

Samedi 12 janvier 2008

**DS n°4**

**Atomistique, 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 des justifications, de la rédaction et de l'orthographe**.
- 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.

**Exercice 1 [4 points]**

(D'après le concours commun Mines Ponts PSI 2004.)

**Données :**

Constante d'Avogadro :  $N = 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Planck :  $h = 7.10^{-34} \text{ J.s}$

	<b>H</b>	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>I</b>
<b>Z</b>	1	9	17	35	53
<b>EI (eV)</b>	13,6	17,4	13,0	11,8	10,5
<b>AE (eV)</b>	0,8	3,5	3,5	3,4	3,0

**EI : énergie d'ionisation ; AE : affinité électronique**

	<b>HF</b>	<b>HCl</b>	<b>HBr</b>	<b>HI</b>	<b>H-H</b>	<b>I-I</b>
<b>D : énergie de liaison en kJ.mol<sup>-1</sup></b>	570	430	370	300	435	150

**I) La famille des halogènes.**

- 1) Quel est le numéro de la colonne des halogènes ?
- 2) Donner la configuration électronique de l'atome de brome dans son état fondamental. Même question pour l'ion bromure. On nommera les règles utilisées.
- 3) Les halogènes (notés X) forment des molécules homonucléaires du type  $X_n$  ; quelle est la valeur privilégiée de n ? Proposer une justification simple.
- 4) Les atomes d'halogène sont-ils fortement ou faiblement électro-négatifs ? Déduire une conséquence directe de ce phénomène.
- 5) Comment évoluent les rayons atomiques au sein de cette famille ? Justifier simplement.
- 6) Donner la définition de l'énergie d'ionisation d'un atome. Proposer une justification simple à l'évolution observée des valeurs des énergies d'ionisation au sein de la famille des halogènes.

**II) Décomposition de l'iodure d'hydrogène gazeux.**

On considère l'équilibre chimique décrit par l'équation-bilan :  $2 \text{HI}_{(g)} = \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$ .

Le système ne contient initialement que  $\text{HI}_{(g)}$ .

- 7) La réaction de formation de HI :  $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HI}_{(g)}$  admet pour loi de vitesse :  $v = k [\text{H}_2][\text{I}_2]$ . Peut-on déduire de cette loi de vitesse si la réaction de synthèse est ou non un processus élémentaire ?

La réaction inverse :  $2 \text{HI}_{(g)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$  admet pour loi de vitesse :  $v' = k' [\text{HI}]^2$ .

- 8) Etablir la relation liant  $k$ ,  $k'$  et  $K^\circ$ .
- 9) La décomposition photochimique de HI a pour équation  $2 \text{HI}_{(g)} = \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$ . Elle est observée lorsque l'échantillon est irradié par des radiations de fréquence voisine de  $9.10^{14}$  Hz. On suppose que la première étape de cette réaction est :  $\text{HI}_{(g)} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_{(g)} + \text{I}_{(g)}$ . Cette réaction est-elle plausible d'un point de vue purement énergétique ?

### III) Etude du 1,2-dibromoéthane.

On s'intéresse tout d'abord au 1,2-dibromoéthane.

- 10) Cette molécule est-elle chirale ? Justifier.
- 11) Représenter la variation d'énergie potentielle de cette molécule en fonction d'un angle de rotation judicieusement choisi. Donner le nom des conformations particulières de cette molécule.
- 12) Comment peut-on fabriquer le 1,2-dibromoéthane à partir de l'éthène ?

### Exercice 2 [3.25 points]

(Tiré de l'épreuve de l'ENS Cachan PC 2004.)

L'oxydation de  $\text{SO}_2$  dans l'atmosphère a lieu principalement dans des gouttes d'eau. En effet, les formes dissoutes issues de  $\text{SO}_2$  peuvent être oxydées notamment par le dioxygène, l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. Les gouttes d'eau contiennent également des traces de métaux. Le mécanisme fait intervenir des espèces radicalaires telles que  $\text{OH}^\cdot$ , produites par réaction photochimique (voie A), ou passe par la formation d'un complexe métallique (voie B). La contribution relative de chacune des voies est représentée dans le tableau suivant.

