

1. Architecture de la matière

1.1 L'élément iode

1.1.1 I (53) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$ famille des halogènes $ns^2 np^5$

1.1.2 $Z^*(5s\ 5p) = Z - \sigma(5s\ 5p) = 53 - (6 \times 0,35 + 18 \times 0,85 + 28 \times 1) = 7,60$

1.1.3 $I + e^- \rightarrow I^- (-E_{ae})$; $E_{ae} = E(I) - E(I^-) = 7 E_{5s\ 5p}(I) - 8 E_{5s\ 5p}(I^-) = 13,7\text{ eV}$

$$= -13,6 \cdot \left(\frac{Z_{5s\ 5p}^*}{n_5^*} \right)^2 = -13,6 \cdot \left(\frac{7,60}{4,0} \right)^2 = -49,10\text{ eV}$$

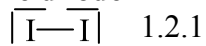
N.B. : $E_{5s\ 5p}(I)$

$$= -13,6 \cdot \left(\frac{Z_{5s\ 5p}^*}{n_5^*} \right)^2 = -13,6 \cdot \left(\frac{7,60 - 0,35}{4,0} \right)^2 = -44,68\text{ eV}$$

$E_{5s\ 5p}(I^-)$

$\Delta_f H^\circ = Na \cdot E_{ae} = 1320\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit une très forte surévaluation, modèle de Slater approximatif surtout quand n augmente.

1.2 Le diiode

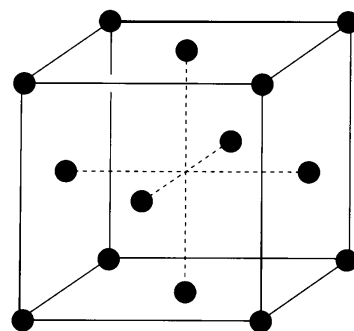


1.2.2

a) cfc : I / I = [12]

b) $V = a \cdot b \cdot c = 3,40 \cdot 10^{-28}\text{ m}^3$; $Z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \cdot M(I_2)}{Na \cdot V} = 4,95 \cdot 10^3\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 4,95\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$



c) Motif = molécule de diiode ; le cristal moléculaire a une cohésion assurée par des forces intermoléculaires de Van der Waals (interaction dipôle instantané / dipôle instantané).

Chaque molécule ayant 12 plus proches voisines et la liaison étant commune à deux molécules, il vient : $I_2(s)$ ($I_2(g)$ et $(\text{sub}H^\circ = 6 \cdot \text{EVdW})$ ($\text{EVdW} = 10,4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

1.3. Les ions iodate et triiodure

Les mésomères (ont le plus forts poids car nombre minimal de charges.

Formulation VSEPR : AX3E1

Géométrie : pyramide trigonale

Formulation VSEPR : AX2E3

Géométrie : linéaire pour minimiser les répulsions des paires libres

2. Réactions en solution aqueuse

2.1 Solubilité du diiode

2.1.1 $s = [I_2]_{eq} = K_s \cdot C^\circ = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

2.1.2

$I_3^- + 2 e^- \rightleftharpoons 3 I^-$ (1) $E_1 = 0,54 + 0,03 \text{ EMBED Equation.3}$

$3 I_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 I_3^-$ (2) $E_2 = 0,79 + 0,03 \text{ EMBED Equation.3}$

A l'équilibre $E_1 = E_2$ et $0,79 - 0,54 = 0,03 \text{ EMBED Equation.3} = 0,03 \log(K_f)$ soit $K_f = 600$.

$s = [I_2]_{eq} + [I_3^-]_{eq}$ avec $[I_2]_{eq} = K_s$; $[I^-]_{eq} = C_0 - [I_3^-]_{eq}$ et $[I_3^-]_{eq} = K_f [I_2]_{eq} [I^-]_{eq}$

Soit $[I_3^-]_{eq} = \text{EMBED Equation.3} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ avec $K_f \cdot K_s = 0,78$

$s = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ soit environ 35 fois plus que dans l'eau pure.

2.2 Diagramme E-pH de l'eau d'iode

2.2.1

a) $C = 2 [I_2]_{eq} + 3 [I_3^-]_{eq} + [I^-]_{eq} + [HIO_3]_{eq} + [IO_3^-]_{eq}$

b) I^- (-I); I_3^- (-I/III); I_2 (0); HIO_3 et IO_3^- (+V)

2.2.2

2.2.3

$I_3^- + 2 e^- \rightleftharpoons 3 I^-$ (1) $E_1 = 0,54 + 0,03 \text{ EMBED Equation.3}$ avec frontière $C = [I^-]_{eq} + 3 [I_3^-]_{eq}$

Soit $[I^-]_{eq} = C/2$ et $[I_3^-]_{eq} = C/6$ et $E_1 = 0,60 \text{ V}$

$3 I_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 I_3^-$ (2) $E_2 = 0,79 + 0,03 \text{ EMBED Equation.3}$ avec frontière $C = 2 [I_2]_{eq} + 3 [I_3^-]_{eq}$

Soit $[I_2]_{eq} = C/4$ et $[I_3^-]_{eq} = C/6$ et $E_2 = 0,75 \text{ V}$

HIO_3 / I_2 si $pH < 0,8$ $2 HIO_3 + 10 H_3O^+ + 10 e^- \rightleftharpoons I_2 + 16 H_2O$ (3)

$E_3 = 1,17 + 0,006 \text{ EMBED Equation.3}$ avec frontière $C = 2 [I_2]_{eq} + [HIO_3]_{eq}$

Soit $[I_2]_{eq} = C/4$; $[HIO_3]_{eq} = C/2$ et $E_3 = 1,16 - 0,06 \text{ pH}$ avec $E_3(pH = 0,8) = 1,1 \text{ V}$

IO_3^- / I_2 si $pH > 0,8$ alors EMBED Equation.3

$E_3' = 1,17 + 0,006 \text{ EMBED Equation.3}$ avec frontière $C = 2 [I_2]_{eq} + [IO_3^-]_{eq}$

Soit $[I_2]_{eq} = C/4$; $[IO_3^-]_{eq} = C/2$ et $E_3' = 1,17 - 0,072 \text{ pH}$ avec $E_3'(pH = 0,8) = 1,11 \text{ V}$

2.2.4

On constate l'intersection de (2) et (3') $0,75 = 1,17 - 0,072 \text{ pH}$ soit $pH_i = 5,8$;

à $pH > pH_i$ il y a dismutation de I_2 en I_3^- et IO_3^- ; $8 I_2 + 9 H_2O \rightleftharpoons 5 I_3^- + IO_3^- + 6 H_3O^+$

nouveau couple : IO_3^- / I_3^- : EMBED Equation.3

$3 IO_3^- + 18 H_3O^+ + 16 e^- \rightleftharpoons I_3^- + 27 H_2O$ (4)

$E_4 = 1,15 + 0,00375 \text{ EMBED Equation.3}$ avec frontière $C = 3 [I_3^-]_{eq} + [IO_3^-]_{eq}$

Soit $[I_3^-]_{eq} = C/6$; $[IO_3^-]_{eq} = C/2$ et $E_4 = 1,14 - 0,067 \text{ pH}$

On constate l'intersection de (1) et (4) $0,60 = 1,14 - 0,0675 \text{ pH}$ soit $pH_{ii} = 8,0$;

