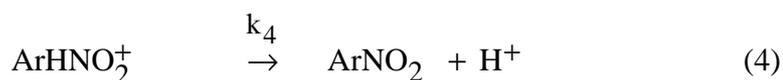
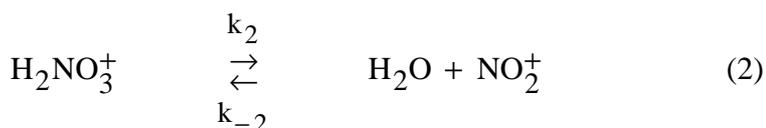
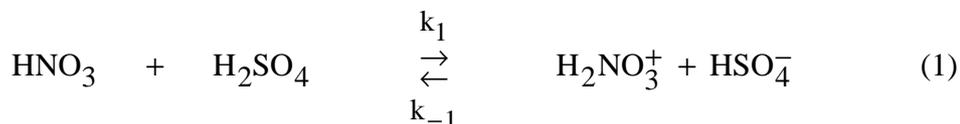


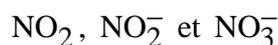
Nitration du naphthalène

Problème I-8 : Nitration du naphthalène

Le passage du naphthalène **A** au nitronaphthalène **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 :


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

- Rappeler succinctement le principe et les règles de la théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion). Quelles sont les principales géométries observées ?
- Donner la structure de Lewis de l'intermédiaire NO_2^+ . Proposer un mécanisme pour sa formation.
- Donner également la structure de Lewis des espèces suivantes :



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

- Prévoir la géométrie de NO_2 et de ses ions ainsi que celle de NO_3^- .
- 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.
- Expliquer l'évolution de l'angle XNO dans le tableau suivant :

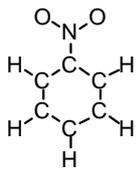
Composé	FNO	CINO	BrNO
Angle XNO	110°	113°	117°

Nitration du naphthalène

- 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

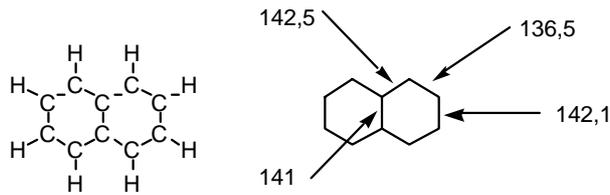
- 1- Le benzène a pour formule brute C_6H_6 . Rappeler les structures de Kékulé (formes mésomères) du benzène C_6H_6 , molécule cyclique hexagonale.
- 2- Sachant que les distances interatomiques C-C dans les molécules d'éthane (C_2H_6), d'éthène ou éthylène (C_2H_4) et d'éthyne ou d'acétylène valent 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 liés 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 naphthalène C_{10}H_8 de squelette :

Nitration du naphthalène



- a- Déterminer les 3 formes mésomères les plus probables du naphthalène 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 naphthalène ?

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 $v = -\frac{d[\text{ArH}]}{dt}$. 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 :

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

Correction :

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

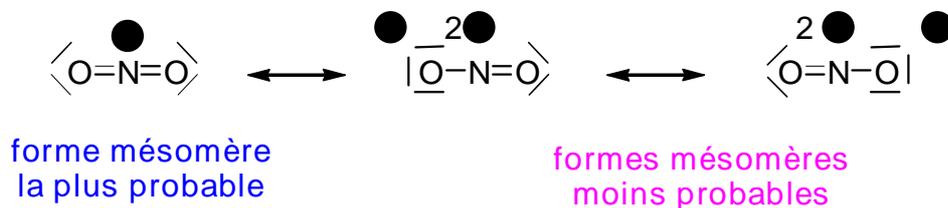
1- Dans la théorie VSEPR, on considère qu'autour d'un atome central, la géométrie de la molécule est telle que les répulsions entre les doublets d'électrons, liants ou non-liants, sont minimales. Les principales géométries observées sont :

- linéaire pour des structures pour des structures de type AX ou AX₂ ;
- trigonale plane pour des structures de type AX₃ ;
- tétraédrique pour des structures de type AX₄ ;
- pyramidale à base trigonale pour des structures de type AX₅ ;
- octaédrique pour des structures de type AX₆.

