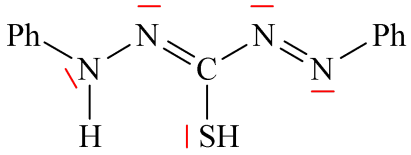
Problème 1 : autour de la dithizone

Partie I

1. formule de Lewis de la dithizone

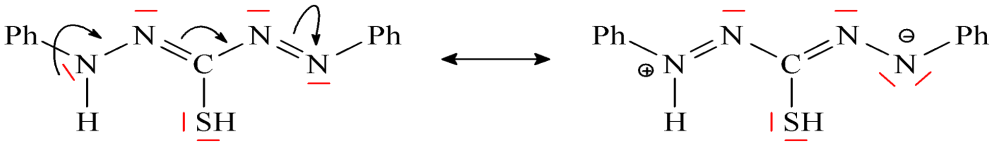


(1)

2.

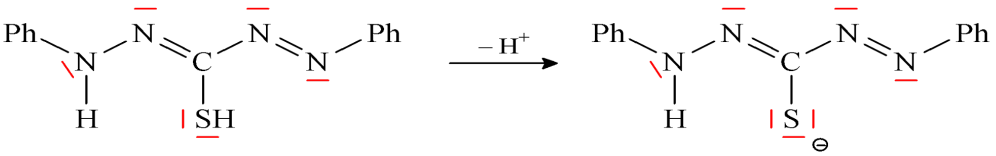
L'application de la méthode VSEPR n'est pas compatible avec la planéité de la molécule : pour l'atome d'azote de gauche est prévu un environnement électronique tétragonal et une structure géométrique pyramidale.

Si la molécule est plane, c'est pour des raisons électroniques : en effet, la planéité permet la délocalisation électronique sur une grande étendue et, par suite, une augmentation de la stabilité. La délocalisation peut être traduite par l'écriture de formules mésomères :

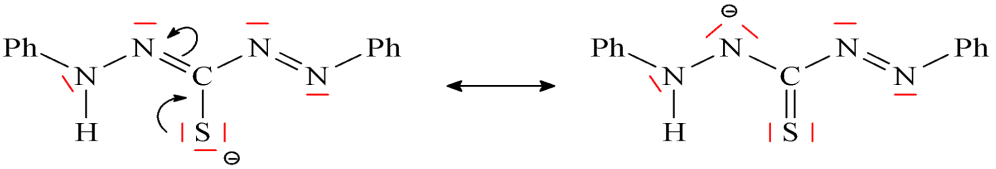


La délocalisation peut aussi être étendue dans les cycles benzéniques.

3.



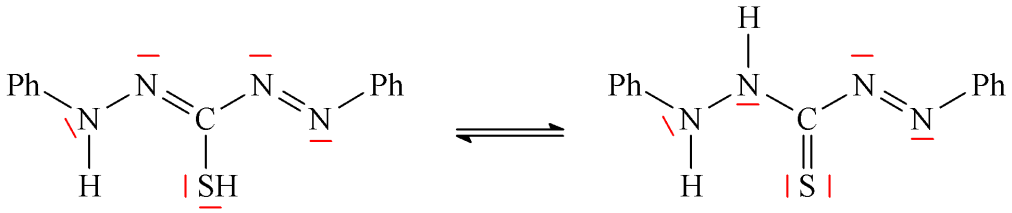
La charge négative n'est pas localisée sur l'atome de soufre, comme le montre la formule mésomère suivante :



4.

On observe la dissolution de la dithizone sous forme basique. L'acidification entraîne la réapparition de la dithizone insoluble.

Lors de la protonation de l'ion Dz^- *, deux sites sont accessibles ce qui donne deux structures possibles isomères :*



5.

Tautomérie

Tautomérie céto-énolique.

6.

En utilisant les expressions de D *, de* P *et de* K_A *nous avons :*

$$D = P\left(1+\frac{c_{Dz^-}}{c_{HDz}}\right) \quad \textit{soit} \quad D = P\left(1+\frac{K_A}{h}\right)$$

7.

