

**Exercice VI-1**

La combustion complète de 25 ml d'un mélange de propane et d'éthane a donné 60 ml de gaz carbonique (volumes mesurés dans les mêmes conditions). Quelle est la composition volumique du mélange à l'origine ?

60 % de propane et 40 % d'éthane

**Exercice VI-2**

2,055 g d'un monobromoalcane A sont traités par un excès de magnésium dans l'éther anhydre et le produit résultant est additionné d'eau. On obtient ainsi 252 ml (mesurés dans les conditions normales de température et de pression) d'un gaz B, le rendement global des opérations étant 75 %. A ne présente pas l'isomérisie optique et, après action du brome sur A, on obtient un mélange de quatre dérivés dibromés isomères. Indiquer la (ou les) formule(s) structurale(s) possible(s) pour A.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$

**Exercice VI-3**

On étudie la réaction de mono-chloration du 2-méthyl-pentane.

1°) Indiquer le mécanisme de cette réaction.

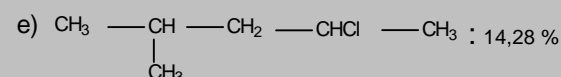
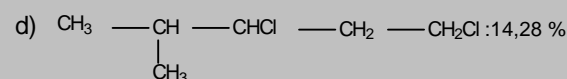
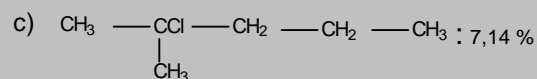
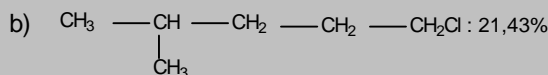
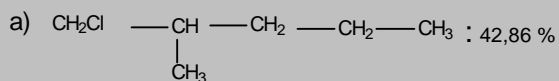
2°) Dans l'hypothèse où n'importe quel atome d'hydrogène a la même possibilité d'être substitué par un atome de chlore, déterminer le pourcentage de chaque isomère que l'on peut obtenir.

3°) En fait, des études cinétiques, réalisées à 300°C, ont montré que la substitution des différents H se faisait à des vitesses différentes. Les vitesses suivantes ont été obtenues :

H primaire	=	1
H secondaire	=	3,25
H tertiaire	=	4,43

Calculer la composition du mélange des différents dérivés monochlorés obtenus dans ces conditions.

mécanisme radicalaire



Avec les vitesses relatives :

a) 22,70 %    b) 11,35 %    c) 16,76 %    d) 24,59 %    e) 24,59 %

### Exercice VI-4

Par hydrogénation catalytique, un hydrocarbure **A**, de formule brute  $C_{10}H_{16}$ , absorbe deux moles de dihydrogène par mole.

Le traitement de **A** par l'ozone suivi de l'action du zinc dans l'eau fournit une mole de propanone et une mole de 5-méthyl-2-cétohexanedial. Indiquer la ou les structure(s) possibles de **A**.

$C_{10}H_{16} = 3$  insaturations

1 mole  $C_{10}H_{16}$  fixe 2 moles  $H_2$  donc 2 doubles liaisons et un cycle.

Action de l'ozone :



2 possibilités :



