

Samedi 18 novembre 2006  
**DS n°3**  
**Cinétique Chimique, Atomistique et Chimie Organique**  
**Correction**  
 Durée : 2 heures

**Première Partie : Autour de l'oxygène**

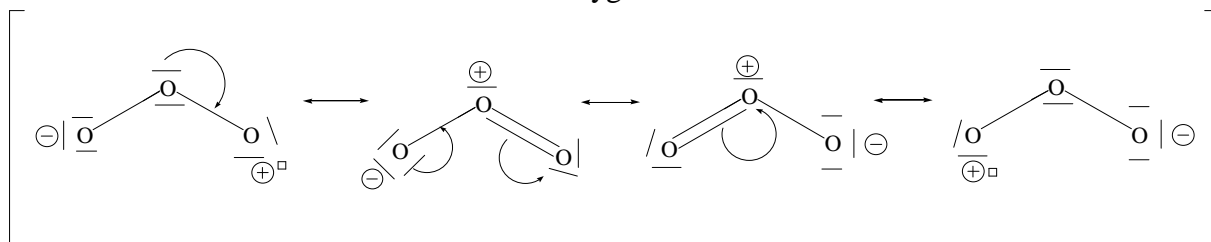
*Extrait du concours commun des Mines d'Albi, de Douai, d'Alès et de Nantes 2003*

D.1.1. Structure électronique à l'état fondamental de  ${}^{16}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$ .

D.1.2. Les isotopes possèdent un même nombre de protons ( 8 pour l'oxygène ) et un nombre de neutrons différent : 8 , 9 et 10 respectivement pour l'oxygène 16 , 17 et 18 .

D.1.3. Schéma de Lewis de la molécule de dioxygène :  $\langle \text{O}=\text{O} \rangle$

Formes mésomères de la molécule de trioxygène :



Forme minoritaire      Forme majoritaire      Forme majoritaire      Forme minoritaire

Géométrie :  $\text{AX}_2\text{E}_1$ , molécule coudée. L'angle formé par les atomes d'oxygène est un peu inférieur à  $120^\circ$  du fait de la forte répulsion de type E/AX engendrée par le doublet non liant.

La forme réelle est un hybride de résonance entre deux formes mésomères majoritaires et deux formes très minoritaires (car l'oxygène chargé + ne respecte pas la règle de l'octet dans ces formes minoritaires).

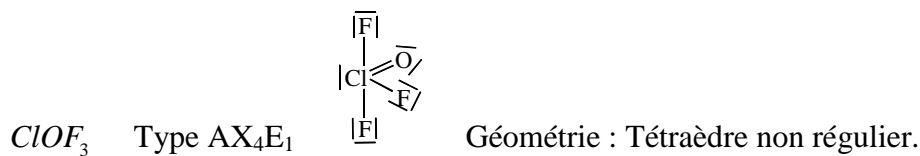
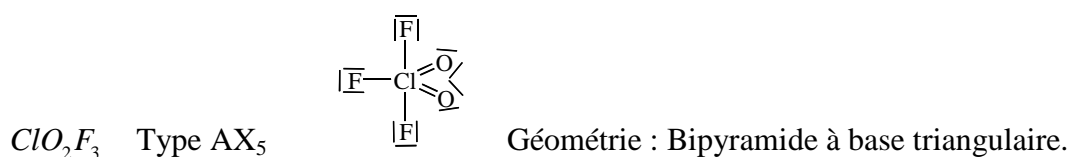
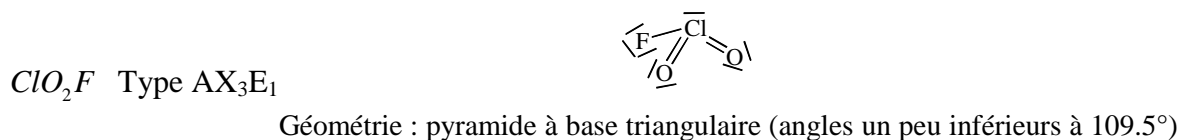
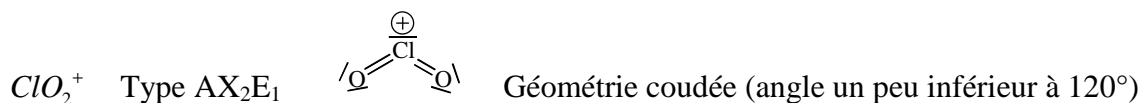
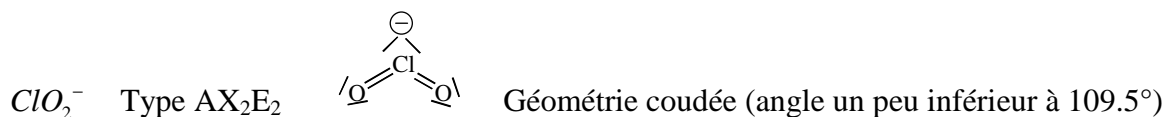
D.1.4. Schéma de Lewis de la molécule d'eau :  $\text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{O}}-\text{H}$