La condition se traduit par $D^{-1} < 0{,}01$ *soit, si la concentration en dithizone moléculaire dans l'eau peut être négligée devant celle de l'ion* Dz^- *:*

$$P\frac{K_A}{h} > 100 \qquad \textit{soit} \qquad \mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A + 2 - \log P$$

Il faut, pour que cette relation soit acceptable, que la quantité totale de dithizone dans le système soit largement supérieure à la solubilité (très faible) de la dithizone sous forme HDz *.*

Application numérique : $pH > 10{,}8$

8.

La dithizone se répartit entre les deux phases. Dans la phase aqueuse, on a :

$$c_{Dz^-} = c_{H^+} \qquad (RP : (HDz)_{aq} + H_2O = H^+{}_{aq} + Dz^-{}_{aq})$$

La conservation de la dithizone s'écrit, entre les deux phases :

$n_{(HDz)_{aq}} + n_{(HDz)_S} + n_{Dz^-{}_{aq}} = n_0$ *soit, puisque les deux phases ont le même volume :*

$$c_{(HDz)_{aq}} + c_{(HDz)_S} + c_{Dz^-{}_{aq}} = \frac{n_0}{V_{aq}} \quad \textit{ou} \quad c_{(HDz)_{aq}}(1+P^{-1}) + c_{Dz^-{}_{aq}} = \frac{n_0}{V_{aq}}$$

En reportant dans l'expression de la constante d'acidité il vient la relation :

$$K_A = \frac{c_{Dz^-_{aq}}}{c_{HDz_{aq}}} h = (1+P^{-1}) \frac{h^2}{\frac{n_0}{V_{aq} c^\circ} - h}$$

Application numérique : avec $P = 1{,}0 \times 10^{-4}$ *on trouve l'équation* $\frac{h^2}{0{,}2 - h} = 10^{-8{,}8}$ *soit* $h = 10^{-4{,}35}$ *et* $pH = 4{,}4$

On en déduit les valeurs des concentrations en solution : $c_{HDz_{aq}} = 0{,}20 \times 10^{-4}\ c^\circ$, $c_{Dz^-_{aq}} = 0{,}40 \times 10^{-4}\ c^\circ$ *et* $c_{HDz_S} = 0{,}20\ c^\circ$ *. L'essentiel de la dithizone est resté en phase organique.*

9.

Plus la valeur du pH est élevée, plus la quantité de dithizone passée en phase aqueuse (sous forme basique complexante) est élevée, plus le complexe a de chances de se former et plus l'extraction sera efficace.

Il faut néanmoins ne pas être en milieu trop basique pour éviter la précipitation de l'hydroxyde métallique.

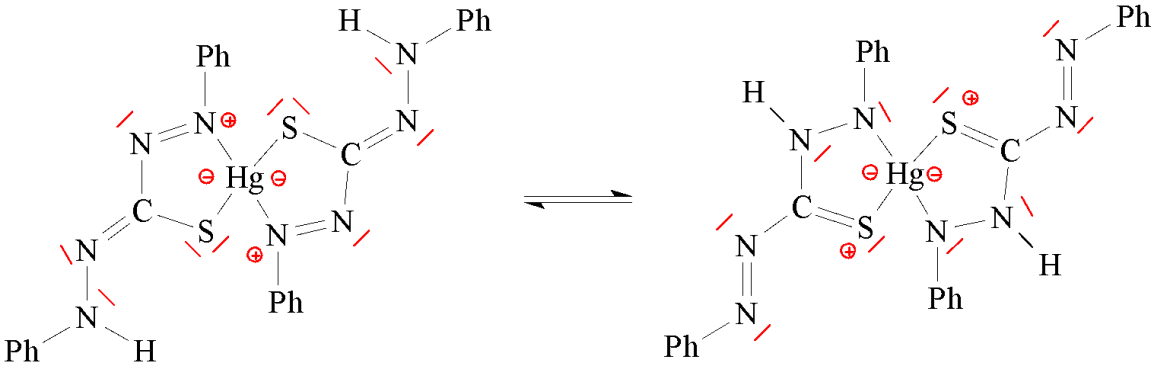
Partie II

10.