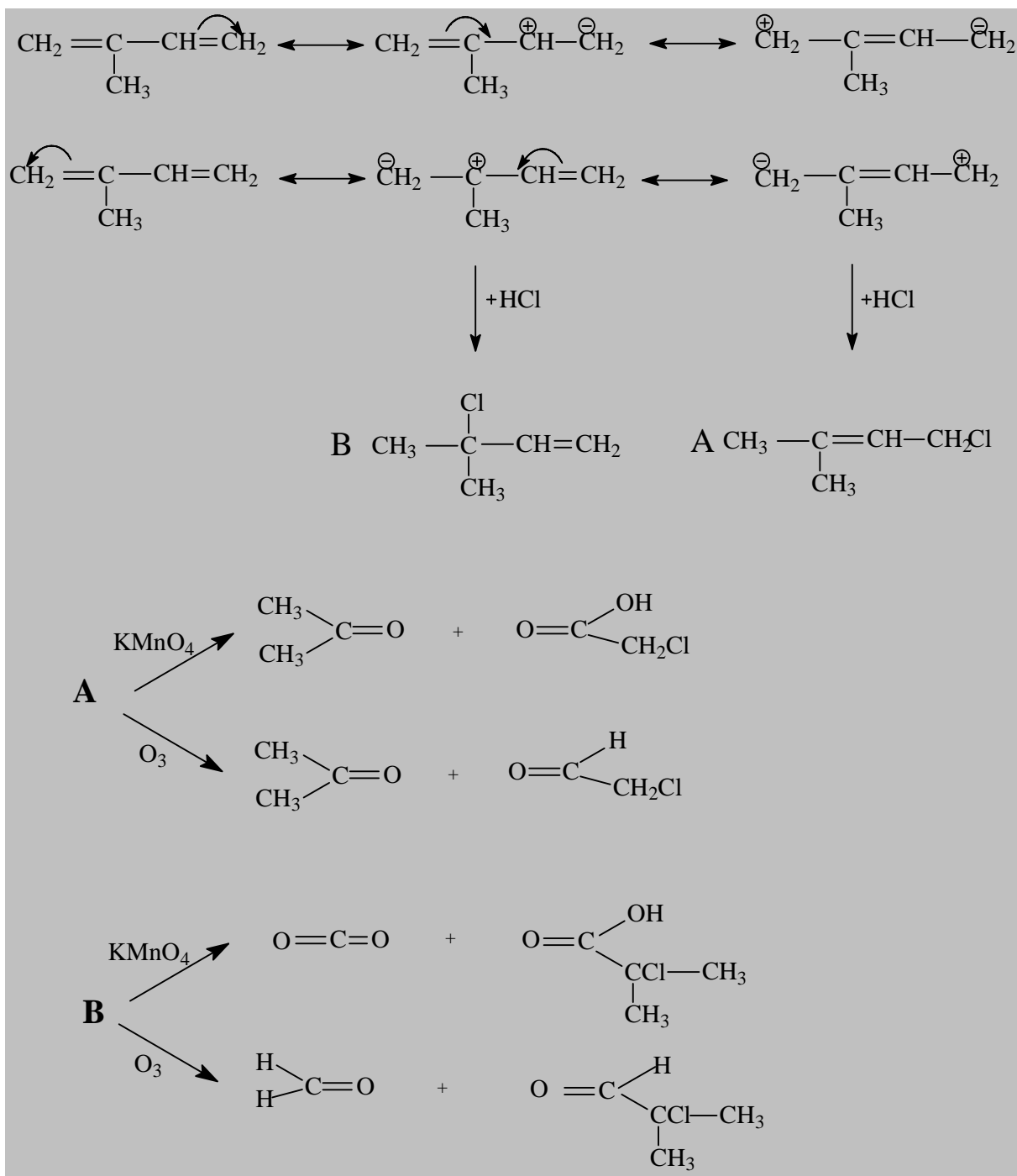
### Exercice VI-5

L'isoprène (2-méthyl-buta-1,3-diène) est un diène conjugué, dont la séquence constitue le squelette de nombreux produits naturels (vitamine A et K, etc.). C'est aussi une matière de base de l'industrie des caoutchoucs synthétiques.

1. Indiquer les formes limites mésomères de l'isoprène.
2. L'addition d'une mole de HCl sur l'isoprène conduit principalement à un mélange de deux isomères **A** et **B** ( $C_5H_9Cl$ ).

Déduire les formules de **A** et **B** sachant que la coupure oxydante par le permanganate de potassium conduit dans le cas de **A** à un mélange de propanone et d'acide 2-chloro-éthanoïque et pour **B** à un dégagement de  $CO_2$  et à la formation d'acide 2-méthyl-2-chloro-propanoïque. (La même coupure oxydante par l'ozone en milieu réducteur conduit pour **A** à la formation de propanone et de chloro-éthanal et pour **B** à la formation de méthanal et de 2-chloro-2-méthyl-propanal). Déduire de ce résultat le mécanisme d'addition de HCl sur l'isoprène.

Deux possibilités de mésomérie, la seconde est plus vraisemblable car l'effet inductif du méthyle stabilise la charge positive du carbone adjacent.



### Exercice VI-6

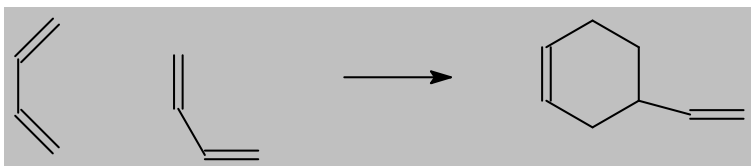
Un composé A a été obtenu par condensation, selon Diels Alder, du cyclopentadiène et de l'éthylène. Ecrire la réaction.

Ouverture des 3 doubles liaisons, création de 2 liaisons  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$ .

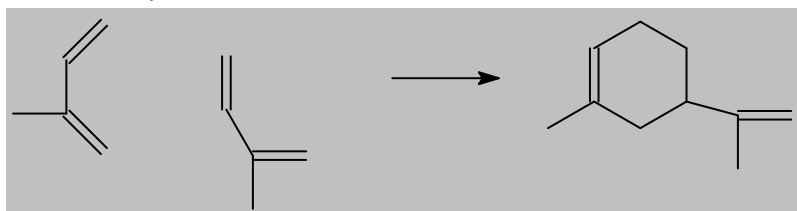


### Exercice VI-7

- a) Le 4-vinyl-1-cyclohexène peut-être obtenu par dimérisation du 1,3-butadiène. Ecrire l'équation.

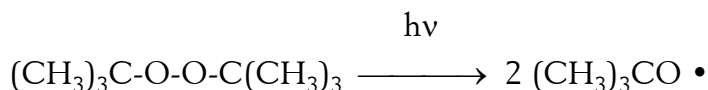


- b) Quels produits peut-on espérer obtenir par dimérisation de l'isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène) ?