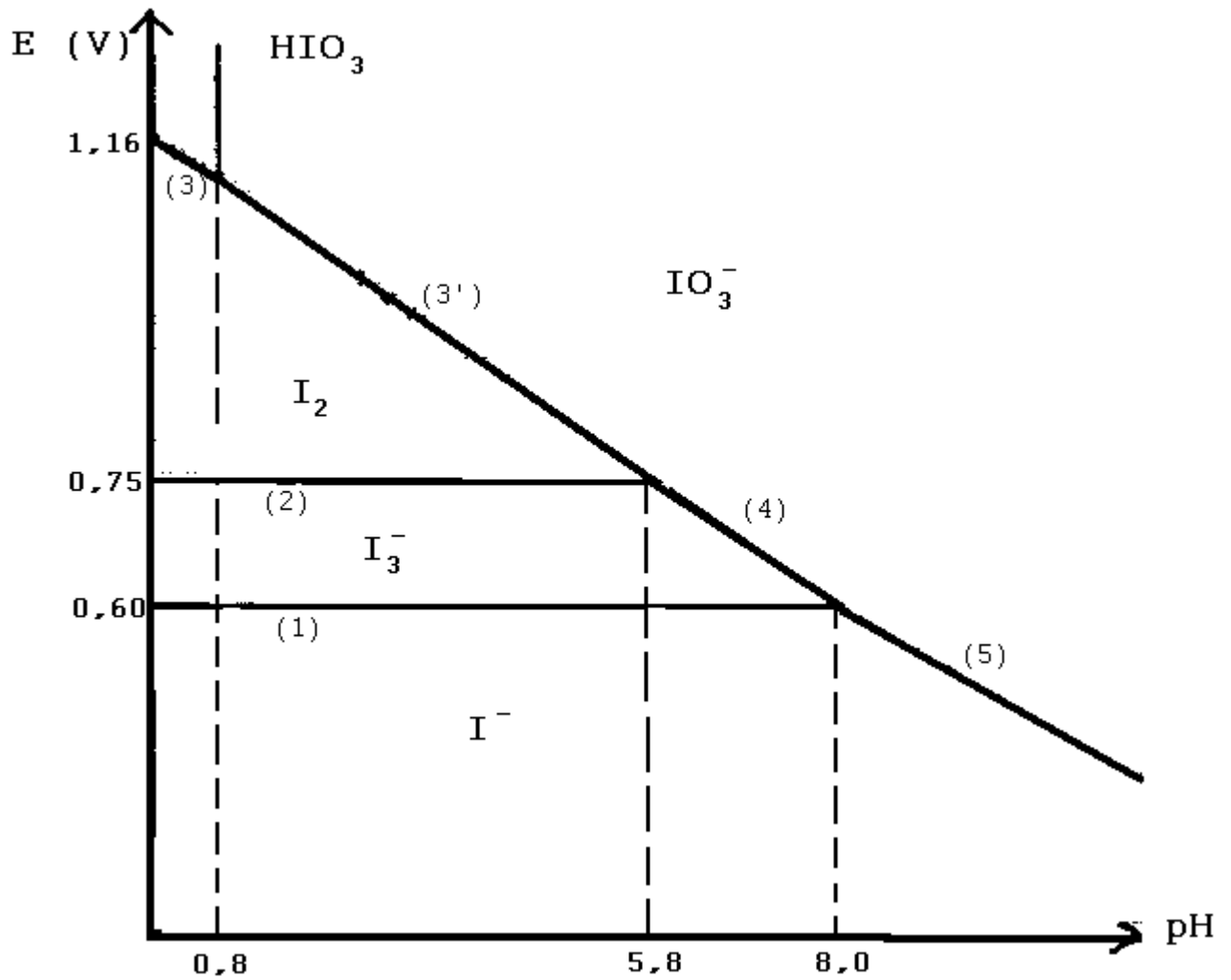
à $pH > pH_{ii}$ il y a dismutation de I_3^- en I^- et IO_3^- ; $I_3^- + 3 H_2O \rightleftharpoons 2 I^- + IO_3^- + 2 H_3O^+$

nouveau couple : IO_3^- / I^- : on trace par continuité, seule la pente nous intéresse

$IO_3^- + 6 H_3O^+ + 6 e^- \rightleftharpoons I^- + 9 H_2O$ (5) $E_5 = E_5^\circ + 0,001 \text{ EMBED Equation.3} = E_5^\circ - 0,06$

