

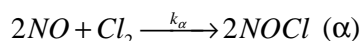
Samedi 13 janvier 2007
DS n°5
Cinétique Chimique et Chimie Organique
 Durée : 4 heures

Instructions générales :

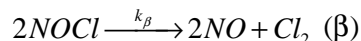
- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend **5** pages.
- Les candidats sont invités à porter une attention toute particulière à la qualité de l'expression, de l'orthographe et de la présentation.
- Les réponses comme les calculs doivent être systématiquement justifiés.
- Si, au cours de 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 : Le chlorure de nitrosyle (7.5 points)

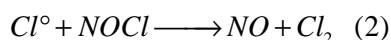
A basse température (au-dessous de 300°C) et **dans l'obscurité**, le chlorure de nitrosyle NOCl se forme, en phase gazeuse, suivant une réaction quasi-totale d'équation-bilan :



D'autre part, le chlorure de nitrosyle absorbe faiblement la lumière. Par conséquent, **en présence de lumière**, il devient instable et se dissocie suivant la réaction inverse :



Cette réaction inverse se a pour mécanisme :



On procède à une expérience pendant laquelle la température est maintenue constante et égale à 20°C :

- *Première partie de l'expérience :*
 On introduit du chlorure de nitrosyle pur, sous une pression $P_0 = 691.7$ torrs dans un réacteur de volume égal à un litre, maintenu à l'obscurité.
 A l'instant $t = 0$, on allume une lampe qui irradie le réacteur et on note les variations de la pression totale en fonction du temps :

Temps t (min)	0	5	10	16	25	35	70
Pression P (torr)	691.7	734.8	764.1	787.1	799.2	801.7	801.7

A partir de la 35^{ème} minute, la pression reste constante et égale à $P_s = 801.7$ torrs

- *Deuxième partie de l'expérience :*
 A l'instant $t = 70$ min, on éteint définitivement la lampe. On constate alors que la pression totale varie de nouveau en fonction du temps :

Temps θ (min)	0	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	22
Pression (torr)	801.7	788.7	780.0	772.8	767.2	762.2	758.6	755.4	752.6	750.0	748.1	745.3

Temps θ (min)	25	30	34	40	45	50	57	60	65	70	75	80
Pression (torr)	742.8	739.3	736.7	734.1	732.9	730.0	727.7	727.0	725.9	724.6	723.9	722.9

(On pose $\theta = t - 70$)

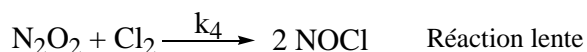
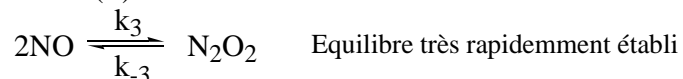
- 1) Tracer la courbe $P = f(t)$ pour toute la durée de l'expérience ($0 < t < 150$ min) et interpréter son allure.
- 2) Comment varierait la pression à l'équilibre si :
 - \Rightarrow on augmentait l'intensité lumineuse I ?
 - \Rightarrow on augmentait la température T ?

Etude de la première partie de l'expérience [réaction photochimique (β)]:

- 3) Déterminer la loi de vitesse de la réaction photochimique (β). On rappelle que l'étape 1 est une rupture de liaison photochimique et que la vitesse de cette étape s'écrit $v_1 = k_1 I [\text{NOCl}]$. (Les étapes du calcul ne manqueront pas d'être justifiées.) Quel est l'ordre de la réaction par rapport à NOCl ?
- 4) a) Dresser le tableau d'avancement en mol de la réaction photochimique (β).
b) Calculer les pressions partielles en torr puis en Pa des constituants à l'instant $t = 70$ min.

Etude de la deuxième partie de l'expérience [réaction (α)]:

- 5) Après extinction de la lampe, le chlorure de nitrosyle se reforme. On note p et q les ordres partiels de la réaction (α) par rapport à NO et Cl_2 respectivement.
 - a) Ecrire l'équation différentielle reliant le temps θ et la concentration instantanée en dichlore $[\text{Cl}_2]$.
 - b) La résoudre. (On pourra éventuellement s'aider de l'écriture d'un second tableau d'avancement.)
 - c) Poser $\Pi(\theta) = P(\theta) - P_0$. Quelle relation y a-t-il entre $\Pi(\theta)$ et la pression partielle en dichlore P_{Cl_2} ?
 - d) Réécrire la solution de l'équation différentielle en fonction de $\Pi(\theta)$ et non plus de $[\text{Cl}_2]$.
 - e) Quelle hypothèse sur la valeur de p et de q peut-on faire ? Vérifier que cette hypothèse est bien cohérente avec les données expérimentales.
 - f) Quelle est la valeur de la constante de vitesse k_α ?
- 6) a) La réaction (α) peut-elle être un acte élémentaire ?
b) On admet pour la réaction (α) le mécanisme suivant :



Ecrire la formule de Lewis de NO et proposer un mécanisme pour la formation de N_2O_2 à partir de NO .