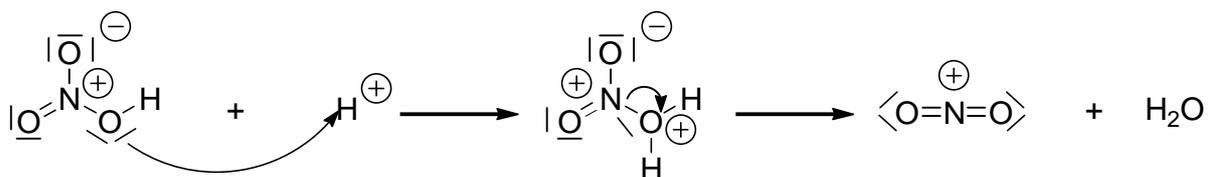
2- L'azote a 5 électrons de valence, l'oxygène 6 soit au total 17 électrons de valence – 1 en raison de la charge portée par l'ion. On a donc 16 électrons de valence à répartir dans 8 doublets de telle sorte à :

- 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 NO₂⁺ la plus probable est :

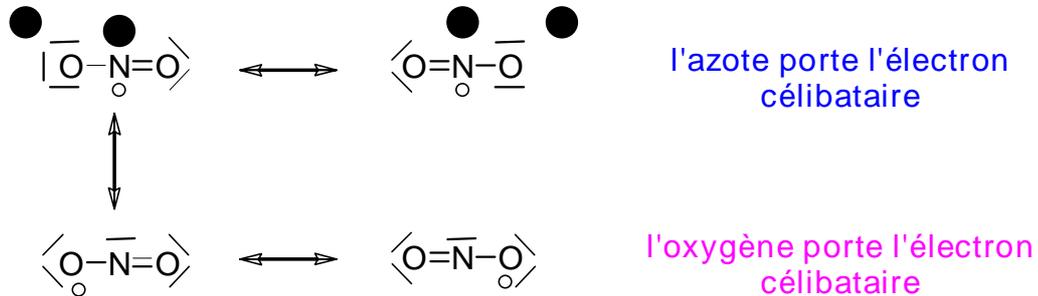


Un mécanisme pour sa formation est le suivant :



Nitration du naphthalène

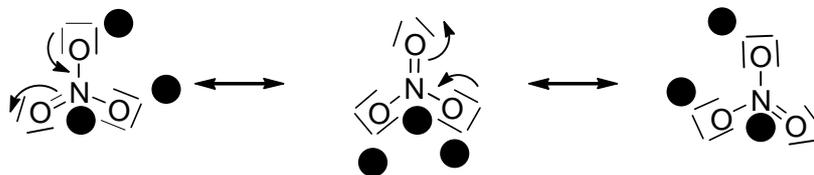
- 3- Le dioxyde d'azote, NO_2 , a 17 électrons électrons de valence, soit un nombre impair. C'est donc un radical, présentant un électron célibataire. Sa structure de Lewis est la suivante :



L'ion nitrite, NO_2^- , a 18 électrons de valence (1 électron supplémentaire en raison de charge). Sa structure de Lewis est :



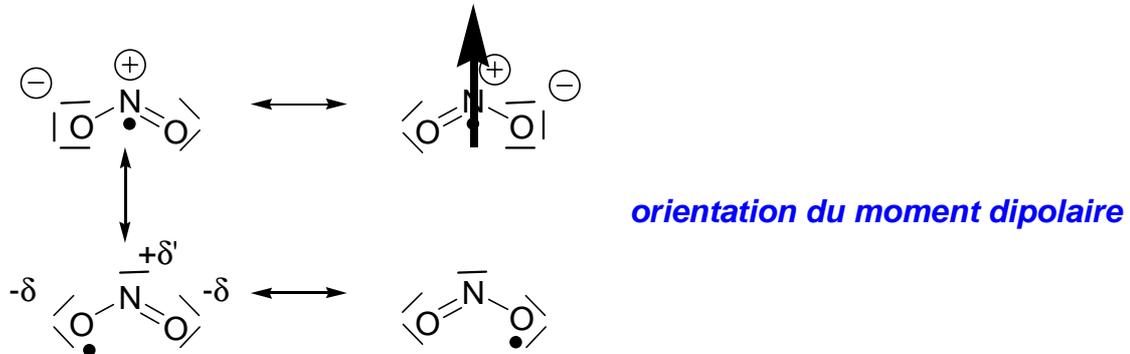
L'ion nitrate, NO_3^- , a 24 électrons de valence à répartir dans 12 doublets d'électrons liants ou non liants. Sa structure de Lewis est la suivante :



- 4- L'ion nitrate, NO_3^- , a une géométrie trigonale plane car de type AX_3 . Le dioxyde d'azote, NO_2 , a une géométrie coudée avec un angle valenciel ONO inférieur à 120° car le doublet non liant ou l'électron célibataire sur l'atome central génère des répulsions électronique très fortes.
- 5- On aura des angles valenciel ONO différents pour les espèces NO_2 et NO_2^- . En effet, dans l'ion nitrite, NO_2^- , l'azote atome central porte un doublet d'électrons non liants. L'angle est donc nettement inférieur à 120° . Dans le dioxyde d'azote, NO_2 , l'azote porte à 50% un électron et à 50% un doublet non liants, générant donc moins de répulsions sur les deux autres liaisons chimiques qu'un « véritable » doublet non liant. L'angle valenciel du dioxyde d'azote doit être supérieur à celui de l'ion nitrite.

