

Samedi 18 novembre 2006
DS n°3
Cinétique Chimique, Atomistique 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 doivent être à la fois concises et justifiées.
- 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 n'est pas autorisé pour cette épreuve.**
- Les exercices sont indépendants. Ils peuvent être traités dans l'ordre choisi par le candidat.

Première Partie : Autour de l'oxygène (8.5 points)

Extrait du concours commun des Mines d'Albi, de Douai, d'Alès et de Nantes 2003

D.1.1. Donner la structure électronique de l'atome $^{16}_8\text{O}$ dans son état fondamental.

D.1.2. L'oxygène existe sous la forme de trois isotopes de nombre de masse respectifs 16, 17 et 18. Après avoir rappelé la définition du terme « isotope », préciser la composition du noyau de chacun des isotopes de l'oxygène.

D.1.3. Le plus important des corps purs simples formés avec l'oxygène est le dioxygène O_2 . Proposer une formule de Lewis pour la molécule de dioxygène.

L'ozone O_3 est un gaz se caractérisant par son odeur forte (ozone, du grec *ozein* : sentir). Proposez une formule de Lewis pour cette molécule et préciser la géométrie de la molécule (on précise que la molécule d'ozone n'est pas cyclique).

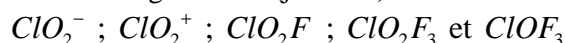
Ecrire les deux formes mésomères majoritaires de l'ozone ainsi que les deux formes mésomères minoritaires (sans oublier de dessiner les flèches mécanistiques qui permettent de passer d'une forme à la suivante).

D.1.4. L'eau H_2O et l'eau oxygénée, ou peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 sont deux molécules contenant l'élément oxygène.

Proposer une formule de Lewis pour ces deux molécules.

Donner la formule définissant le moment dipolaire d'une liaison covalente A-B. Quelle est l'unité d'une telle grandeur ? Comment détermine-t-on le moment dipolaire total d'une molécule constituée de plus de deux atomes ? H_2O et H_2O_2 sont-elles polaires ?

Donner une représentation de Lewis et la géométrie (justifiée) des molécules suivantes :

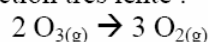


où le chlore est systématiquement l'atome central.

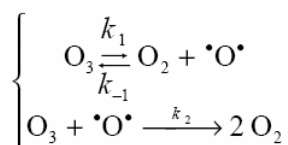
L'air atmosphérique est un mélange de gaz dont les constituants essentiels sont le diazote et le dioxygène. À ces deux constituants s'ajoutent en quantités variables, mais faibles, d'autres gaz dont l'ozone O_3 . Cet ozone forme une fine couche protectrice permettant de filtrer des rayonnements nocifs arrivant sur Terre.

Le but de cette partie est d'étudier le mécanisme de la décomposition de l'ozone, et l'influence des chlorofluorocarbures (C.F.C.) sur cette décomposition (qui mène au problème actuel du « trou » dans la couche d'ozone).

D.3.1. L'ozone est thermodynamiquement instable par rapport au dioxygène. Il peut se décomposer, en l'absence de catalyseur, suivant la réaction très lente :



pour laquelle on peut proposer le mécanisme suivant :



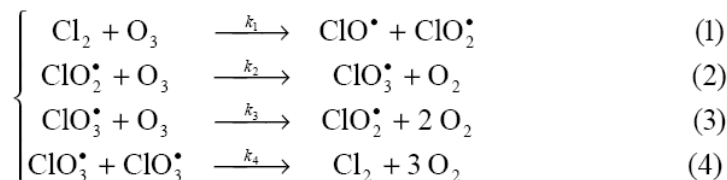
D.3.1.a. Rappeler la définition d'un intermédiaire réactionnel. Illustrez votre définition d'un exemple tiré du mécanisme précédent.

D.3.1.b. Déterminer la loi de vitesse de la réaction précédente en fonction de $[O_3]$, $[O_2]$ et des constantes de vitesse. On appliquera pour cela le principe de Bodenstein, ou des états quasi-stationnaires.

D.3.1.c. On dit que le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de cette réaction. Justifier cette affirmation.

D.3.2. Il y a une petite vingtaine d'années, on a commencé à soupçonner les C.F.C. d'accroître cette destruction de l'ozone atmosphérique. En effet, la vitesse de décomposition de l'ozone est fortement accrue en présence de dichlore.

Le mécanisme proposé est le mécanisme de réaction en chaîne suivant :



(Le radical $ClO \cdot$ formé dans (1) se détruit sans participer à la propagation de la chaîne).

