

### Énoncé

Halogénéation sur les hydrocarbures insaturés.

### Analyse stratégique de l'énoncé

Il s'agit ici d'une question de cours nécessitant une vue globale du cours de chimie organique.

Il faut commencer par analyser les différents termes utilisés dans l'énoncé :

- Une halogénéation correspond à l'introduction d'un atome d'halogène sur le substrat. Ici, le substrat est, d'après l'énoncé, un hydrocarbure insaturé.
- Un hydrocarbure est un composé ne comportant que des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène. Il est insaturé s'il possède une insaturation (c'est-à-dire une double ou une triple liaison). Vous avez rencontré ce type de composés dans deux chapitres : « la liaison C=C » (cours de première année) et « les hydrocarbures aromatiques » (cours de deuxième année).

Un cycle correspond également à une insaturation, mais les cycloalcanes ne subiront pas d'halogénéation dans le cadre du programme.

Il existe deux types d'halogénéation à votre programme :

- L'halogénéation des alcènes (cours de première année).
- L'halogénéation des dérivés aromatiques (cours de deuxième année).

↪ On pourra donc proposer un plan classique en deux parties en faisant appel aux cours de première et deuxième années.

### Corrigé

#### Introduction

L'halogénéation est une voie de synthèse qui permet d'introduire une fonction qui sera ensuite facilement modifiable (transformation en organomagnésien, transformation en alcool,...).

L'halogénéation des alcènes a été vue au cours de l'étude de la réactivité de la double liaison C=C (en particulier la bromation). On introduit alors deux atomes d'halogène avec perte de l'insaturation.

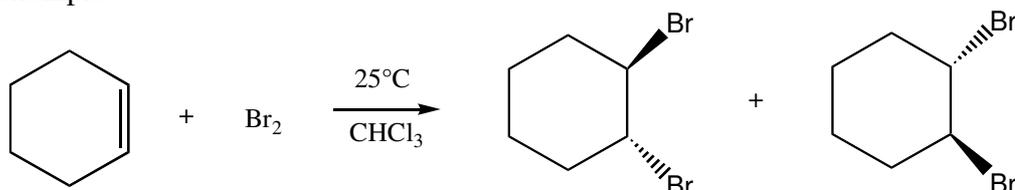
Dans une deuxième partie, nous étudierons l'halogénéation des dérivés aromatiques qui conduit à des halogénobenzènes.

## I - Halogénéation des alcènes

### 1) Bilan

Les alcènes peuvent réagir avec des dihalogènes comme le dibrome ou le dichlore (le difluor n'est pas utilisé car trop réactif, et le diiode n'est pas assez réactif) dans des solvants tels que le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) ou le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), pour conduire à un dihalogénoalcane.

Par exemple :