Voie	Jour	Nuit
A	71%	63%
B	29%	37%

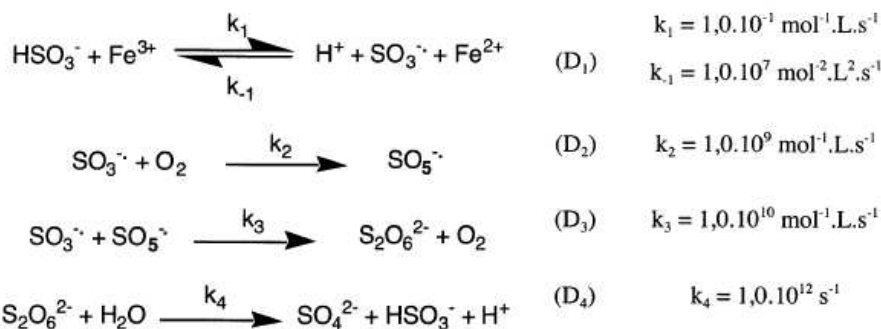
Le produit d'oxydation principal est l'ion sulfate. On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation de  $\text{HSO}_3^-$  en  $\text{SO}_4^{2-}$  par  $\text{O}_2$  en présence de  $\text{Fe}^{3+}$ .



Des expériences de laboratoire consistant à reconstituer le milieu naturel ont permis de proposer le mécanisme simplifié suivant et les valeurs des constantes cinétiques de chaque étape (ou acte) élémentaire.

On se place à  $25^\circ\text{C}$  sous 1 bar de pression atmosphérique. Le pH des gouttes d'eau est de 4,5. Elles contiennent initialement  $\text{O}_2$  dissous,  $\text{HSO}_3^- \text{aq}$  et des traces de  $\text{Fe}^{3+}$ . Les concentrations initiales en  $\text{O}_2$  et en  $\text{Fe}^{3+}$  sont respectivement de :

$$c_{\text{O}} = 1,27.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \qquad c_{\text{F}} = 100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$$



Données valables à 25°C. Toutes les espèces sont dissoutes dans l'eau, y compris O<sub>2</sub>.

- C-5 Expliquer l'augmentation nocturne de la part d'oxydation par voie de complexation.  
 C-6 Montrer que l'on peut appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) aux composés S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>·-</sup> et SO<sub>5</sub><sup>·-</sup>. Ecrire les équations correspondantes.  
 C-7 Exprimer v, la vitesse d'apparition de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, en fonction des constantes cinétiques, de [O<sub>2</sub>], [HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [H<sup>+</sup>] et [Fe<sup>3+</sup>] ainsi que de c<sub>p</sub>.  
 C-8 Montrer que, dans certaines conditions, v ne dépend pas de [O<sub>2</sub>]. Cette expression de la vitesse était-elle prévisible ?  
 C-9 Montrer qu'en début de réaction, les conditions de la question C-8 sont vérifiées. Calculer v en début de réaction, en prenant comme concentration en HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> celle déterminée dans la question C-3.

$$: [\text{HSO}_3^-] = 1,15 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On donne M(Fe)=55,8g.mol<sup>-1</sup>

### Exercice 3 [1.75 points]

(D'après le concours commun Mines Ponts PSI 2006.)

Soit le (Z)-3-méthylpent-2-ène, noté A.

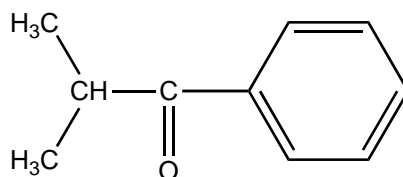
- 1) Donner en la justifiant la formule semi-développée de A.

On effectue une ozonolyse de A en présence de zinc et d'acide éthanóique.

- 2) Quels sont les produits obtenus ? (Les nommer et les dessiner.)  
 3) Quels seraient les produits obtenus en l'absence de zinc ? (Les nommer et les dessiner.)