Schéma de Lewis de la molécule d'eau oxygénée :  $\text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{O}}-\overset{\curvearrowright}{\text{O}}-\text{H}$

$\vec{\mu} = \delta \overline{AB}$  avec  $\delta$  la valeur absolue de la charge partielle, A l'atome le plus électronégatif (porteur de  $-\delta$ ) et B l'atome le moins électronégatif (porteur de  $+\delta$ ).  $\vec{\mu}$  s'exprime en C.m ou en Debye (D) :  $1\text{D} = 0.333 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$ .

Le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons qui la composent.

L'eau est polaire et l'eau oxygénée apolaire (mettre les charges partielles, les moments dipolaires des liaisons ainsi que le moment résultant pour  $\text{H}_2\text{O}$  sur les schéma de Lewis précédents).



D.3.1.a. Un intermédiaire réactionnel est une espèce chimique qui correspond à un *minimum local d'énergie potentielle sur le profil réactionnel*. Un intermédiaire réactionnel apparaît dans les étapes du mécanisme réactionnel mais n'est ni un réactif, ni un produit et est entièrement consommé à la fin de la réaction.

Si l'intermédiaire réactionnel est très réactif (c'est-à-dire qu'il disparaît aussi vite qu'il se forme) comme c'est souvent le cas pour les intermédiaires réactionnels radicalaires, carbocationiques ou carbanioniques, on peut lui appliquer le principe de l'état quasi-stationnaire (ou de Bodenstein) et considérer que sa vitesse globale de formation est nulle hors de la « période d'induction », période étant de toute façon d'autant plus courte que l'intermédiaire réactionnel est réactif.

Dans l'exemple de l'énoncé, l'atome  $\cdot O \cdot$  est un radical libre très réactif avec 2 électrons célibataires.

$$D.3.1.b. v_{disparition\_ozone} = -\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][\cdot O \cdot] + k_2[O_3][\cdot O \cdot]$$

$$\text{On applique l'AEQS à } \cdot O \cdot : \frac{d[\cdot O \cdot]}{dt} = 0 \Rightarrow k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][\cdot O \cdot] - k_2[O_3][\cdot O \cdot] = 0$$

$$\text{d'où : } [\cdot O \cdot] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} \Rightarrow v_{disparition\_ozone} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

D'autre part, la vitesse volumique du processus est :

$$v = -\frac{d[O_3]}{2dt} = \frac{v_{\text{disparition\_ozone}}}{2} = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

D.3.1.c. L'augmentation de  $[O_2]$  diminue la vitesse volumique de réaction, le dioxygène est bien un inhibiteur de la réaction.

D.3.2.a. Les étapes sont :

- l'initiation : formation des radicaux  $ClO_2^\circ$ , centres actifs, par (1).
- la propagation : avec ici transfert (création d'un nouveau radical) (2) et bouclage de la chaîne (régénération du radical de propagation  $ClO_2^\circ$ ) (3).
- la terminaison : réaction de disparition des radicaux porteurs de chaîne  $ClO_2^\circ$  (4).

D.3.2.b. La vitesse augmente avec la concentration en dichlore ; le dichlore intervient dans le mécanisme mais n'intervient pas dans le bilan de décomposition, c'est bien un catalyseur.

D.3.2.c.  $v_{\text{initiation}} = v_{(1)} = k_1[Cl_2][O_3] \Rightarrow l = \frac{k_3}{\sqrt{2k_1k_4}} [Cl_2]^{-1/2} [O_3]^{1/2}$

L'augmentation de  $[Cl_2]$  diminue la longueur de chaîne, c'est-à-dire diminue le nombre de bouclages des étapes de propagation à partir d'un seul radical  $ClO_2^\circ$ .