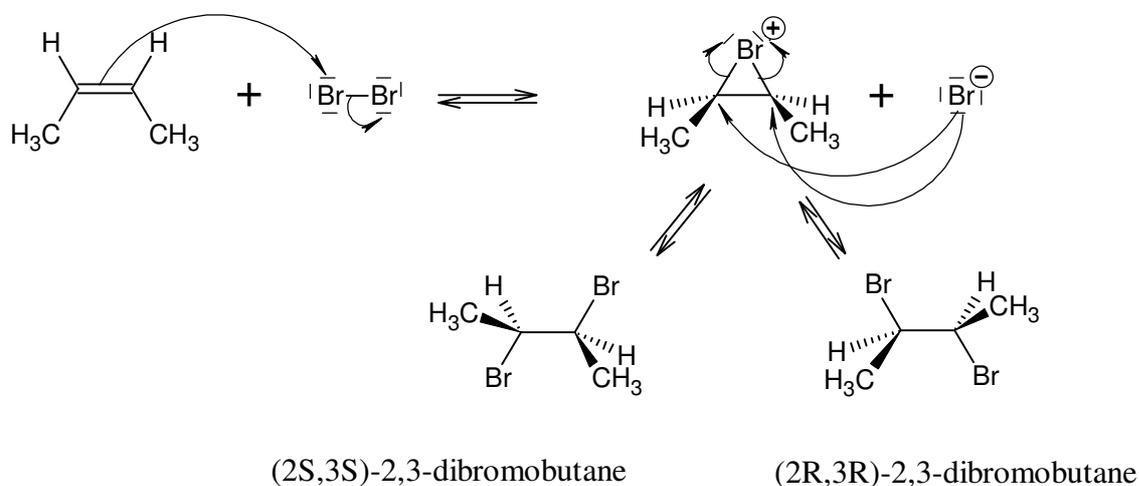


On obtient en général un mélange racémique.

### 2) Mécanisme

Il s'agit d'un mécanisme faisant intervenir un ion ponté : il y a dans un premier temps formation d'un pont sur la double liaison initialement plane. Ce pont peut se faire par-dessus ou par-dessous le plan de la  $\text{C}=\text{C}$ . Puis, il y a attaque de  $\text{Br}^-$  en anti du pont.

La réaction est **stéréospécifique anti** : l'attaque de  $\text{Br}^-$  se fait en anti du pont.



Les deux attaques sont équiprobables, ce qui conduit à deux stéréoisomères dans des proportions équivalentes.

Les deux stéréoisomères sont énantiomères. On obtient donc un mélange racémique. La solution ne possède pas d'activité optique.

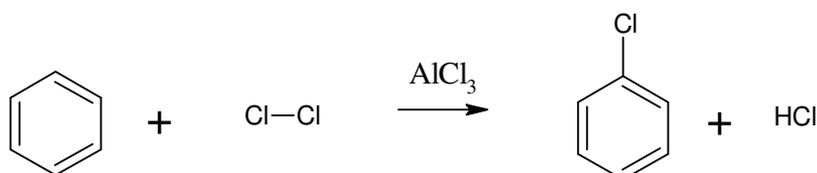
Si l'alcène n'est pas symétrique, les attaques sur les deux atomes de carbone ne sont pas équivalentes. On obtient alors une certaine régiosélectivité, mais son interprétation n'est pas au programme.

Si l'alcène porte un carbone asymétrique, on forme deux diastéréoisomères en proportions différentes. On n'obtient donc pas un mélange racémique.

## II - Halogénéation des composés aromatiques

### 1) Bilan

Les dérivés aromatiques (en particulier les dérivés du benzène) subissent, en présence d'un catalyseur (acide de Lewis), des substitutions électrophiles aromatiques de la part des dihalogènes. Par exemple, avec le dichlore, on réalise une chloration :



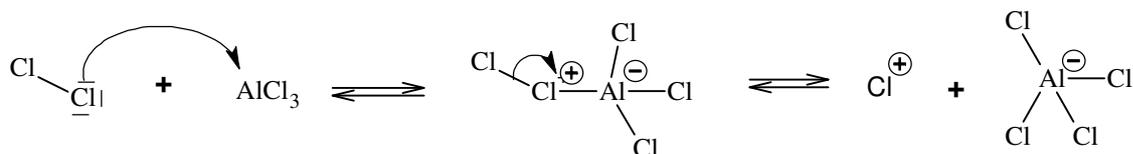
$\text{AlCl}_3$  joue ici le rôle de catalyseur.

### 2) Mécanisme

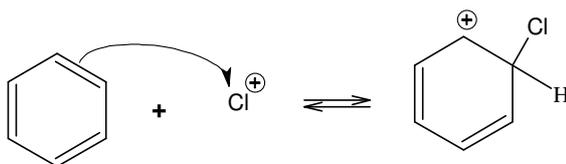
Le catalyseur permet de former l'électrophile  $\text{Cl}^+$  (ou  $\text{X}^+$  de manière générale) (sous forme libre ou partiellement lié à  $\text{AlCl}_4^-$ ). Il est régénéré en fin de réaction.

