

Jeudi 21 décembre 2006
DS n°4
Cinétique Chimique et Chimie Organique
 Durée : 2 heures

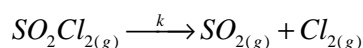
Instructions générales :

- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend **4** pages.
- Les candidats sont invités à porter une attention toute particulière à la qualité de l'expression, de l'orthographe et de la présentation.
- Les réponses comme les calculs doivent être à la fois concis et justifiés.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.
- Les exercices sont indépendants. Ils peuvent être traités dans l'ordre choisi par le candidat.

Première Partie : Cinétique Chimique (6 points)

D'après le concours commun spécial T' 1996

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 est un composé peu stable thermiquement qui commence à se dissocier dès sa température d'ébullition ($69^\circ C$) en dioxyde de soufre et en dichlore. Au-delà de 500K, la dissociation du chlorure de sulfuryle devient quasi-totale à pression atmosphérique. On se propose d'étudier la cinétique de la réaction non renversible :



- 1) L'étude de la pression totale d'un mélange gazeux de composition initiale ($C_0=[SO_2Cl_2]_0$), confiné dans une enceinte de volume et de température ($T = 573.15$ K) fixes, a permis de suivre l'augmentation du taux de conversion (ou taux de dissociation) du réactif au cours du temps. Les résultats expérimentaux suivants ont été obtenus :

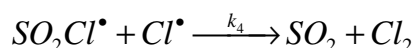
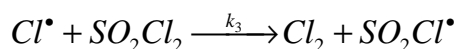
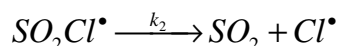
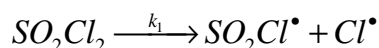
| | | | | | |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|
| Temps (min) | 10.0 | 20.0 | 30.0 | 40.0 | 50.0 |
| Taux de conversion α (%) | 18.1 | 32.7 | 45.0 | 54.7 | 63.0 |

- a) Dresser le tableau d'avancement en $mol.L^{-1}$ de la réaction en choisissant le taux de conversion $\alpha(t)$ comme paramètre mesurant l'évolution de la composition.
 b) Dans l'hypothèse d'une loi de vitesse du premier ordre : $v = k.[SO_2Cl_2]$, écrire l'équation différentielle vérifiée par le taux de conversion $\alpha(t)$.
 La résoudre et en déduire la relation $t = f(\alpha)$.
 c) Montrer que les résultats expérimentaux vérifient cette loi de vitesse et en déduire une valeur moyenne de la constante de vitesse.
- 2) Le temps de demi-réaction prend, à deux températures différentes, les valeurs suivantes :

| | |
|----------------------|----------------------|
| $T_1 = 552.3$ K | $T_2 = 602.4$ K |
| $\tau_1 = 189.7$ min | $\tau_2 = 4.213$ min |

En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.

3) On admet pour la réaction étudiée, l'intervention d'un mécanisme radicalaire en quatre étapes :



- Préciser le nombre et la nature des intermédiaires réactionnels mis en jeu.
- Justifier les écritures SO_2Cl^\bullet et Cl^\bullet .
- A quel type de réaction ce mécanisme correspond-il ? **Justifier** la réponse.
- Montrer que la vitesse de réaction est définie de manière non équivoque. (Pour ce faire, on pourra utiliser l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS), sous réserve d'avoir justifié son utilisation.)
- Établir l'expression des concentrations des intermédiaires réactionnels en fonction de celle du réactif et des constantes de vitesse k_1 , k_2 , k_3 et k_4 .
- En déduire l'expression de la vitesse v de la réaction.
- Cette réaction admet-elle un ordre ? Retrouve-t-on la loi de vitesse expérimentale ?
- La première étape a une très faible probabilité de se produire. En tenant compte de cette information, donner l'expression de la constante de vitesse k approchée.