## Deuxième Partie : Oxydation du monoxyde d'azote

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

**IV-4-1** En phase gazeuse, une rencontre de trois molécules est très peu probable.

**IV-4-2** C'est un mécanisme par stade. L'intermédiaire  $N_2O_2$  n'est pas régénéré par le mécanisme.

**IV-4-3**  $v_1 \approx v_{-1}$  car équilibre rapidement établi (justification complète dans le TD n°4), donc :  $k_1[NO]^2 \approx k_{-1}[N_2O_2]$  .

D'autre part :  $v = v_2 = k_2[N_2O_2][O_2]$  (approximation de l'étape cinétiquement déterminante), donc :

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [NO]^2 [O_2] \quad \text{L'ordre global est 3.}$$

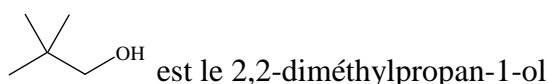
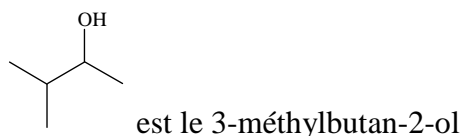
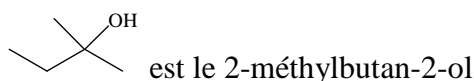
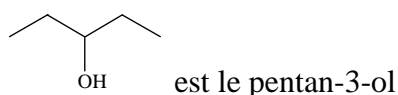
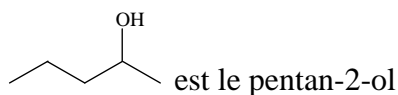
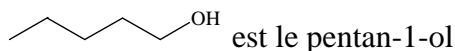
## Troisième Partie : chimie organique

1) *Isomères de constitution* : molécules différentes ayant même formule brute, mais des formules semi-développées différentes.

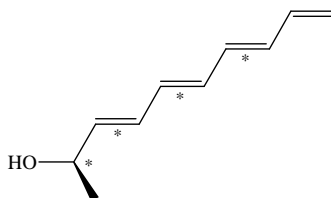
*Stéréoisomères* : molécules différentes ayant même formule brute, même formule semi-développée plane, mais un arrangement des atomes dans l'espace différent.

Il existe deux types de stéréoisomères, les énantiomères et les diastéréoisomères. Deux énantiomères sont des molécules images l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables. Deux diastéréoisomères sont deux stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères.

2) La molécule de formule brute  $C_5H_{12}O$  a 8 isomères de constitution portant une fonction alcool :



3) Cette molécule possède **16** stéréoisomères. En effet, les trois doubles liaisons signalées par une étoile peuvent être de stéréochimie Z ou E, ce qui fait déjà 8 possibilités et le carbone signalé par une étoile est asymétrique et peut être de configuration absolue R ou S, ce qui multiplie encore par deux le nombre de stéréoisomères existants.



4) Une substance est dite dextrogyre si elle fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement dans le sens des aiguilles d'une montre.  
Une substance est dite lévogyre si elle fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.

Une molécule qui possède un carbone asymétrique présente deux énantiomères, dans l'un, le carbone est de configuration absolue R et dans l'autre, il est S. Deux énantiomères ont des

pouvoirs rotatoires opposés : si l'un est dextrogyre, l'autre est lévogyre. En revanche, il n'existe aucune corrélation universelle entre le caractère *dextrogyre* ou *lévogyre* d'une molécule possédant un carbone asymétrique et la configuration absolue de ce carbone asymétrique.

5) Un *mélange racémique* est un mélange équimolaire de deux énantiomères.

Pour démontrer qu'un mélange racémique n'a pas d'*activité optique*, on utilise la loi de Biot et le fait que deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires opposés :

$$\alpha = \ell \cdot \sum_i [\alpha_0]_i \cdot C_i = \ell \cdot ([\alpha_0]_R \cdot C_R + [\alpha_0]_S \cdot C_S)$$

Or,  $C_R = C_S = C$  car le mélange est équimolaire et  $[\alpha_0]_R = -[\alpha_0]_S$ , donc :

$$\boxed{\alpha = \ell \cdot C ([\alpha_0]_R - [\alpha_0]_R) = 0}$$

6) Non.

7) Deux énantiomères ont des propriétés physico-chimiques *identiques au sein d'un environnement achiral* et *différentes au sein d'un environnement chiral*.