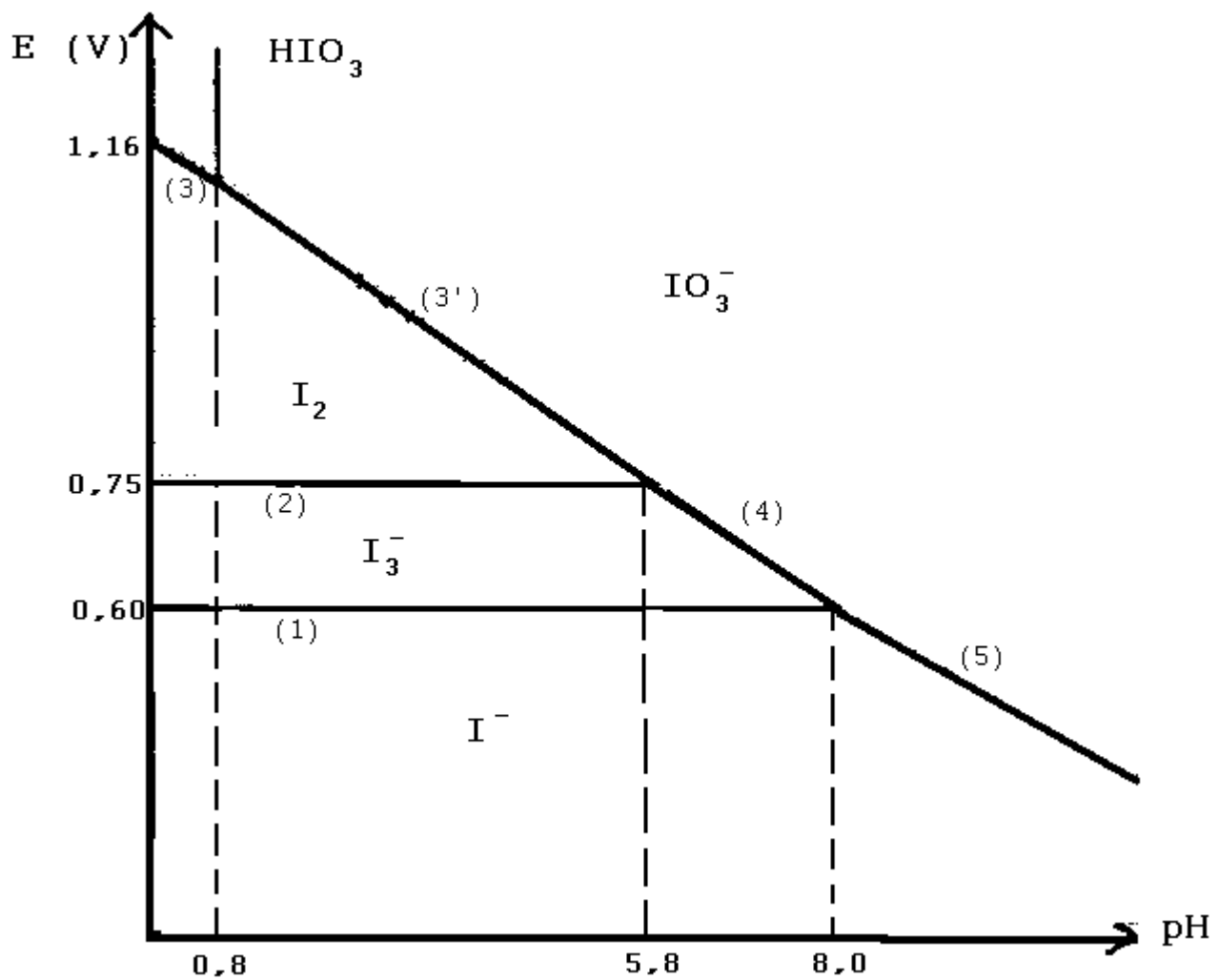
pH

$$\delta + [\overline{I} \rightarrow \overline{Cl}] \delta -$$

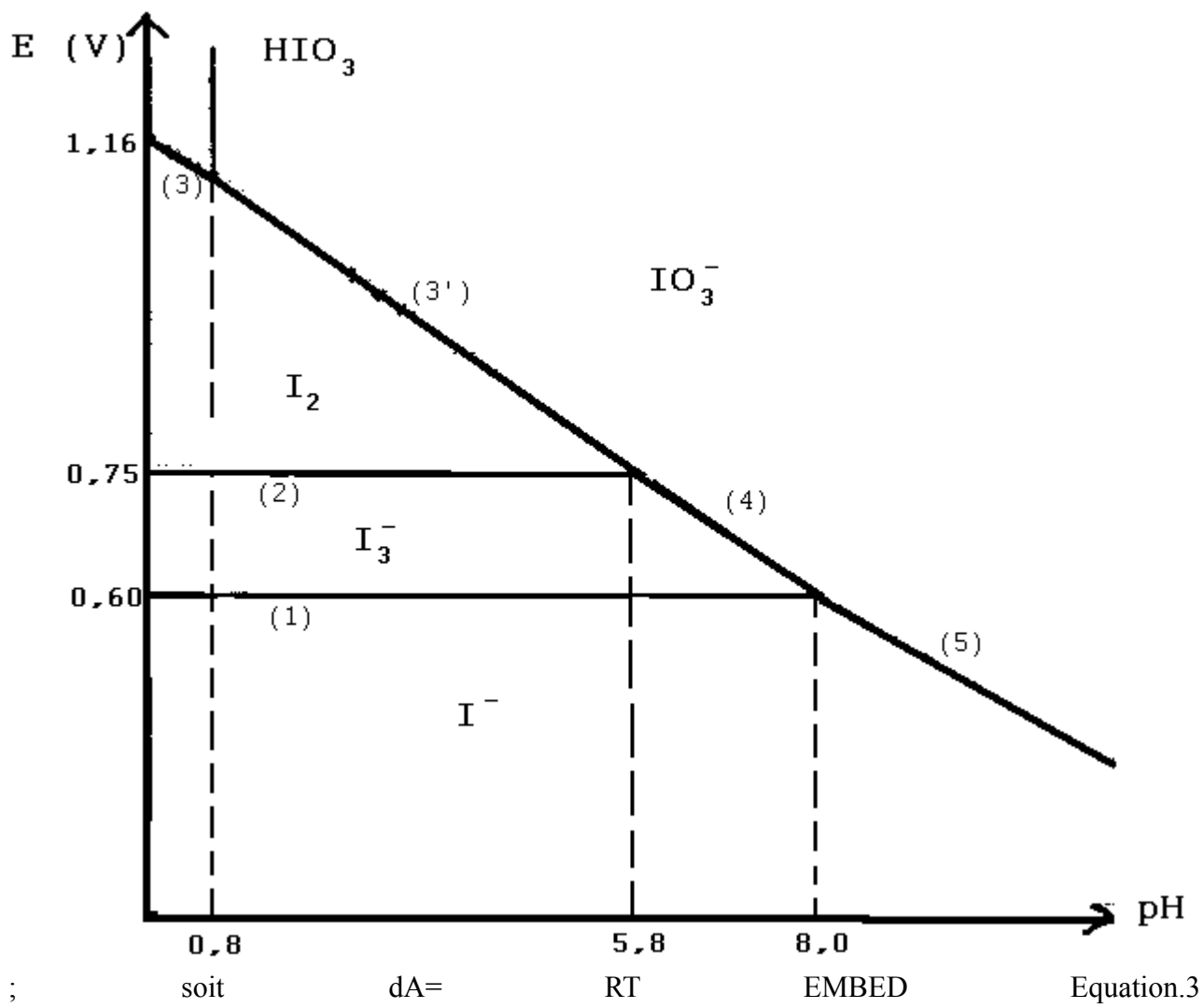


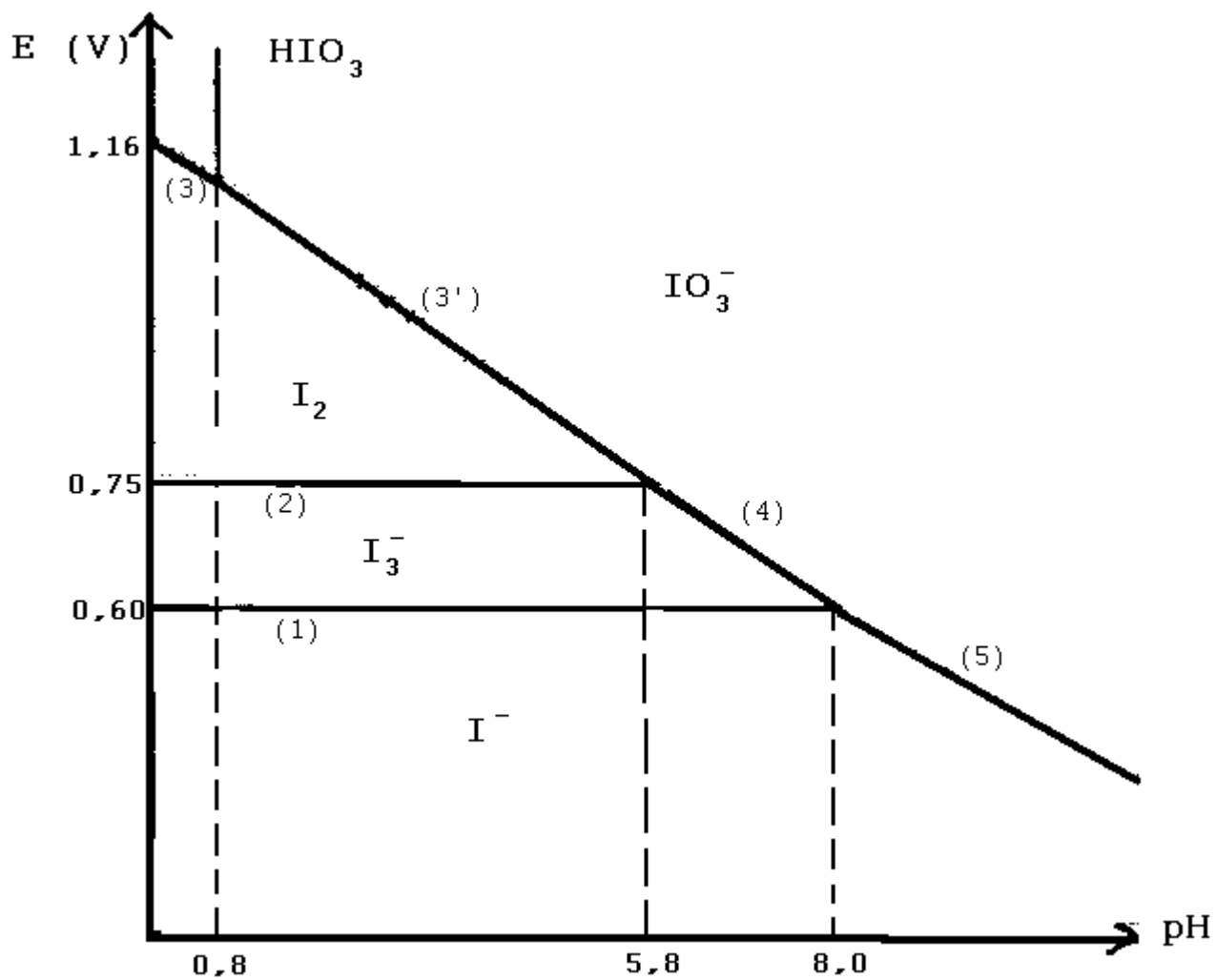
a)

En milieu basique, I_2 et I_3^- se dismutent en I^- et IO_3^- , ce qui facilite la dissolution du diiode solide ; la réaction peut s'écrire : $3 I_2(s) + 6 HO^- \rightarrow 5 I^- + IO_3^- + 3 H_2O$; c'est donc $3 [IO_3^-]$ qui nous donne la solubilité du diiode. Thermodynamique et cinétique chimiques Etude de l'équilibre et de la cinétique de son établissement $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$; soit x le taux de conversion $EIC0C00EqC01-x)C01-x)2C0x$ Or $P = CRT$, soit EMBED Equation.3