La configuration électronique du zinc est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ *. Le mercure est situé dans la même colonne que l zinc, donc sa configuration électronique externe est la même :* $6s^2 5d^{10}$ *. Au sens strict ces éléments ne sont pas des métaux de transition car ils ne comportent pas, à l'état atomique ou ionisé (au degré II), de sous-niveau d partiellement peuplé : l'ion* M^{2+} *a pour configuration externe* $ns^0 (n-1)d^{10}$ *.*

Le cuivre est, quant à lui, un métal de transition car la configuration électronique de l'ion Cu^{2+} *est* $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^9$ *, faisant apparaître un sous-niveau d partiellement peuplé.*

11.



B (orange) A (bleu)

12.

Si un seul constituant absorbe la radiation de longueur d'onde λ, *l'absorbance de la solution est :* $A = \varepsilon L c$. *S'il y a plusieurs constituants :* $A = L\sum \varepsilon_i c_i$

Dans cette relation, ε_i *est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce* X_i, L *la longueur du chemin optique et* c_i *la concentration molaire de* X_i

Le milieu ne doit pas être trop concentré, il ne doit pas y avoir d'association entre les espèces.

$$\varepsilon_B = 4{,}3\times10^5 \ \mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}}$$

13.

La relation cinétique s'écrit : $-\dfrac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t} = k\cdot(c_A)^n$

Si $n=1$: $c_A = c_0\cdot\exp(-kt)$ $\tau = \dfrac{\ln 2}{k}$, *indépendant de la concentration initiale.*

Si $n\neq 1$: $\dfrac{1}{(c_A)^{n-1}} = \dfrac{1}{(c_0)^{n-1}} + (n-1)kt$ $\tau = \dfrac{2^{n-1}-1}{(n-1)\cdot k\cdot(c_0)^{n-1}}$

14.

Le seul cas où le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale est celui de l'ordre 1 en A.

On en déduit : $k = \dfrac{\ln 2}{\tau} = 0{,}0493\ s^{-1}$

15.

$c_A = c_0\cdot\exp(-kt)$ *donc* $c_B = c_0\cdot\left(1-\exp(-kt)\right)$

16.

On ne peut rien dire du mécanisme de la réaction, la réaction n'est pas nécessairement une étape élémentaire.

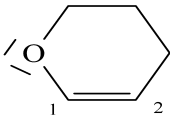
Problème 2 : synthèse d'un « anneau de Möbius »

1.

Le furane est un composé aromatique car le cycle plan possède 6 électrons délocalisés (critère de Hückel) : les 4 électrons des deux doubles liaisons et les deux électrons de l'un des doublets non liants de l'atome d'oxygène.

2.

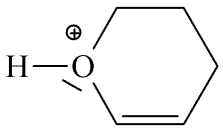
Les sites de protonation du DHP sont indiqués sur le schéma ci-contre. Ce sont l'atome d'oxygène et les atomes de carbone de la double liaison (1 et 2).



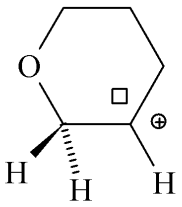
A

3.

Les cations formés par protonation sur l'atome d'oxygène et l'atome de carbone 2 sont les suivants.La charge et la lacune éventuelle sont localisées sur un atome.

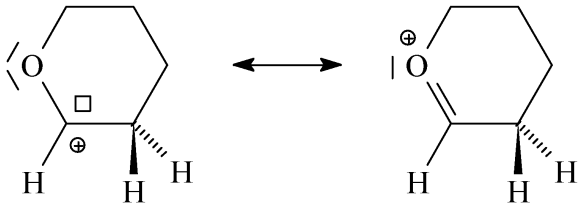


charge localisée sur l'atome d'oxygène



charge et lacune localisées sur l'atome de carbone

Le cation formé par protonation sur l'atome de carbone 1 est le suivant : la charge y est délocalisée et nous pouvons écrire une formule mésomère où les atomes satisfont à la règle de l'octet.