On va utiliser cette réaction afin de déterminer la position d'une double liaison C=C dans un alcène, après identification des produits obtenus.

L'ozonolyse suivie d'hydrolyse d'un alcène B conduit à une cétone chirale C de formule C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O et à la cétone D représentée ci-dessous :



- 4) Représenter la formule semi-développée de C. Représenter le stéréoisomère (R) en justifiant.  
 5) Représenter la formule semi-développée de B. Est-elle totalement déterminée ?

## Exercice 4 [6.5 points]

On se propose de déterminer la structure d'une substance naturelle **A** présente dans l'algue marine du type dictoperis. **A** se trouve sous la forme d'un mélange racémique (noté **A1** + **A2**). L'analyse élémentaire permet de lui attribuer la formule brute  $C_{11}H_{20}O$ .

En présence d'un métal **très électropositif** tel que le sodium, **A** donne une réaction vive avec un dégagement gazeux.

- 1) Le sodium métallique est-il un oxydant ou un réducteur ?
- 2) Sachant que **A** comporte une fonction alcool, écrire les deux demies équations d'oxydoréduction correspondant à l'action du sodium sur un alcool que l'on notera ROH puis l'équation-bilan de cette réaction d'oxydoréduction. Quelle est la nature du gaz qui se dégage ?

Soumis à l'action d'un **oxydant** : le dichromate de potassium en milieu acide, **A** donne un composé de même chaîne carbonée identifié comme un acide carboxylique.

- 3) L'alcool présent dans **A** est-il primaire, secondaire ou tertiaire ? Justifier.

Le passage de **A** sur alumine à  $400^{\circ}C$  conduit à un composé **B** de formule brute  $C_{11}H_{18}$ .

- 4) Ecrire le bilan de la transformation de **A** en **B** avec leurs formules brutes. Sachant que la réaction réalisée ici est la réaction inverse d'une réaction, elle, bien connue, proposer un nom pour la transformation de **A** en **B** puis préciser quelle nouvelle fonction est présente dans **B** par rapport à **A**.

En présence de bromure d'hydrogène, **B** est transformé en un produit **C** de formule brute  $C_{11}H_{20}Br_2$ .

- 5) Quelle précision cette réaction apporte-t-elle sur **B** et par conséquent sur **A** ?

L'ozonolyse de **B** donne après hydrolyse, un mélange de trois composés : du dioxyde de carbone **D**, un monoacide carboxylique **E** ( $C_5H_{10}O_2$ ) et un diacide carboxylique **F** ( $C_5H_6O_4$ ).

- 6) L'hydrolyse est-elle effectuée en milieu réducteur ou oxydant ?
- 7) Quelle information précédemment évoquée la formation de dioxyde de carbone corrobore-t-elle ?
- 8) Sachant que **E** possède une chaîne carbonée linéaire, donner son nom.
- 9) La chaîne carbonée de **F** peut-elle être insaturée ? Donner une formule semie-développée pour **F**.
- 10) Montrer qu'il existe trois stéréoisomères pour **F**, dont deux sont énantiomères. Les représenter dans l'espace et préciser les configurations des carbones asymétriques.

C'est l'isomère *CIS* de **F** qui est l'unique produit obtenu à partir de **A** par la suite des réactions précédentes.

- 11) Des structures topologiques de **D**, **E** et **F**, déduire celles de **B** et de **A**. (Certains éléments de stéréochimie restent pour l'heure indéterminés.)

- 12) Montrer qu'à la formule semie-développée de **A** peuvent correspondre quatre stéréoisomères (la substance naturelle **A** n'étant composée que de deux d'entre eux). Représenter ces quatre isomères en précisant les relations de stéréoisomérisation existant entre eux.

- 13) L'addition de dibrome sur **A** conduit à un mélange équimolaire d'énantiomères où les deux carbones bromés sont de configuration absolue R pour l'un et S pour le second. Donner le mécanisme de cette réaction. Quelle relation d'isomérisation existe-t-il entre les composés dibromés obtenus ?

- 14) En déduire les deux formules **A1** et **A2** constituant le mélange racémique à identifier.