Nitration du naphthalène

Le dioxyde d'azote, NO_2 , est donc polaire en raison de la structure coudée et du fait que le barycentre des charges positive, localisé sur l'azote, n'est pas confondu avec celui des charges négatives :



6- Le fluor est beaucoup plus électronégatif que le chlore, lui-même plus électronégatif que le brome. Plus l'atome auquel est lié l'azote est électronégatif, plus cet atome attire les électrons du doublet de liaison, diminuant ainsi la densité électronique autour de l'atome central d'azote. Ces doublets d'électrons liants génèrent moins de répulsions électroniques, d'où un angle valenciel faible, puisque le doublet non liant porté par l'azote les repousse alors fortement. L'angle XNO augmente donc lorsqu'on passe du fluor au brome, l'électronégativité diminuant.

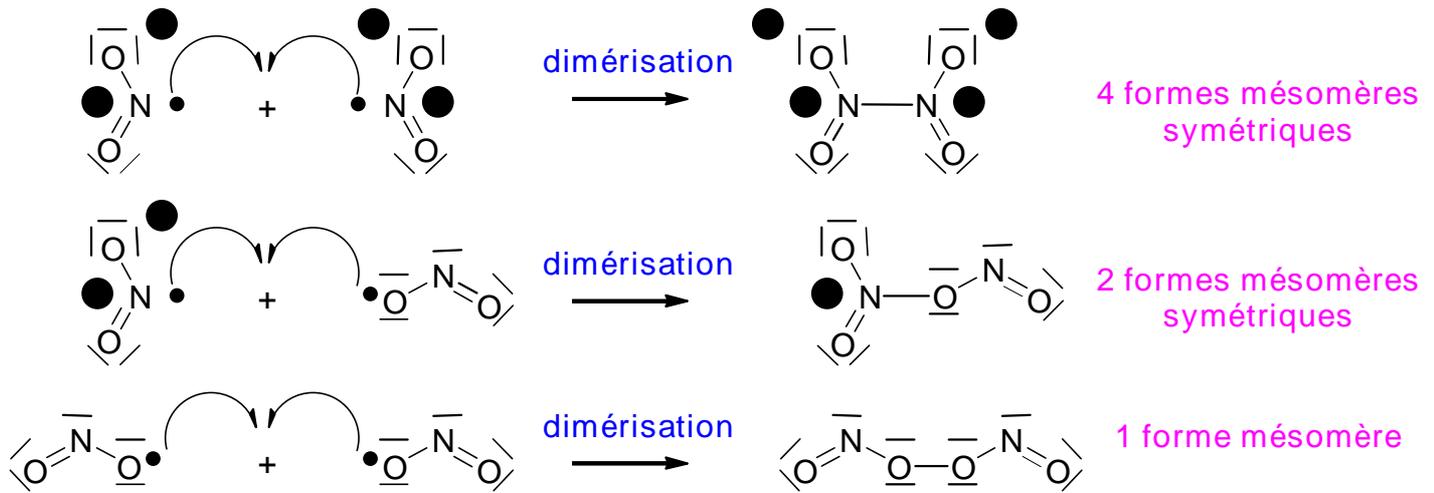
7- Le dioxyde d'azote, NO_2 , ayant un nombre impair d'électrons de valence est une structure radicalaire. L'électron célibataire est aussi bien porté par l'azote que l'oxygène. D'où les 4 formes mésomères écrites ci-dessus.

Le dioxyde d'azote a donc tendance à se dimériser, formant un dimère, de formule N_2O_4 , présentant :

- soit une liaison N-N ;
- soit une liaison N-O ;
- soit une liaison O-O.

Les structures de Lewis possibles du dimère formé sont :

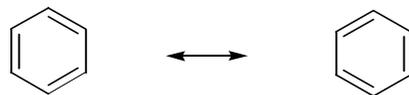
Nitration du naphthalène


Structures possibles du dimère

La structure la plus probable du dimère est la première, celle pour laquelle le plus de formes mésomères est possible.