Le mécanisme se déroule en trois étapes :

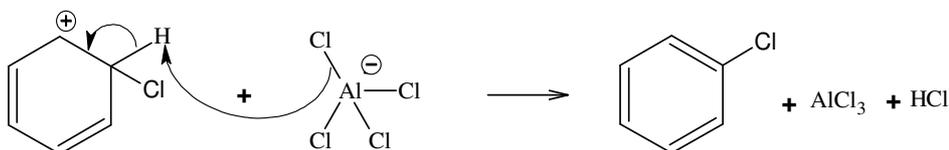
- Formation de l'électrophile :



- Formation du complexe  $\sigma$  :



- Retour à l'aromaticité :



Attention à bien écrire l'étape de régénération du catalyseur.

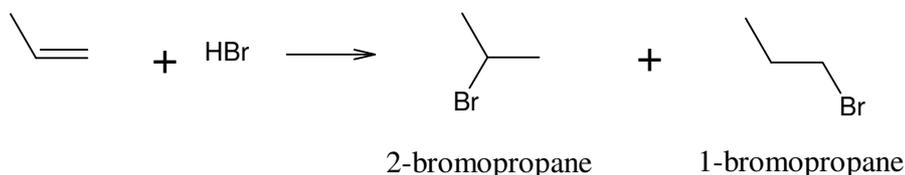
#### Rapport du jury 2011

On rappelle que les bilans des actes élémentaires doivent être toujours équilibrés et que toutes les étapes sont importantes, en particulier la régénération du catalyseur en fin de réaction.

## Conclusion

On peut également parler de l'hydrohalogénéation des alcènes qui conduit à des dérivés halogénés qui pourront ensuite être fonctionnalisés. Cette hydrohalogénéation peut se faire soit par voie ionique, soit par voie radicalaire.

Par exemple :



Le 2-bromopropane sera majoritaire si la réaction est menée dans un solvant polaire en absence de radicaux, alors que le 1-bromopropane sera majoritaire en présence d'un amorceur radicalaire tel qu'un peroxyde ou un hydroperoxyde.

## Techniques à mémoriser

♡ Il faut se souvenir qu'il est impératif de faire un plan pour présenter la question de cours. Ce plan doit apparaître au tableau.

Rapport du jury 2008

L'examineur attend un plan lors de l'exposé de la question de cours.

♡ Il faut se souvenir qu'il faut commencer par analyser les différents termes utilisés dans l'énoncé.

Rapport du jury 2011

Nous souhaitons rappeler aux futurs candidats les conseils de base suivants :

1- A la lecture du sujet, il est nécessaire de prendre un temps de réflexion pour ne pas oublier un point important ou pour s'assurer d'avoir cerné totalement le sujet.

2- Il est recommandé de commencer par s'interroger sur la signification et la définition des notions figurant dans le libellé.

♡ Il faut se souvenir qu'il faut donner le mécanisme des réactions étudiées dans la question de cours s'il est au programme.

Rapport du jury 2009

En chimie organique, certains exposés sont très courts et ne proposent aucun mécanisme détaillé.

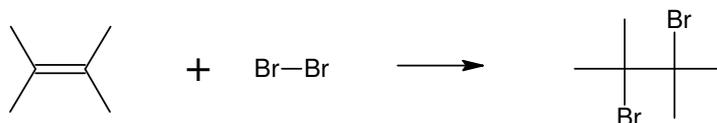
♡ Il faut se souvenir qu'il faut représenter les molécules dans l'espace pour pouvoir discuter de la stéréochimie de la réaction.