### Exercice VI-8

Le peroxyde de tert-butyle est une source de radicaux libres :



A un mélange de 2-méthyl-propane et de tétrachlorométhane on ajoute une petite quantité de peroxyde de tert-butyle. Il y a alors formation de 2-chloro-2-méthylpropane et de trichlorométhane. On isole également un peu de 2-méthyl-2-propanol. Donner toutes les étapes d'un mécanisme possible pour cette réaction.

Mécanisme radicalaire

Initiation : formation de radicaux libres

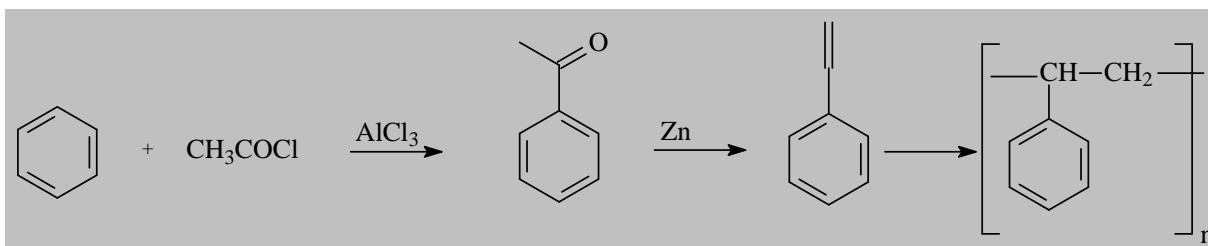
Propagation : un radical libre réagit avec une molécule pour donner un autre radical libre et une autre molécule.

Terminaison : recombinaison de 2 radicaux libres.

### Exercice VI-9

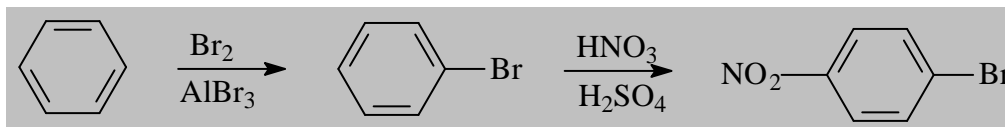
On fait réagir du chlorure d'acétyle ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ ) sur du benzène, en présence de  $\text{AlCl}_3$ .

1. Indiquer le mécanisme de la réaction et le produit obtenu (A).
2. Ce produit (A) est ensuite réduit en présence de zinc amalgamé pour donner un composé (B) de formule brute  $\text{C}_8\text{H}_8$ .  
Quel composé obtient-on ?  
Proposer une autre voie de préparation pour ce composé (B).
3. Quel polymère obtient-on par poly-addition de (B) ?



### Exercice VI-10

On donne du benzène et tous les composés minéraux nécessaires. Indiquer une synthèse possible du p-bromo nitro benzène.



La nitration suivie de l'halogénéation conduirait majoritairement au m-bromonitrobenzène.

Le brome, mésomère donneur, oriente en ortho / para ; le groupe nitro, mésomère accepteur, oriente en méta.

### Exercice VI-11

On veut préparer du monoéthylbenzène à l'état le plus pur possible. Quelle réaction va-t-on mettre en œuvre sachant que l'on dispose de divers produits minéraux :  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{HCl}$  et des produits organiques suivants : bromure d'éthyle, chlorure d'éthanoyle et benzène. Justifiez votre réponse.

Avec les produits cités, on peut pratiquer une alkylation directe ou une acylation (réactions de Friedel et Crafts) suivie d'une réduction de Clemmensen.

Par alkylation, on obtiendra divers dérivés car le groupement éthyl est inductif donneur donc activant, et, une fois le monoéthylbenzène formé, il y aura facilement formation du diéthylbenzène, et ensuite tout aussi facilement du triéthylbenzène.

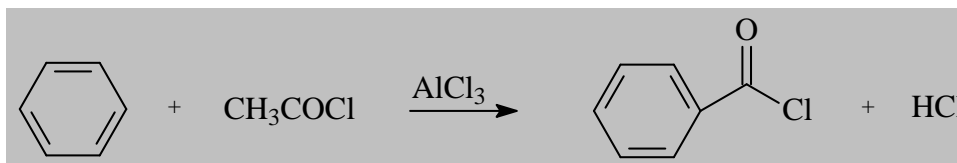
Par acylation, une fois le groupe acétyl placé, il n'y aura plus d'autre réaction car ce groupe est mésomère accepteur donc désactivant, et une seconde substitution électrophile s'effectuerait difficilement.

L'acylation, suivie d'une réduction de Clemmensen, sera donc choisie. De plus, l'acylation, par la génération plus facile d'un carbocation, sera plus réactive que l'alkylation.

### Exercice VI-12

Le polystyrène, polymère du styrène ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ), peut conduire aux mêmes réactions que le benzène et que l'éthylbenzène, il peut par exemple être acylé par réaction de Friedel et Crafts.

Écrire la réaction de synthèse de l'acétophénone ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$ ) à partir du benzène, puis écrire la réaction de synthèse de la polyvinylacétophénone (ou acétylpolystyrène) à partir du polystyrène. Peut-on obtenir plusieurs isomères de position lors de cette réaction ?



Le groupement vinyl va orienter en ortho et para mais pour des raisons d'encombrement stérique seul le para est obtenu.