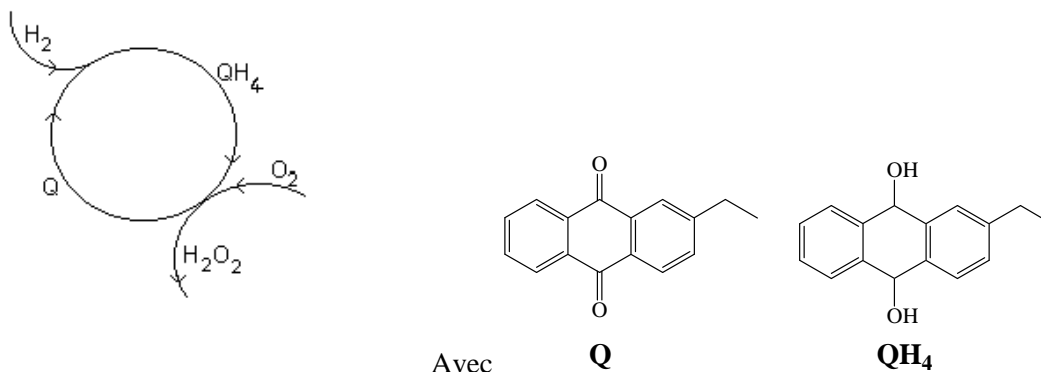
- c) Montrer que ce mécanisme est en accord avec l'hypothèse faite précédemment et exprimer k_α en fonction de k_3 , k_{-3} et k_4 .

Données : $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $1 \text{ torr} = 133.3 \text{ Pa}$; $0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$

Deuxième Partie : Synthèse de l'eau oxygénée (2 points)

D'après le concours commun Mines-Ponts 2000 filière PSI

Actuellement plusieurs procédés sont utilisés pour préparer l'eau oxygénée. Le procédé à la 2-éthyl anthraquinone, produit noté Q, est le plus utilisé ; il peut être schématisé comme suit :



- 1) A l'aide du schéma précédent, écrire les équations-bilans des deux étapes du mécanisme ainsi que le bilan global du procédé.
- 2) Mettre en évidence les quatre hydrogènes supplémentaires présents dans QH₄ et non dans Q.
- 3) Les deux étapes du mécanisme sont des réactions d'oxydo-réduction. Préciser pour chacune d'elles quelle molécule joue le rôle d'oxydant et quelle molécule joue le rôle de réducteur et écrire les demies-équations correspondantes.
- 4) Combien d'insaturations Q et QH₄ comportent-ils ?
- 5) L'eau oxygénée est séparée de la phase organique par extraction à l'eau. Sa fraction massique dans l'eau atteint alors 0.5 (50% de la masse totale de la solution). Quelle est la concentration, en mol.L⁻¹, de cette solution aqueuse d'eau oxygénée sachant que la densité de la solution est de 1,20 ?

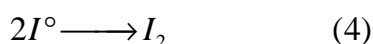
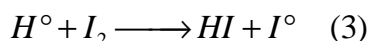
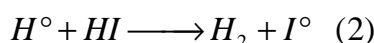
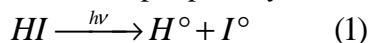
Données : $M_o = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

Troisième Partie : Autour de l'iode (6 points)

D'après le concours ESIM 2001 filière PC

A) Cinétique : Photolyse et dissociation de HI

Vers 150°C, on peut dissocier totalement HI par photolyse selon le mécanisme:



- 1) Ecrire l'équation bilan.
- 2) S'agit-il d'un mécanisme par stades ou en chaîne ?
- 3) Déduire la vitesse globale de réaction en fonction des constantes de vitesse et des concentrations de HI, I₂ et H₂. Cette réaction admet-elle un ordre ? un ordre initial ?

B) Chimie organique : Etude de réactions d'additions électrophiles

On étudie d'abord l'action du chlorure d'iode sur le 2-méthylpropène.

- 1) Donner la structure de Lewis du chlorure d'iode et préciser sa polarité.
- 2) Lors de la réaction entre le chlorure d'iode et le 2-méthylpropène, quel est le nucléophile, quel est l'électrophile ? (Etre le plus précis possible.)
- 3) Le produit majoritaire est le 2-chloro-1-iodo-2-méthylpropane. Proposer un mécanisme réactionnel expliquant la régiosélectivité observée et expliquer pourquoi il en est ainsi.

Transposition au (E)-3-méthylpent-2-ène.