Rapport du jury 2007

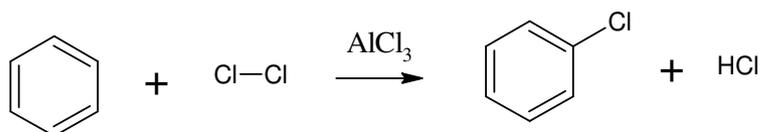
Il faut [...] travailler obligatoirement en représentation spatiale pour des réactions stéréospécifiques...

## Formulaire

- Halogénéation des alcènes :



- Chloration du benzène :



**Enoncé**

On considère le mélange binaire NiO-MgO.

1) Construire le diagramme de phase du binaire MgO-NiO à l'aide du tableau suivant. On note  $x_{2,s}$  la fraction molaire de MgO dans la phase solide et  $x_{2,\ell}$  la fraction molaire de MgO dans la phase liquide.  $T_{\text{eq}}$  représente la température d'équilibre de la phase étudiée en degrés Celsius.

$x_{2,s}$	$T_{\text{eq}} \text{ solide}$	$x_{2,\ell}$	$T_{\text{eq}} \text{ liquide}$
0	1960	0	1960
0,1	2025	0,1	2100
0,2	2090	0,2	2220
0,3	2160	0,3	2325
0,4	2230	0,4	2415
0,5	2310	0,5	2500
0,6	2400	0,6	2565
0,7	2485	0,7	2630
0,8	2575	0,8	2690
0,9	2675	0,9	2745
1	2800	1	2800

- 2) De l'allure du diagramme obtenu, que peut-on déduire de la miscibilité des deux solides ? Si l'on accepte que ces deux solides ont un caractère ionique prononcé et que les rayons ioniques sont respectivement de 86 pm pour  $\text{Mg}^{2+}$  et 83 pm pour  $\text{Ni}^{2+}$ , le résultat précédent est-il attendu ?
- 3) Identifier, en les nommant, les deux branches de courbes du diagramme de phase et préciser, sur le graphique, les domaines d'existence des phases solide et liquide.
- 4) Quelle est la température de fusion commençante d'un mélange d'oxydes solides de composition  $x_{2,s} = 0,30$  en MgO ?
- 5) Si l'on poursuit la chauffe du mélange précédent jusqu'à 2200°C, déterminer la composition des phases en présence et leur proportion relative.
- 6) Si l'on refroidit un liquide de composition  $x_2 = 0,7$  en MgO, à quelle température commence la solidification et quelle est la composition des premiers cristaux formés ? Déterminer la température à laquelle le liquide achève de se solidifier.
- 7) L'oxyde MgO présente une structure cristalline de type NaCl. Schématiser la maille cristalline en identifiant les sites occupés par l'anion oxo  $\text{O}^{2-}$ . En déduire la coordinence de chaque ion.
- 8) Si l'on suppose que le rayon ionique de l'anion oxo est voisin de 121 pm, en déduire une estimation du paramètre de maille de l'oxyde MgO.

## Analyse stratégique de l'énoncé

L'exercice traite de la cristallographie et des diagrammes binaires solide-liquide.

1) Pour construire le diagramme, on se sert des données de l'énoncé.

↪ La construction du diagramme ne pose pas de difficulté particulière si l'on sait qu'il correspond au tracé des courbes  $T = f(x_{2,s})$  et  $T = f(x_{2,l})$  à l'équilibre du système.

2) Les diagrammes à miscibilité nulle ou partielle possèdent une droite horizontale caractéristique.

↪ Le diagramme permettra de conclure immédiatement.

3) C'est du cours.

↪ Il ne faut donc pas se tromper dans les attributions, ce qui est facile si l'on se souvient que le solide existe pour les basses températures.

4) Il s'agit d'un point de la courbe de solidus.

↪ La réponse est immédiate à partir du graphique précédent.

5) L'application du théorème de l'horizontale donne immédiatement la réponse quant à la composition de chaque phase. En revanche, pour leurs proportions relatives, il faudra utiliser le théorème des moments chimiques, ce qui demandera quelques calculs.