II- Etude du benzène et de ses dérivés

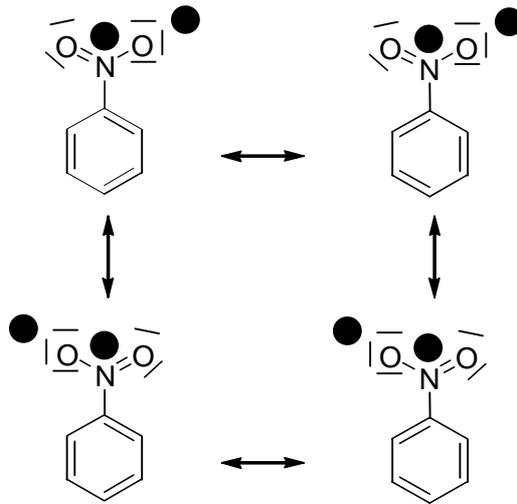
1- Les structures de Kékulé (formes mésomères) du benzène C₆H₆, molécule cyclique hexagonale sont :


Hybride de résonance du benzène

2- Les distance C-C dans le benzène sont entre 154 pm et 134 pm car la liaison C-C dans le benzène est à 50% simple et 50% double. On mesure une distance de liaison C-C dans le benzène de 140 pm. Toutes les distance C-C sont bien sûr identiques.

3a- La structure du nitrobenzène ne faisant pas apparaître de charge formelle sur les atomes de carbone est :

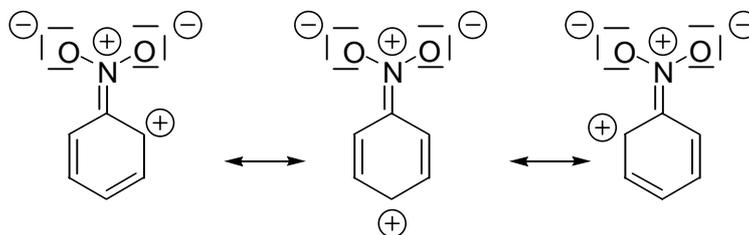
Nitration du naphthalène



Hybride de résonance du nitrobenzène

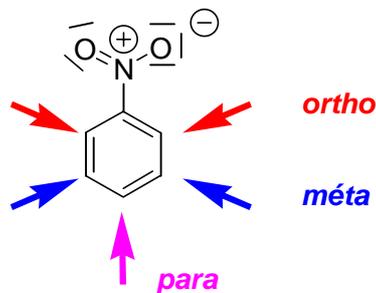
b- Le moment dipolaire du nitrobenzène est dirigé du barycentre des charges négatives vers l'azote, porteur du barycentre des charges positives.

4- Les structures de Lewis mésomères moins probables faisant intervenir une charge formelle positive sur les atomes de carbone et toujours pas de liaisons entre atomes non adjacents sont :



Hybride de résonance moins probable du nitrobenzène

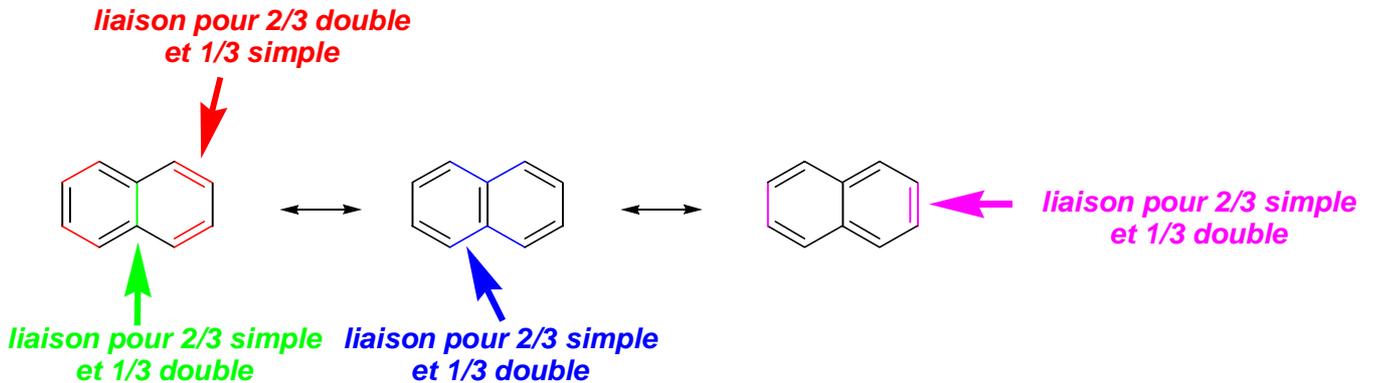
Les 6 atomes de carbone ne sont pas équivalents. Les atomes de carbone en ortho et para portent des charges positives, les atomes en méta sont non chargés :



Positions ortho, méta et para sur le nitrobenzène

Nitration du naphthalène

- 5- Les 3 formes mésomères les plus probables du naphthalène $C_{10}H_8$ sont :



Hybride de résonance du naphthalène

Les liaisons dont le caractère de liaison double est fortement marqué sont les plus courtes alors que celle dont le caractère de simple liaison l'emporte sont les plus grandes.