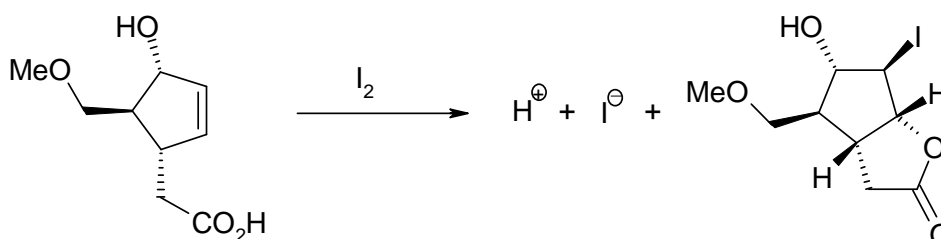
- 4) En s'appuyant sur les résultats précédents, écrire le mécanisme de l'addition du chlorure d'iode sur (E)-3-méthylpent-2-ène. Quel(s) est/sont le(s) produit(s) majoritaire(s) obtenu(s) ? Que dire de la stéréosélectivité de cette réaction ?

Transposition à un autre réactif dissymétrique : HOBr.

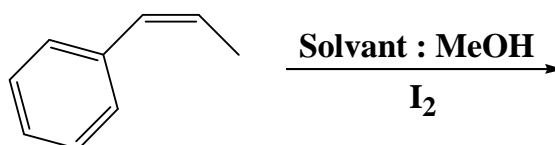
- 5) On étudie désormais l'addition de HOBr sur le (E)-3-méthylpent-2-ène. En remarquant que **le brome est moins électronégatif que l'oxygène**, identifier le site électrophile de cette réaction puis écrire son mécanisme. Nommer le(s) produit(s) majoritaire(s).

Compétitions.

- 6) Proposer un mécanisme pour la réaction suivante rendant compte à la fois de la structure et de la stéréochimie du produit formé :



- 7) Le méthanol est-il un nucléophile ou un électrophile ? Quel(s) est/sont le(s) produit(s) majoritaire(s) de l'addition du diiode sur le (Z)-1-phénylpropène dans le solvant méthanol ?



Quatrième Partie : Identification d'alcènes (4.5 points)

A) L'alcène A.

L'analyse d'un hydrocarbure **A** donne les résultats suivants :

- ⇒ densité par rapport l'air : $d = 2,9$;
- ⇒ pourcentage massique en carbone : $\%C = 85,7\%$;
- ⇒ pourcentage massique en hydrogène : $\%H = 14,3\%$;

- 1) Calculer la masse molaire du composé **A** : M_A .
- 2) Etablir la formule brute de **A**.
- 3) Montrer que **A** possède une insaturation.
- 4) Proposer un test permettant d'identifier cette insaturation comme une liaison double C=C.

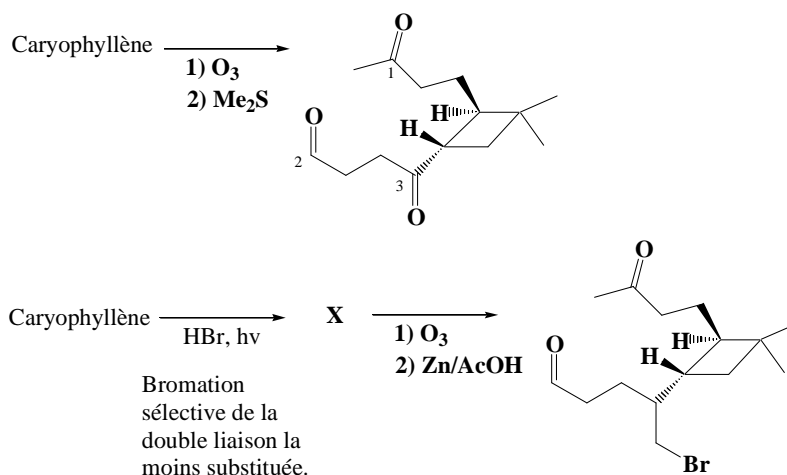
Une réaction d'ozonolyse conduite sur **A**, donne de la butanone et de l'éthanal.

- 5) L'ozonolyse a-t-elle été suivie d'une hydrolyse oxydante ou réductrice ? Quels réactifs peuvent être utilisés pour réaliser cette hydrolyse ?
- 6) A partir de ces résultats, peut-on identifier **A** ? Si oui, donner sa formule topologique et son nom en nomenclature officielle.
- 7) Ecrire le bilan de l'ozonolyse réductrice (avec le réducteur de votre choix).

B) Le caryophyllène.

Le caryophyllène de formule brute $C_{15}H_{24}$ est un sesquiterpène responsable de l'odeur du clou de girofle.

- 1) Sachant qu'une molécule de caryophyllène est capable de fixer deux molécules de dibrome, trouver la nature des insaturations du caryophyllène.
- 2) Préciser la structure du caryophyllène à l'aide des données suivantes :



Quel est l'autre produit de la première réaction d'ozonolyse ?

- 3) Quelle incertitude reste-t-il sur la structure du caryophyllène ?
Sachant que la dibromation du caryophyllène donne les composés (1S, 2R et 1R, 2S), dessiner la formule développée du caryophyllène et celle de X.
- 4) Ecrire le mécanisme de formation de X.

Données : $M_{air} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$