↪ Si l'énoncé mentionne des quantités de matière (ou des masses) à déterminer, il faut tout de suite penser au théorème des moments chimiques (ou théorème des segments inverses).

6) Le théorème de l'horizontale permettra de répondre à cette question.

↪ La réponse est immédiate à partir du graphique précédent.

7) Il s'agit de reproduire la maille de type NaCl du cours de cristallographie.

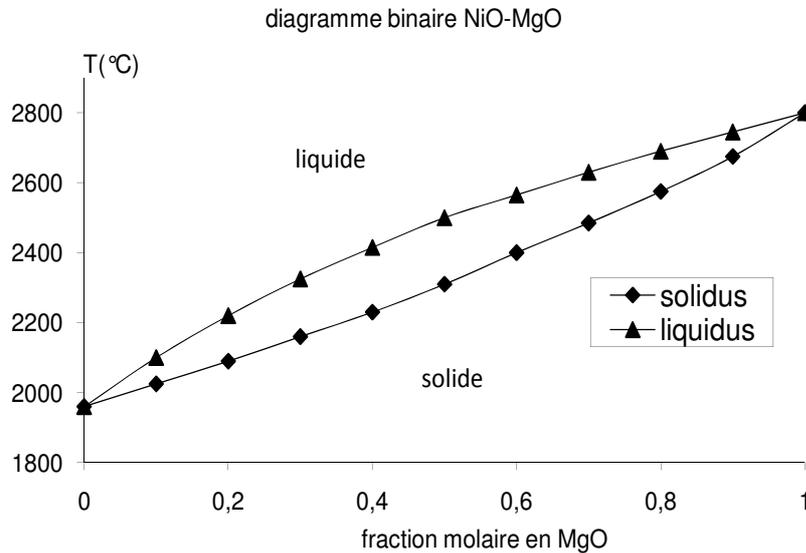
↪ Il faut s'appliquer pour que la représentation au tableau soit la plus lisible possible. On pourra utiliser des couleurs pour discerner les deux types d'atome.

8) En écrivant la condition de contact anion-cation dans la maille, on aura accès au paramètre de la maille.

↪ Attention, même si les anions décrivent un réseau CFC, on ne peut pas écrire la relation  $4 \times r_{\text{anion}} = a\sqrt{2}$  caractéristique d'un réseau CFC, car le contact se fait entre les cations et les anions, et non pas entre les anions.

## Corrigé

1) Le diagramme demandé s'obtient à partir des courbes  $T = f(x_{2,s})$  (solidus) et  $T = f(x_{2,l})$  (liquidus) :



2) L'allure du diagramme obtenu (un seul fuseau) est caractéristique d'un diagramme avec miscibilité totale des deux solides.

Pour que deux solides soient miscibles, il faut que :

- les rayons des différentes entités qui se mélangent soient de mêmes dimensions ;
- les deux solides cristallisent dans le même type de structure.

Le premier critère est vérifié d'après les valeurs des deux rayons ioniques donnés. Pour ce qui est de la deuxième condition, l'énoncé ne nous dit rien. Cependant, nous savons que le type de structure des solides ioniques de type AB est gouverné par la valeur du rapport du rayon cationique sur le rayon anionique. Puisque les rayons des deux cations sont très proches, et que les anions sont les mêmes dans les deux cas, il est logique que les deux solides cristallisent selon le même type de structure.

Il était donc prévisible que les deux solides soient miscibles.

3) Le solidus est l'ensemble des points correspondant à l'apparition de la première goutte de liquide lorsque l'on chauffe le solide.

Le liquidus est l'ensemble des points correspondant à l'apparition du premier cristal de solide lorsque l'on refroidit le liquide.

La phase solide existe au-dessous du solidus et à l'intérieur du fuseau.

La phase liquide existe au-dessus du liquidus et à l'intérieur du fuseau.

Il faut s'appuyer sur le diagramme précédent pour faire l'interprétation.