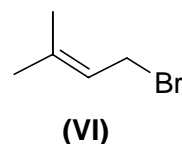
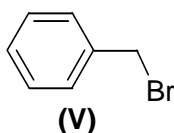
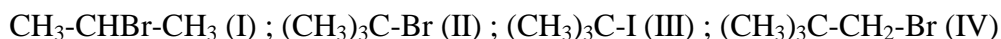


Problème II :
L'argent en chimie organique

L'ion Ag^+ forme des complexes avec de nombreux alcènes (surtout les diènes conjugués), ce qui est utilisé pour séparer les composés insaturés des composés saturés. Un mélange, dans un solvant comme le pentane, est agité en présence d'une solution alcoolique saturée en nitrate d'argent; le complexe, analogue à un sel, passe dans la phase aqueuse; l'addition d'hydroxyde d'ammonium régénère l'alcène purifié. Dans la suite nous étudierons une réaction mettant en jeu des halogénures d'alkyle, agents de synthèse très importants n'existant pas à l'état naturel.

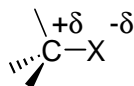
- 1- Représenter la liaison carbone-halogène. Est-elle polaire ? Comment varient la longueur et l'énergie de cette liaison de l'iode au fluor ?
- 2- La polarisabilité de cette liaison décroît de l'iode au fluor. Interpréter ce résultat. Comparer la réactivité de ces liaisons carbone-halogène.
- 3- Réalisons les expériences suivantes: dans deux tubes à essai, introduisons 10 mL d'une solution de nitrate d'argent dans l'éthanol. Dans l'un des tubes (tube 1) ajoutons 10 gouttes de 1-bromobutane et dans l'autre (tube 2), 10 gouttes de 2-bromo-2-méthylpropane. Un précipité apparaît instantanément dans le tube 2 ; ce même précipité apparaît au bout de 15 secondes, à chaud, dans le tube 1.
 - a- Ecrire l'équation bilan de la réaction de substitution par l'éthanol (choisir l'exemple du tube 1).
 - b- En présence d'ions métalliques Ag^+ , cette substitution est reconnue de type $\text{S}_{\text{N}}1$ dans tous les cas; détailler ce mécanisme appliqué à l'exemple du tube 1.
 - c- Comparer les durées d'apparition du précipité dans chacun des tubes et expliquer.
- 4- Classer les molécules suivantes par ordre croissant de réactivité dans les conditions précédentes. Justifier cet ordre :



- 5- En raison de la mésomérie, la molécule (VI) conduit à deux composés. Préciser lesquels.

Correction :

- 1- La liaison carbone-halogène est polaire en raison de la différence d'électronégativité qu'il y a entre le carbone et un atome d'halogène. La longueur de la liaison augmente en fonction de la taille de l'halogène, donc du fluor à l'iode (l'atome d'halogène le plus volumineux). La polarisabilité de la liaison augmente également du fluor à l'iode, puisque la polarisabilité dépend de la taille de l'atome. La liaison se rompt donc beaucoup plus facilement, son énergie diminuant. On peut donc en conclure que l'énergie de cette liaison de l'iode au fluor augmente :



X = F, Cl, Br, I

la distance de liaison $d(\text{C-X})$ augmente de F à I

la différence d'électronégativité (C-X) diminue de F à I

le moment dipolaire de la liaison (C-X) diminue légèrement de F à I

la dpolarisabilité de la liaison (C-X) augmentée de F à I

la dpolarisabilité de la liaison (C-X) augmentée de F à I

Liaison carbone-halogène C-X

- 2- La polarisabilité de la liaison carbone-halogène décroît de l'iode au fluor. En effet, de l'iode au fluor, la taille de l'atome diminue. Or la polarisabilité de la liaison et celle de l'atome dépendent de sa taille. Plus la taille de l'atome est grande, plus celui-ci est polarisable. En effet, les électrons de valence sont de plus en plus éloignés du noyau et se déplacent de plus en plus facilement sous l'effet d'un champ électrique externe.

La taille de l'atome est liée au rayon de l'orbitale atomique (défini au *maximum de densité de probabilité radiale* de présence) qu'occupent les électrons de valence. Dans le modèle de Slater, on montre :

$$\rho = \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} \cdot a_0$$

avec a_0 rayon de Bohr

La rupture de la liaison est d'autant plus aisée que celle-ci est polarisable puisque les électrons se déplacent facilement sous l'effet polarisant d'un cation, du solvant ou d'un réactif ce qui conduit à la rupture.