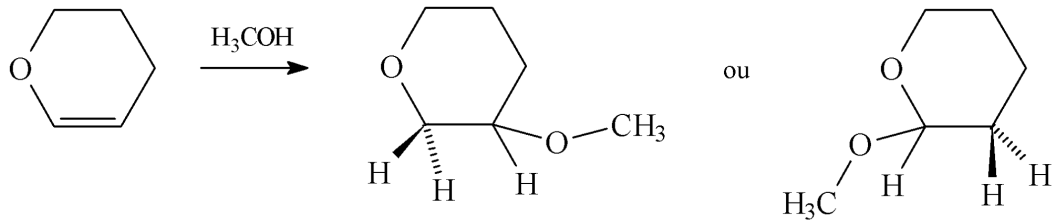


4.

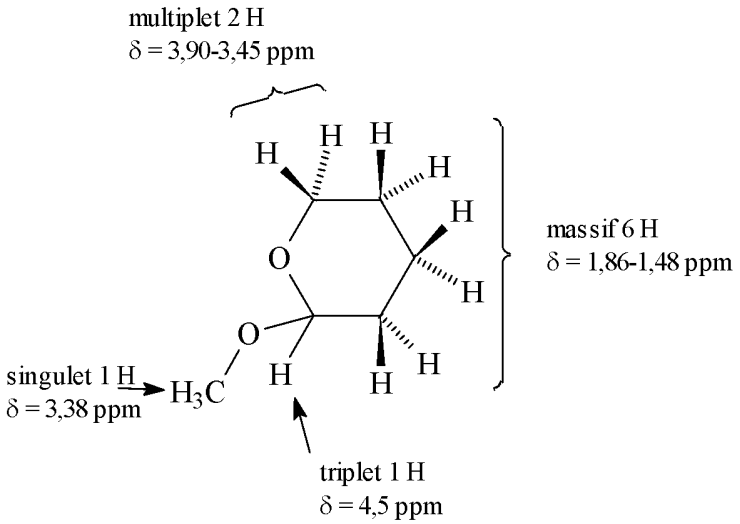
*L'espèce protonée majoritairement obtenue quand le composé **A** est placé au contact d'un milieu acide, si l'évolution du système est sous contrôle thermodynamique est donc celle représentée ci-dessus.*

5.

*L'examen des formules brutes montre que la formation de **C** résulte d'une addition de méthanol sur A. Les deux produits possibles sont représentés ci-après.*

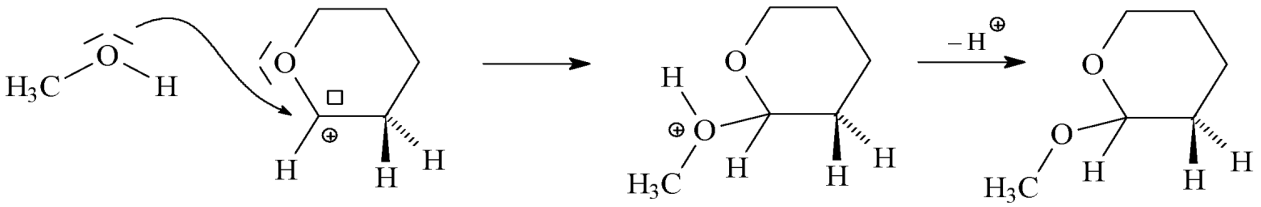


Dans la structure de gauche, le proton au pied du groupe méthoxy donne un signal qui ne peut être un triplet (il est couplé avec les protons portés par les atomes C1 et C3). En revanche, le spectre est compatible avec la structure de droite. Le proton porté par l'atome C1 est a priori couplé uniquement aux deux protons de l'atome C2 ce qui donne en première appro-ximation un système AX_2 donc un triplet.



6.