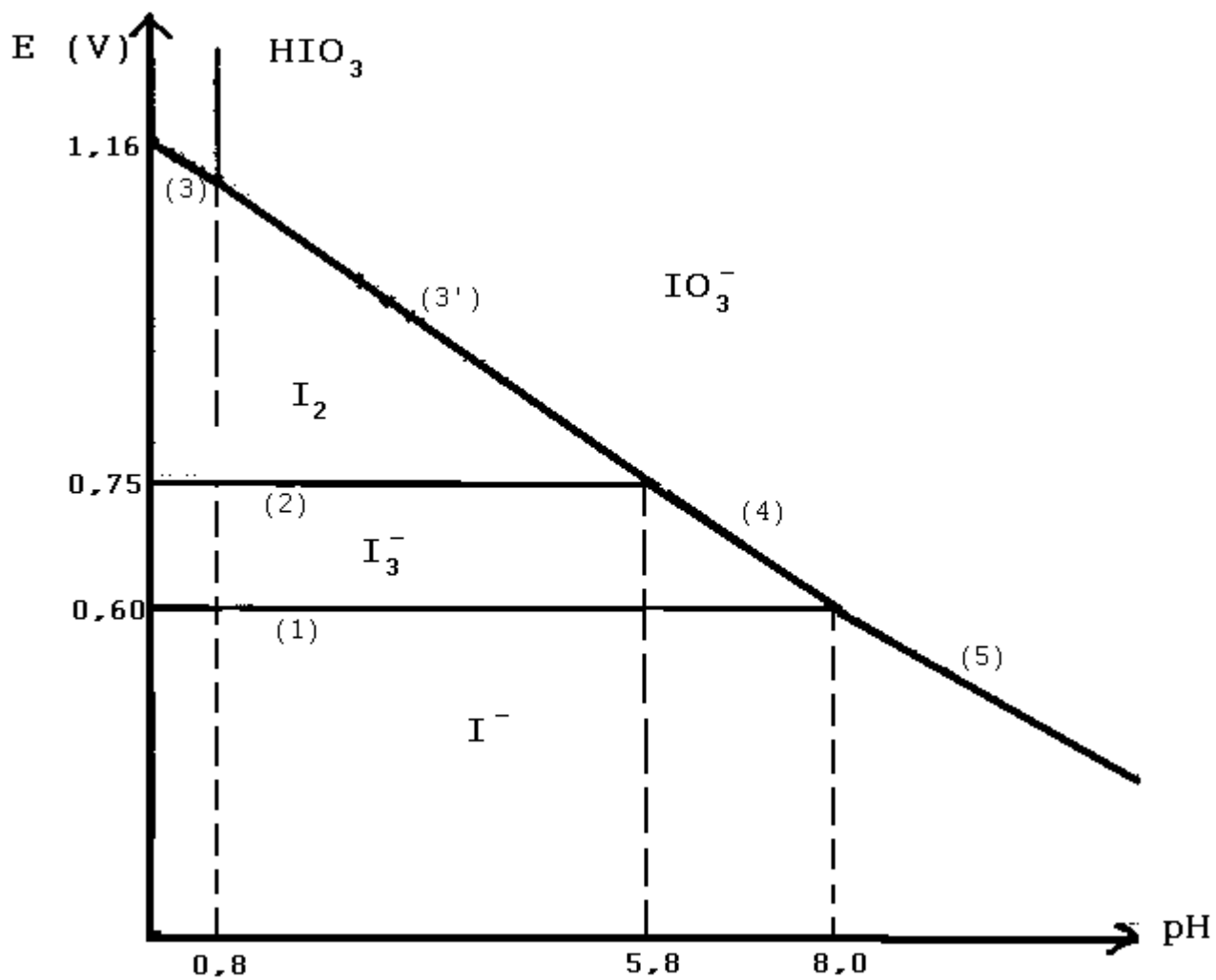


et $rG^\circ = -RT \ln K^\circ = 22,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ gaz} = 0$ donc la pression est sans influence sur l'équilibre. $A = A^\circ(T)$ $-RT \ln Q$; $dA = -RT d \ln Q$ avec EMBED Equation.3





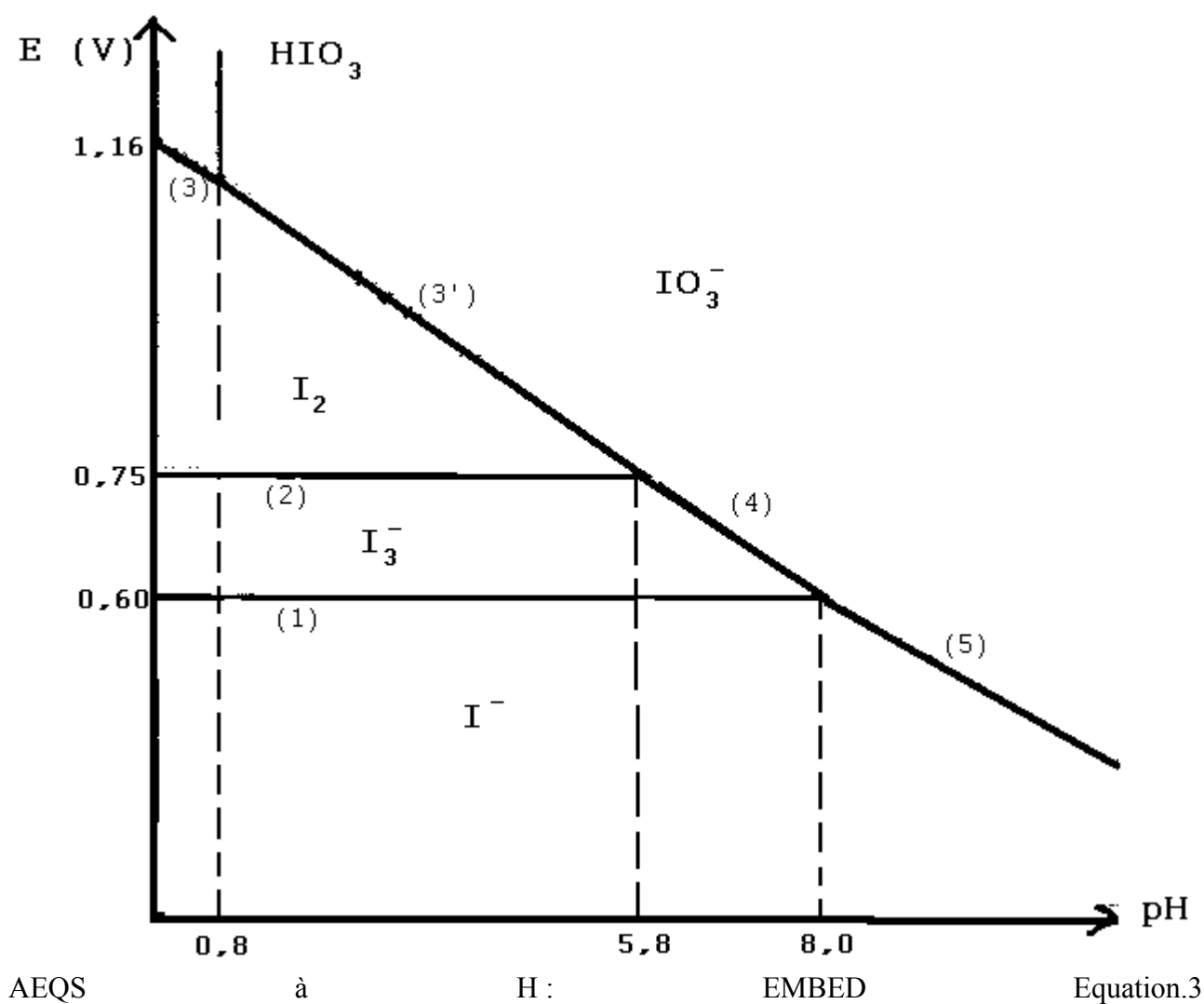
Conclusion : un ajout se traduit par $dnH_2 > 0$ $dA > 0$ évolution dans le sens direct. A l'équilibre $v = 0 = v_1 - v_2 = k_1 [H_2]_{eq} \cdot [I_2]_{eq} - k_2 [HI]_{2eq}$ EMBED Equation.3