Données :

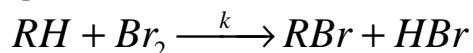
$$R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$Z(O) = 8 ; Z(S) = 16 ; Z(Cl) = 17$$

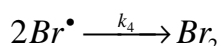
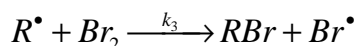
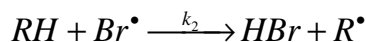
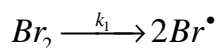
Deuxième Partie : Cinétique Chimique et Chimie Organique (8.5 points)

D'après le concours commun des Mines d'Albi, de Douai, d'Alès et de Nantes 1996

A) On réalise la monobromation radicalaire du **méthylcyclohexane noté RH**. La réaction, effectuée en présence de lumière, a pour équation-bilan :



Et pour mécanisme :



- De quel type de réaction s'agit-il ? (La justification pourra faire appel à une précédente réponse.)
- On détermine expérimentalement un ordre global de **3/2** pour cette réaction. En faisant des hypothèses que l'on citera explicitement, établir l'expression de la vitesse de formation de RBr et montrer que le résultat est compatible avec l'expérience.

- 3) Un protocole opératoire sommaire établi par un étudiant de PCSI lors d'une expérience de TIPE est le suivant :
 Au dibrome et au méthylcyclohexane liquide, on ajoute en très petite quantité du peroxyde de benzoyle (initiateur de radicaux) et on chauffe à reflux pendant une heure pour obtenir les produits.

- a) Quel est l'état physique du dibrome pur au laboratoire à pression atmosphérique et à température ambiante ?
- b) Faire le schéma du montage à reflux en nommant les différents éléments. Quel est l'intérêt de ce type de chauffage ?

- 4) Etude des produits :

- a) Dessiner le méthylcyclohexane dans sa conformation (chaise) la plus stable et **expliquer votre choix**.

Les isomères susceptibles d'être obtenus lors de cette réaction sont au nombre de quatre : le bromocyclohexylméthane (**A**), le 1-bromo-4-méthylcyclohexane (**B**), le 1-bromo-3-méthylcyclohexane (**C**) et le 1-bromo-2-méthylcyclohexane (**D**).

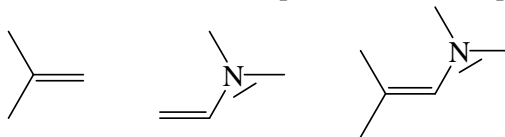
- b) Les dessiner à plat et citer le type d'isomérisation qui les lie.
- c) Localiser tous les éventuels carbones asymétriques de A, B, C et D.
- d) A, B, C et D sont-ils des molécules chirales ?
- e) Combien de stéréoisomères A, B, C et D possèdent-ils chacun ? Les dessiner (en représentation de Cram, avec le cycle cyclohexanique à plat). Préciser le type de stéréoisomérisation qui les lie. Donner la configuration absolue des éventuels carbones asymétriques.
- f) Quel stéréoisomère du 1-bromo-4-méthylcyclohexane possède la conformation la plus stable ? (Le nommer.) Dessiner l'équilibre conformationnel pour ce stéréoisomère et entourer la conformation la plus stable.
- g) Donner une représentation de Newman de ce stéréoisomère. (On projetera selon les axes C₄-C₅ et C₂-C₁)

B) On réalise maintenant l'hydrobromation ionique d'un alcène.

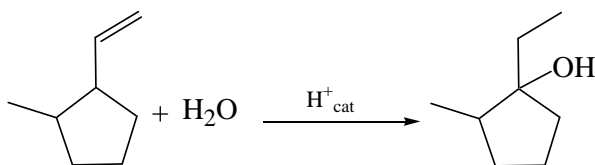
- 1) Ecrire le mécanisme d'addition de HBr sur le 1-méthylcyclohexène.
- 2) Est-ce une bonne méthode pour synthétiser l'isomère **D** (1-bromo-2-méthylcyclohexane) ? **Expliquer**.

Troisième Partie : Chimie Organique (5.5 points)

1) On réalise l'hydratation des alcènes suivants par une solution aqueuse d'acide sulfurique :



- a) Ecrire le mécanisme de la réaction d'hydratation pour l'un de ces trois alcènes.
 - b) Dessiner les produits que l'on obtient en précisant lequel est majoritaire. La réponse doit être argumentée.
 - c) Combien de stéréoisomères les produits obtenus possèdent-ils ?
 - d) La réaction est-elle stéréosélective ?
- 2) Ecrire un mécanisme permettant d'expliquer la réaction suivante :



- 3) On recherche les alcènes de formule brute C_6H_{12} qui conduisent à un produit achiral après dibromation.
- a) Ecrire les formules topologiques et donner les noms des alcènes pouvant correspondre.
 - b) Ecrire le mécanisme de la réaction de dibromation pour l'un deux et mettre en évidence l'achiralité du produit.