Ces seules 4 longueurs C-C permettent de décrire entièrement le squelette carboné du naphthalène par raison de symétrie.

III- Etude cinétique

- 1- Il est possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire à un intermédiaire de réaction s'il est formé au cours d'étapes lentes et est consommée au cours d'étapes rapides, auquel cas, il ne peut pas s'accumuler dans le milieu. Sa concentration reste donc très faible devant celle des autres réactifs et produits et sa variation de concentration est quasi-nulle sauf au temps $t = 0$, où il y a formation de l'intermédiaire de réaction.

L'A.E.Q.S. se démontre dans le cas de réaction successives, $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow C$, avec une seconde étape de constante de vitesse beaucoup plus grande que celle de la première étape.

- 2- Un mécanisme réactionnel est une suite de processus élémentaire ayant lieu à l'échelle de la molécule. Ces processus ont en général une molécularité de 1 (processus unimoléculaire), de 2 (processus bimoléculaire) ou de 3 (processus trimoléculaire). Ces derniers sont extrêmement rares, la probabilité de rencontre simultanée de 3 molécules étant faible alors que les processus bimoléculaires sont les plus fréquents. L'ordre d'un processus est égal à la molécularité : Loi de Van't Hoff.

On rencontre essentiellement 2 types de mécanismes :

Nitration du naphthalène

- les mécanismes par stade ou par transformations successives, fréquents en chimie organique ;
- les mécanismes en chaîne ou en chaîne ramifié ou un intermédiaire de réaction est régénéré.

3- L'A.E.Q.S. s'applique aux intermédiaires de réaction qui peuvent être :

- des atomes ;
- des radicaux (carboradical par exemple);
- des espèces ionique (carbocation ou carbanion par exemple).

4- $H_2NO_3^+$ est formé au cours d'un équilibre rapide et consommé au cours du processus (2) inversable. Il n'est donc pas possible de lui appliquer l'A.E.Q.S..

5- La vitesse de réaction, d'équation bilan :



s'exprime à partir :

$$\frac{d[ArH]}{dt} = -v_3 = -k_3 \cdot [ArH] \cdot [NO_2^+];$$

$$\frac{d[HNO_3]}{dt} = -v_1 + v_{-1};$$

$$\frac{d[ArNO_2]}{dt} = v_4;$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = v_2 - v_{-2}$$

On admet qu'il est possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'intermédiaire NO_2^+ :

$$\frac{d[NO_2^+]}{dt} = v_2 - v_{-2} - v_3 \approx 0$$

$$\text{soit } k_2 \cdot [H_2NO_3^+] - k_{-2} \cdot [H_2O] \cdot [NO_2^+] - k_3 \cdot [ArH] \cdot [NO_2^+] \approx 0$$

$$[NO_2^+] \approx \frac{k_2 \cdot [H_2NO_3^+]}{k_{-2} \cdot [H_2O] + k_3 \cdot [ArH]}$$

Nitration du naphtalène

$$\text{soit } v \approx \frac{k_2 \cdot k_3 \cdot [H_2NO_3^+] \cdot [ArH]}{k_{-2} \cdot [H_2O] + k_3 \cdot [ArH]}$$

$$\text{et avec } K_1 = \frac{[H_2NO_3^+] \cdot [HSO_4^-]}{[HNO_3] \cdot [H_2SO_4]}$$

$$v \approx K_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot \frac{[HNO_3] \cdot [H_2SO_4] \cdot [ArH]}{(k_{-2} \cdot [H_2O] + k_3 \cdot [ArH]) \cdot [HSO_4^-]}$$

- 6- Dans le cas d'un dérivé aromatique très réactif, $v_3 \gg v_{-2}$ soit $k_3 \cdot [ArH] \gg k_{-2} \cdot [H_2O]$, d'où :

$$v \approx K_1 \cdot k_2 \cdot \frac{[HNO_3] \cdot [H_2SO_4]}{[HSO_4^-]}$$