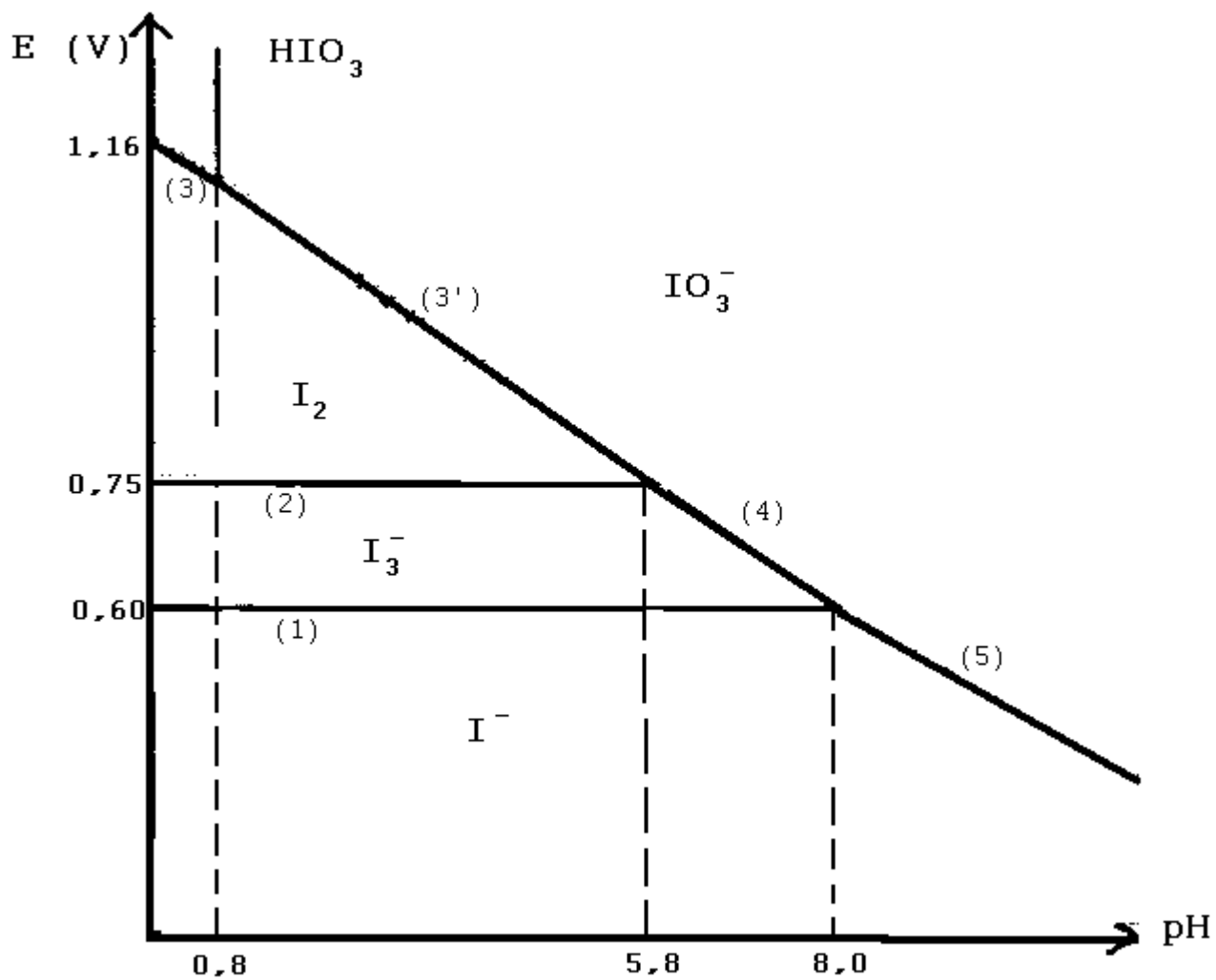


.Mécanisme réactionnel de photolyse de dissociation de $\text{HI}_2 \rightleftharpoons \text{HI} + \text{H}_2 + \text{I}_2$; il s'agit d'une réaction par stade car H formé par la première étape est consommé par la suite sans être jamais régénéré.3.2.2

