c'est la dilatation des durées. L'effet est important ici parce que la vitesse de la navette est proche de celle de la lumière.

$\Delta t_m = 1{,}7\,\Delta t_p$: la durée mesurée depuis la Terre est dilatée par rapport à la durée propre.

COMPRENDRE
La réaction n'est pas ralentie pour les élèves : dans la navette, elle se déroule normalement. C'est la durée entre deux événements qui dépend du référentiel dans lequel on la mesure.

3.8 Citer une expérience réaliste qui permet d'observer ce phénomène.

Les muons créés dans la haute atmosphère se déplacent à une vitesse proche de c. Leur durée de vie mesurée dans le référentiel terrestre est bien plus grande que leur durée de vie propre, ce qui explique qu'on en détecte un grand nombre au niveau du sol.

La détection au sol des muons atmosphériques met en évidence la dilatation des durées.

COMPRENDRE
Autre exemple : des horloges atomiques embarquées dans un avion ou un satellite (GPS) se décalent de façon mesurable par rapport à des horloges identiques restées au sol.