Deux diastéréoisomères ont des propriétés physico-chimiques *différentes*.

8) *Nombres d'insaturations* :

i(adrénaline) = 4 (1 cycle + 3 doubles liaisons)

i(morphine) = 9 (5 cycles + 4 doubles liaisons)

i(nicotine) = 5 (2 cycles + 3 doubles liaisons)

i(glycine) = 1 (1 double liaison)

*Formules brutes* :

Adrénaline :  $C_9H_{13}NO_3$

Morphine :  $C_{17}H_{19}NO_3$

Nicotine :  $C_{10}H_{14}N_2$

Glycine :  $C_2H_5NO_2$

On retrouve bien les nombres d'insaturations avec la formule :  $i = \frac{2x - y + z + 2}{2}$

Où x est le nombre d'atomes tétravalents, y est le nombre d'atomes monovalents et z est le nombre d'atomes trivalents de la molécule.

$$\text{Adrénaline : } C_9H_{13}NO_3 \quad i = \frac{2 \times 9 - 13 + 1 + 2}{2} = 4$$

$$\text{Morphine : } C_{17}H_{19}NO_3 \quad i = \frac{2 \times 17 - 19 + 1 + 2}{2} = 9$$

$$\text{Nicotine : } C_{10}H_{14}N_2 \quad i = \frac{2 \times 10 - 14 + 2 + 2}{2} = 5$$

$$\text{Glycine : } C_2H_5NO_2 \quad i = \frac{2 \times 2 - 5 + 1 + 2}{2} = 1$$

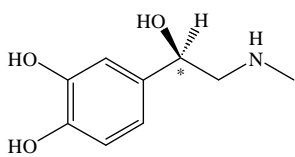
9) *Carbones asymétriques* :

Adrénaline : 1

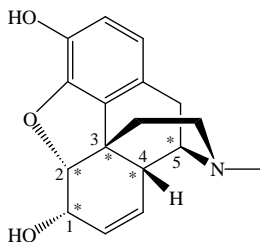
Morphine : 5

Nicotine : 1

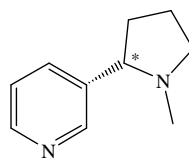
Glycine : 0



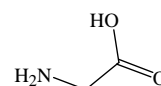
Adrénaline



Morphine

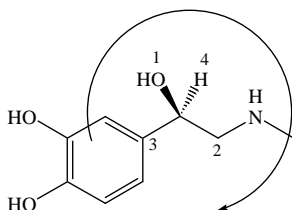


Nicotine

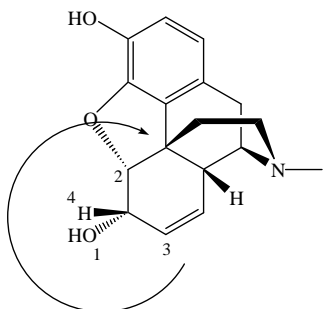


Glycine

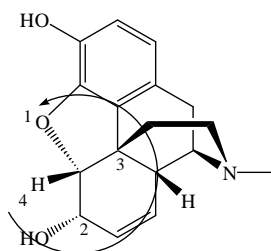
10) Adrénaline : R



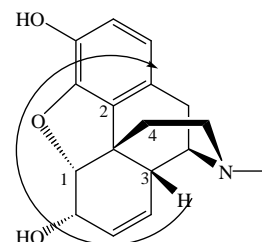
Morphine : 1S, 2R, 3S, 4R, 5R.



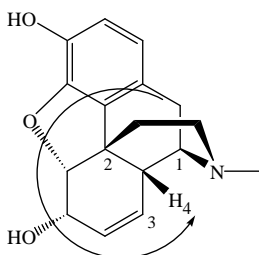
Mais 4 devant, donc S.



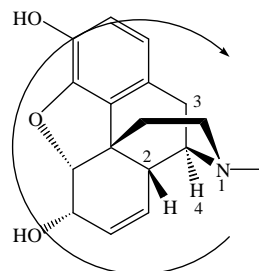
Mais 4 devant, donc R.



Mais 4 devant, donc S.

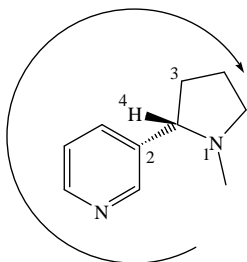


Mais 4 devant, donc R.



R

Nicotine : S



Mais 4 devant, donc S.