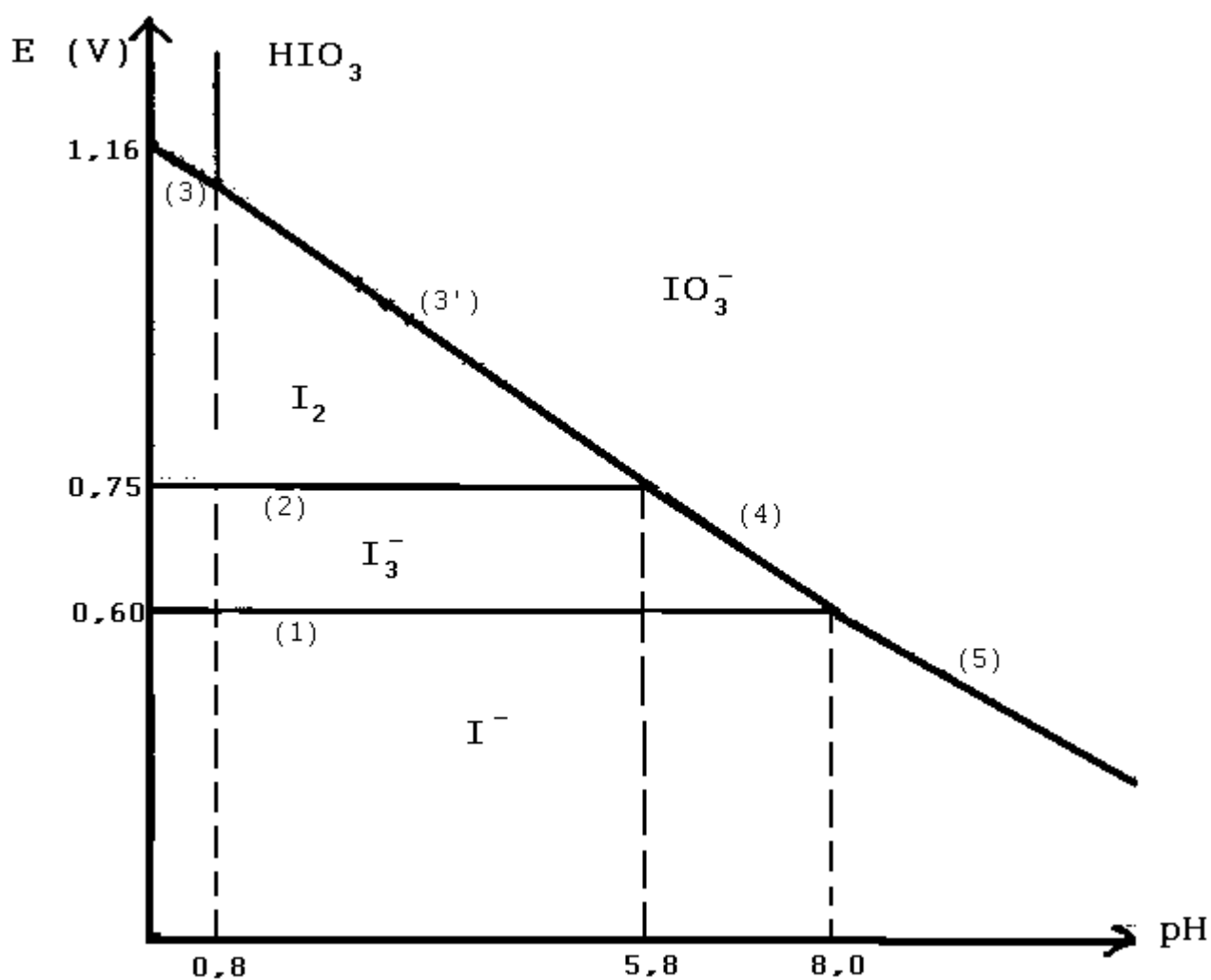
EMBED

Equation.3

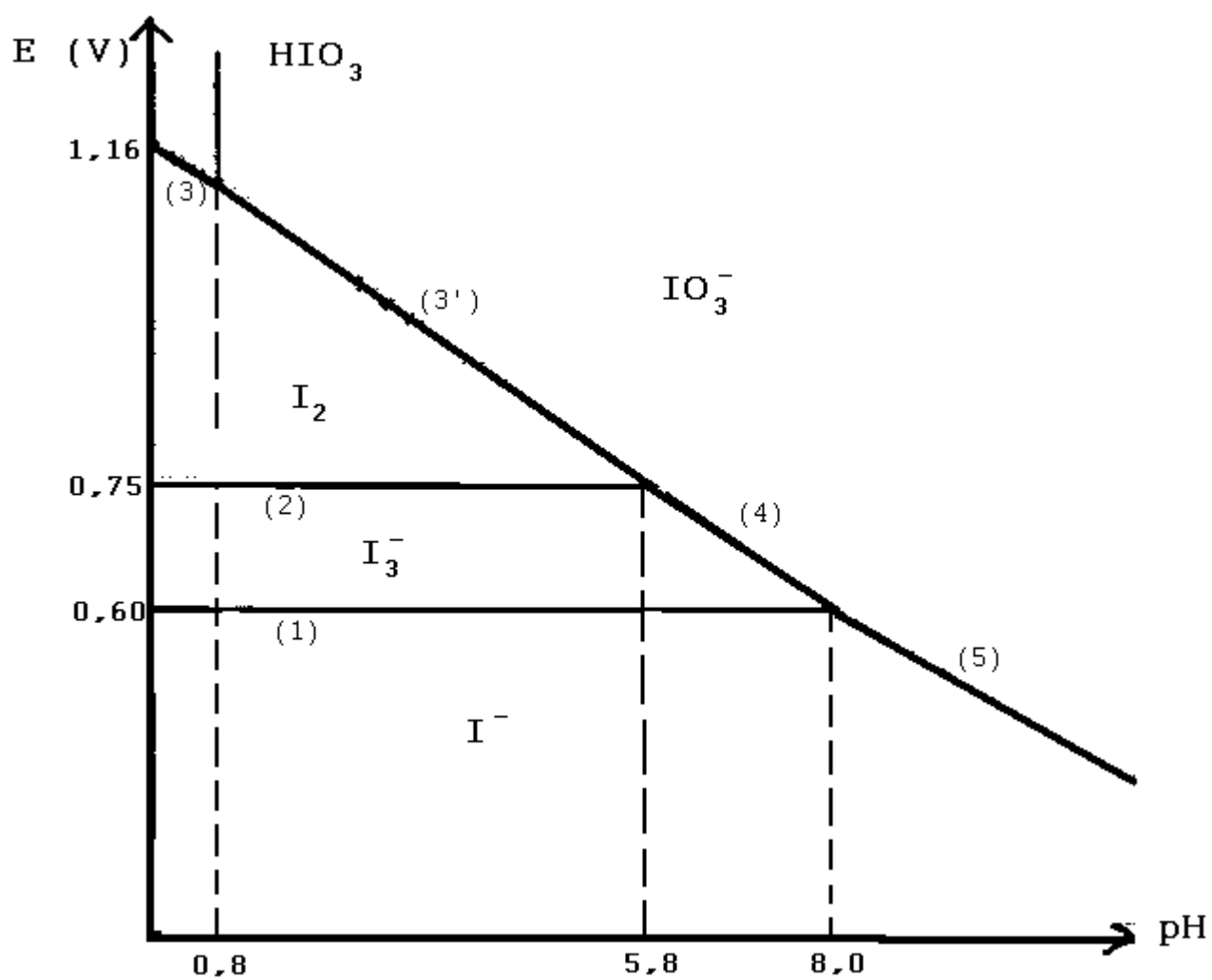


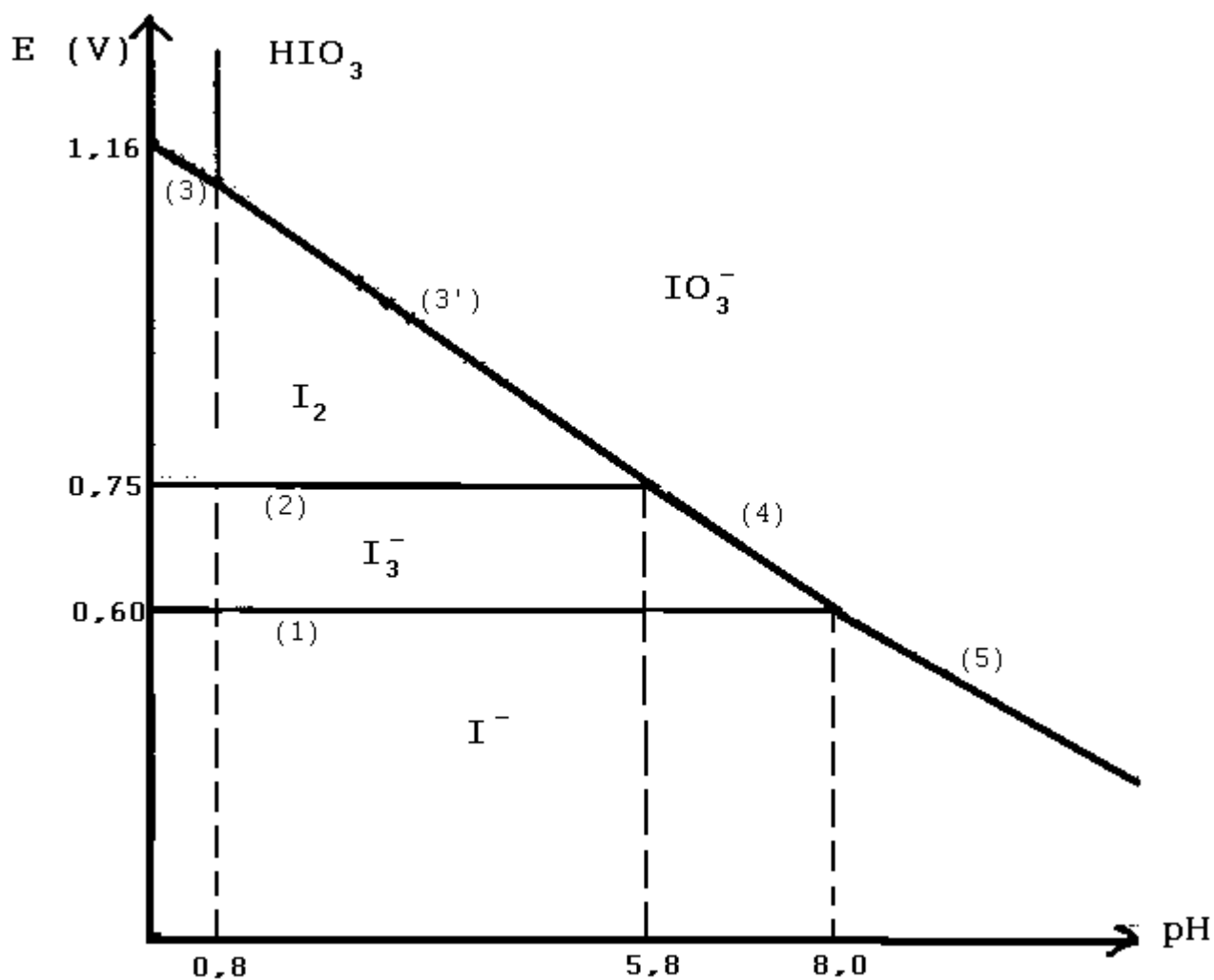


Chimie organique Etude d'une réaction d'addition électrophile la molécule est polaire car l'iode et le chlore n'ont pas la même électronégativité ; $\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{I})$.