D.3.2.a. Rappeler les différentes étapes, ainsi que leur signification, que comporte un mécanisme de réaction en chaîne. Identifiez-les dans le mécanisme ici proposé.

D.3.2.b. La loi de vitesse obtenue à partir de ce mécanisme peut s'écrire :

$$v = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} k_3 [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{O}_3]^{3/2}.$$

Justifier alors le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l'ozone.

D.3.2.c. On définit la longueur moyenne de chaîne, notée l , par :

$$l = \frac{\text{vitesse globale de décomposition de } \text{O}_3}{\text{vitesse d'initiation}}.$$

Déterminer l'expression de l en fonction de $[\text{O}_3]$, $[\text{Cl}_2]$ et des k_i ($i = 1, 2, 3$ ou 4). Quelle est l'influence de $[\text{Cl}_2]$ sur cette longueur de chaîne ?

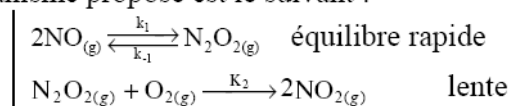
Deuxième Partie : Oxydation du monoxyde d'azote (2.5 points)

Extrait du concours commun des Mines d'Albi, de Douai, d'Alès et de Nantes 2002

IV-4 Le monoxyde s'oxyde ensuite selon : $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{NO}_{2(g)}$

IV-4 -1 En se fondant sur la notion de molécularité, justifier le fait que cette réaction n'ait pas lieu en une seule étape selon $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{NO}_{2(g)}$

Le mécanisme proposé est le suivant :



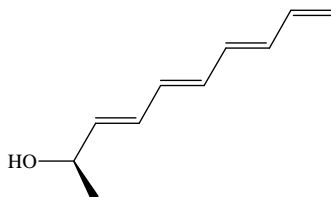
La vitesse de la réaction est définie par la relation : $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$ où $[\text{NO}_2]$ est la concentration de NO_2 .

IV-4-2 Le mécanisme est-il par stade ou en chaîne ? Justifier.

IV-4-3 Calculer la vitesse en fonction de $k_1, k_{-1}, k_2, [\text{NO}]$ et $[\text{O}_2]$. Quel est l'ordre global de la réaction ?

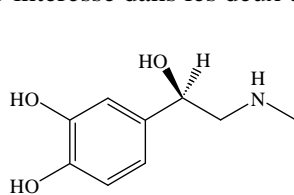
Troisième Partie : chimie organique (9 points)

- 1) Que sont des *isomères de constitution* ? des *stéréoisomères* ? Il existe deux types de stéréoisomères, lesquels ? Donner la définition de chacun de ces deux types de stéréoisomères.
- 2) Combien d'*isomères de constitution* portant une fonction alcool la molécule de formule brute $C_5H_{12}O$ possède-t-elle ? Les représenter et les nommer.
- 3) Combien de *stéréoisomères* la molécule suivante possède-t-elle ? Expliquer lesquels (sans les nommer entièrement).

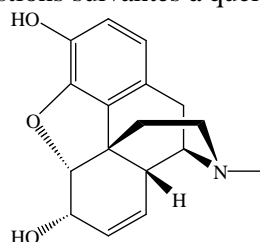


- 4) Que signifient les adjectifs *dextrogyre* et *lévogyre* ? Quel lien y a-t-il entre le caractère *dextrogyre* ou *lévogyre* d'une molécule possédant un carbone asymétrique et la configuration absolue de ce carbone asymétrique ?
- 5) Qu'appelle-t-on *mélange racémique* ? Démontrer qu'un mélange racémique n'a pas d'*activité optique*.
- 6) Une molécule qui possède un plan de symétrie ou un centre de symétrie peut-elle être chirale ?
- 7) Que savez-vous sur les propriétés physico-chimiques de deux énantiomères ? de deux diastéréoisomères ?

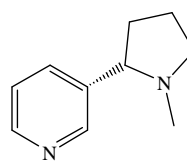
On s'intéresse dans les deux questions suivantes à quelques amines naturelles :



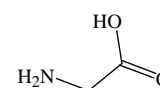
Adrénaline



Morphine



Nicotine



Glycine

- 8) Combien d'insaturations ces molécules comportent-elles ? Vérifier ce nombre à partir des formules brutes.
- 9) Combien de carbones asymétriques ces molécules comportent-elles ? (Marquer les carbones asymétriques d'une étoile sur les formules topologiques.)
- 10) Quelle est la configuration absolue de ces carbones ? (On indiquera l'ordre de priorité des substituants selon les règles de Cahn, Ingold et Prélog.)