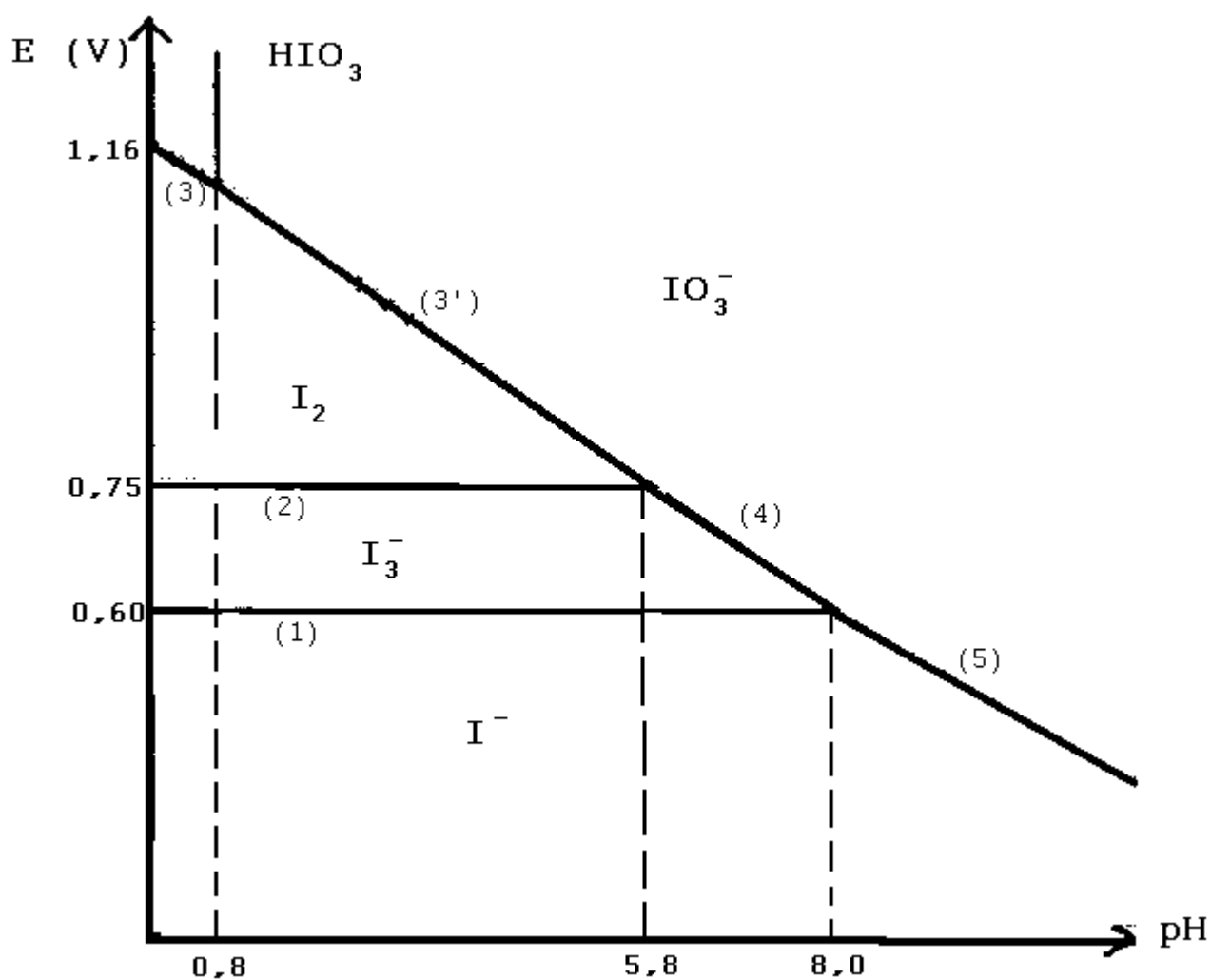


Le mécanisme passe par un ion ponté iodonium car l'électrophile I^+ est volumineux qui est attaqué par le nucléophile Cl^- sur le carbone le plus substitué dont la charge positive est la plus stabilisée (équivalent de la règle de Markovnikov). EMBED Equation.3

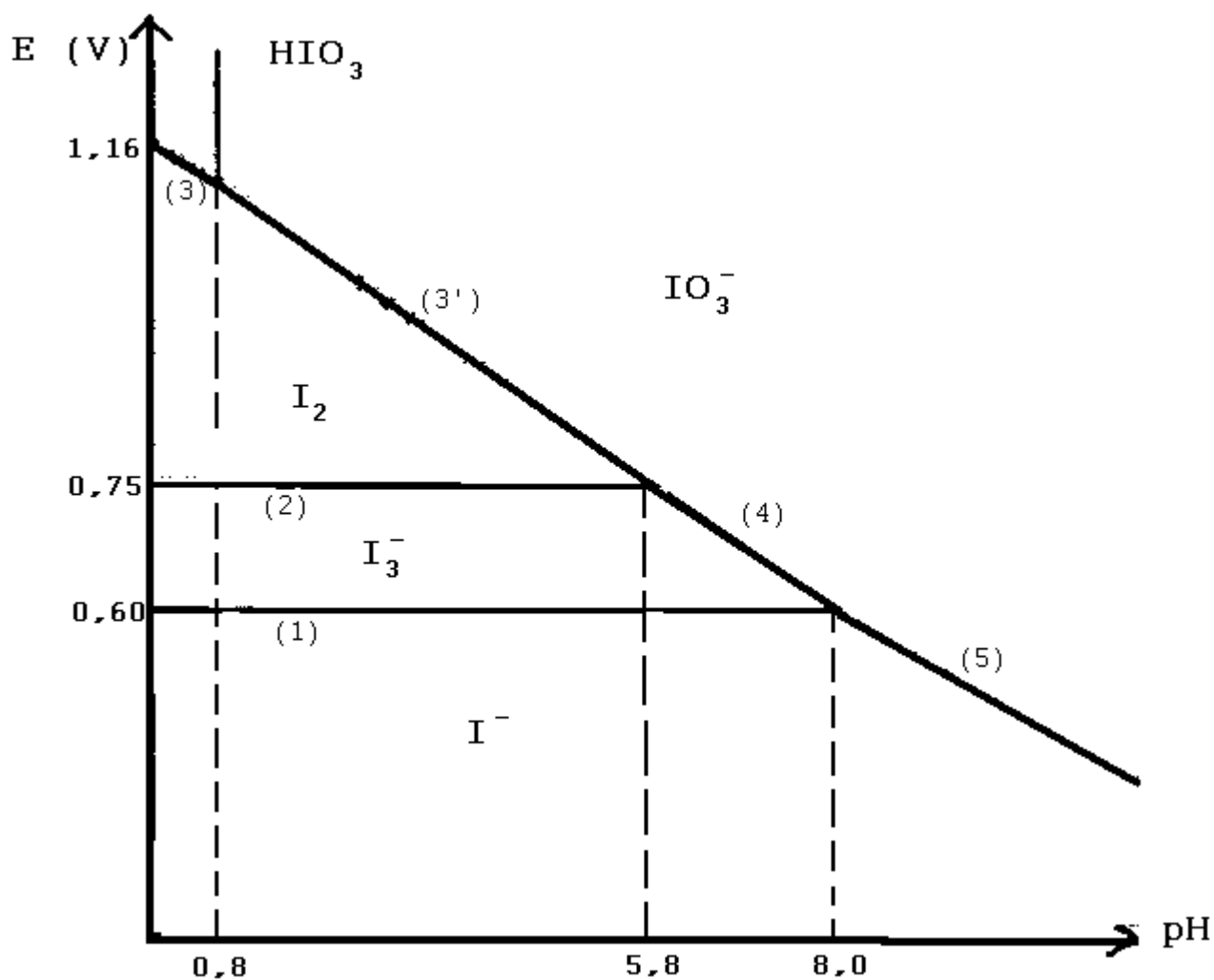




HO orbitale moléculaire la plus haute en énergie qui possède des électrons, ici celle de E3 ;BV orbitale moléculaire la plus basse en énergie qui ne possède pas d'électron, celle de E4.Ci dessous le diagramme d'OM du dichlore ; cas non corrélé car les niveaux 3s et 3p ont des énergies très différentes.



Pour ICl qui est isoélectronique de Cl_2 les HO sont x^* et y^* , la BV est z^* . L'atome d'iode a le plus fort coefficient car il est le moins électronégatif :

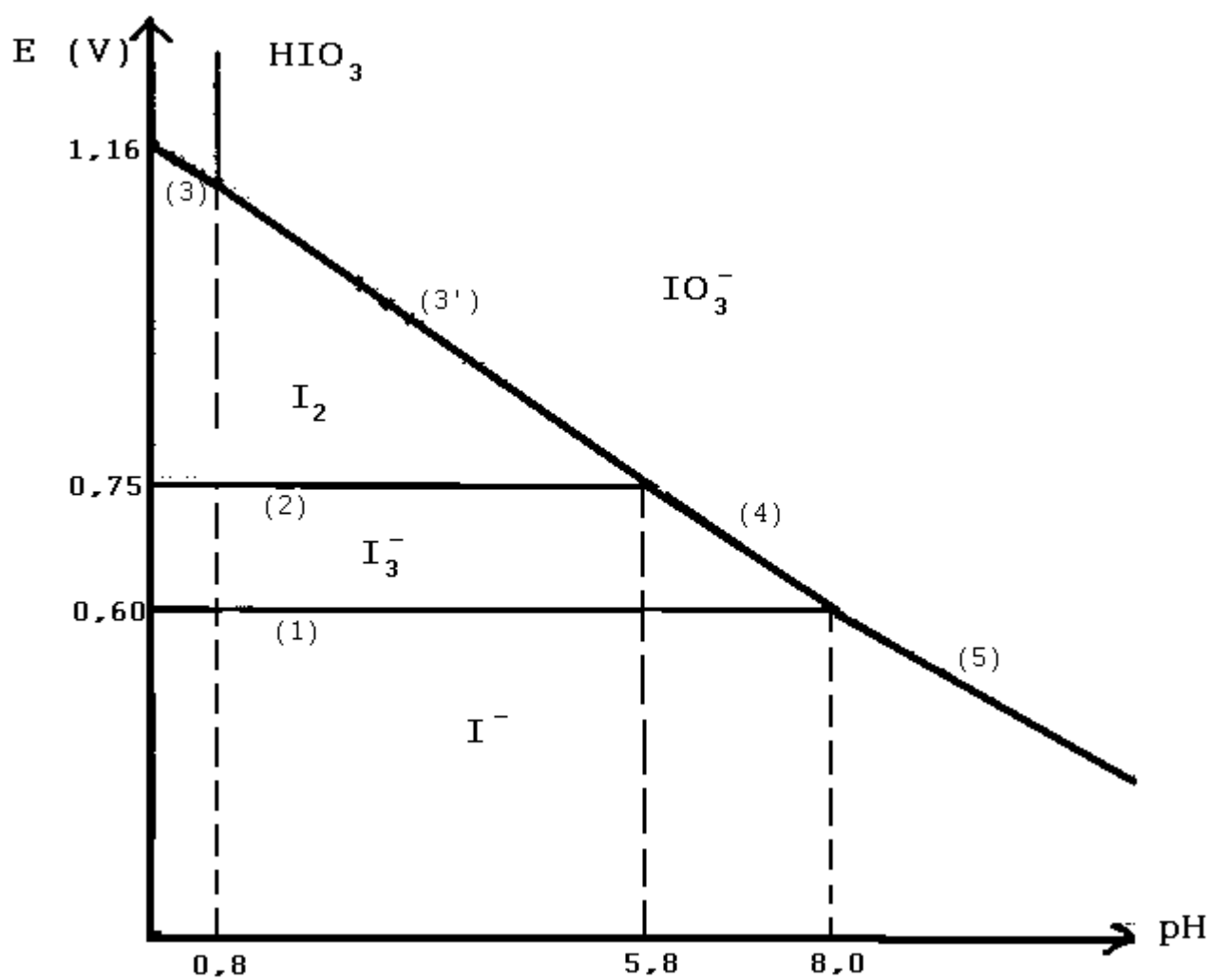


Il suffit de considérer la HO du site nucléophile A) avec la BV du site électrophile ICl). A est plus réactif que l'éthène car sa HO est plus haute en énergie. La régiosélectivité est telle que le recouvrement est maximal entre la BV de ICl et le C1 de plus grand coefficient dans la HO de A ($0,786 > 0,545$). Etude d'une réaction de substitution électrophile

4.2.1 La réaction est endothermique et thermodynamiquement défavorable : $\text{Ph-H} + \text{I}_2 \rightarrow \text{Ph-I} + \text{H-I}$ La très faible solubilité de AgI rend la thermodynamique favorable : $\text{Ph-H} + \text{I}_2 + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ph-I} + \text{AgI (s)} + \text{H}^+$

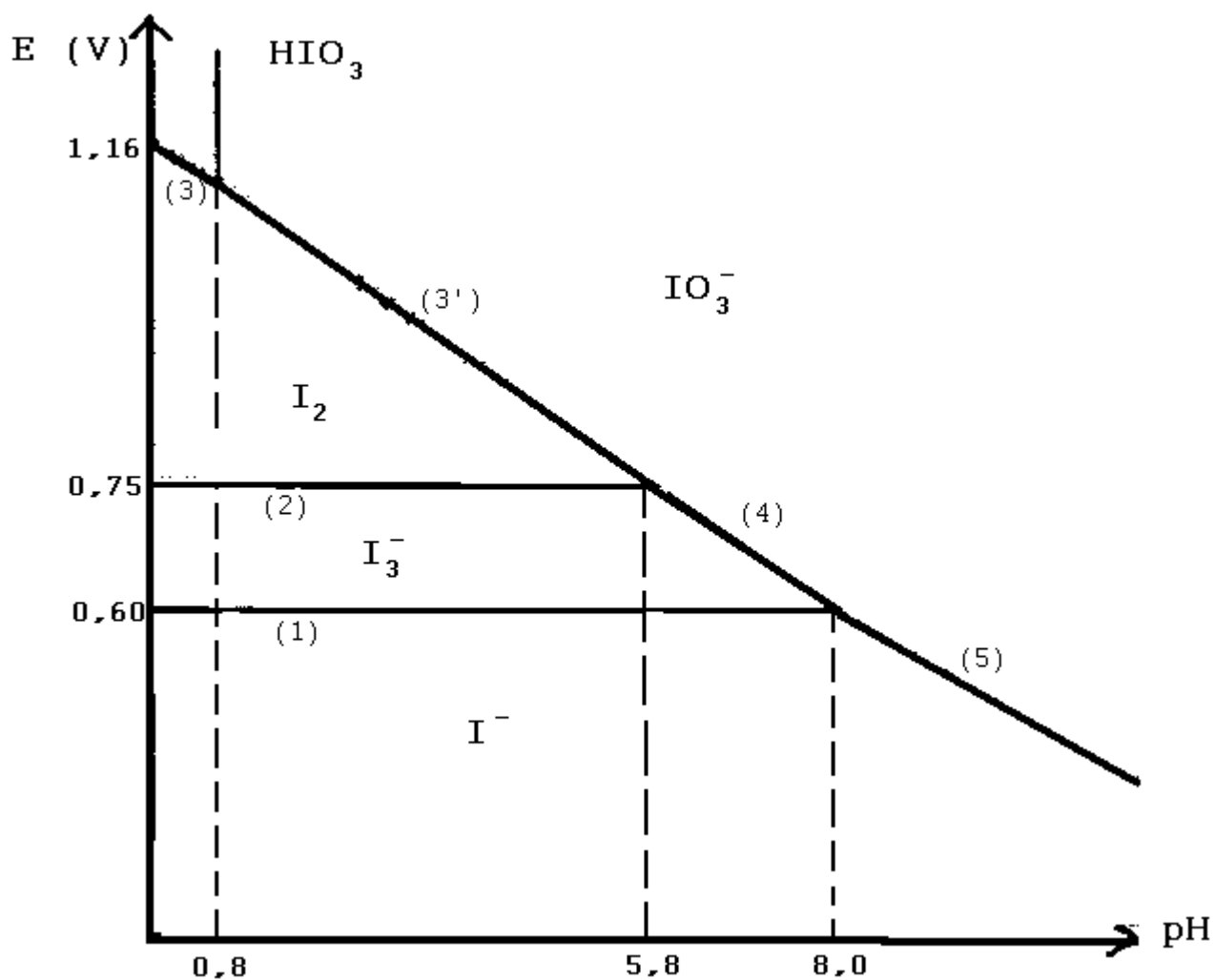
Mécanisme classique de substitution électrophile aromatique

- 1) formation de l'électrophile : $\text{I}_2 + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgI (s)} + \text{I}^+$
- 2) formation du complexe sigma : différentes formes mésomères



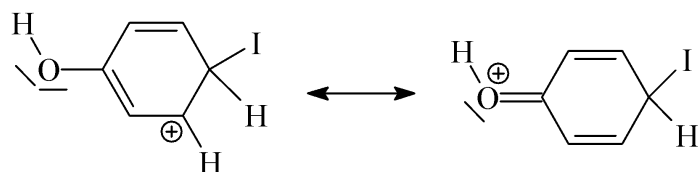
3)

déprotonation :



4.2.2 Groupe hydroxyle du phénol provoque des effets inductif -I (attracteur) faible et mésomère +M (donneur) prédominant, donc activation et orientation en ortho et para (para majoritaire à cause de l'encombrement stérique).

On peut justifier le contrôle cinétique par les énergies relatives des différents complexes σ ; le plus stable est le suivant car il est stabilisé par mésomérie :



Contrôle orbitalaire HO du phénol avec BV de I^+ (5pz) :

$E(\text{HO phénol}) > E(\text{HO benzène})$ donc activation ;

HO avec un très grand coefficient sur C4 donc orientation para.