*La formation de **C** débute par la formation du cation envisagée à la question 3. Ensuite il y a addition nucléophile du méthanol et réaction acide base pour donner **C**.*

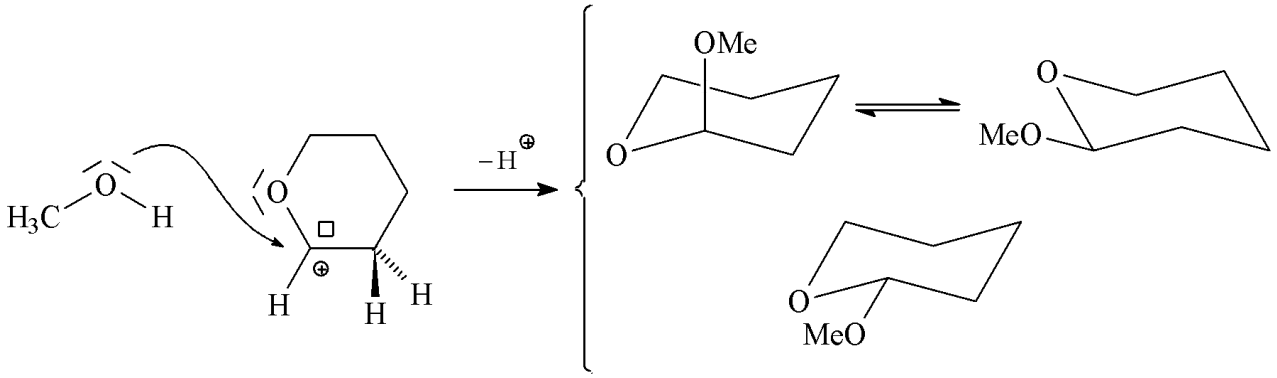


7.

*Le composé **C** possède un atome de carbone symétrique, il y a deux isomères possibles.*

Nous pouvons donc écrire deux formules tridimensionnelles correspondant à deux structures énantiomères.

Les deux composés sont obtenus en proportions égales car les attaques du méthanol sur chaque face énantiotopique du plan local sont équiprobables.

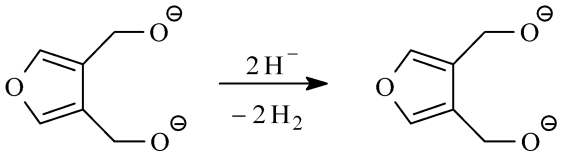


8.

Réaction de Williamson (formation d'un éther oxyde)

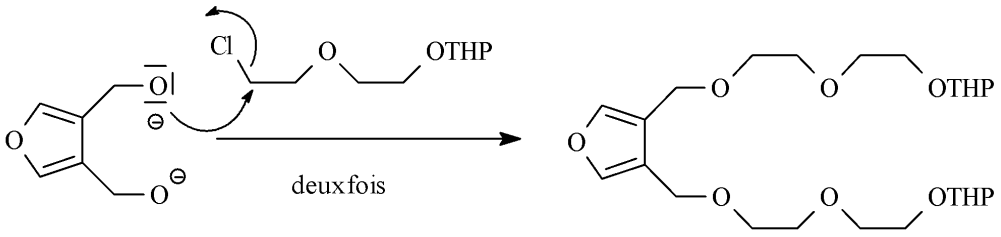
9.

Alcoolate double (déprotonation par les ions hydrure, base forte)



10.

Le mécanisme est de type S_N2, substitution nucléophile bimoléculaire car l'atome de carbone du composé halogéné est primaire, le groupe partant acceptable et le nucléophile excellent (dans le DMF).



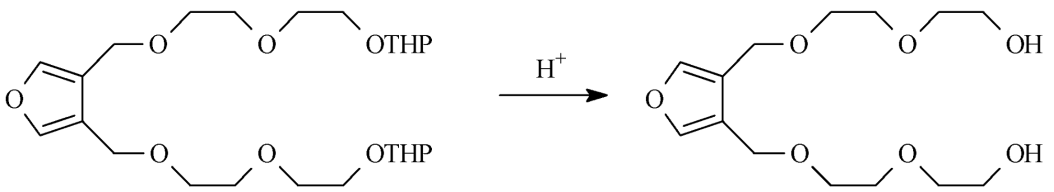
Le DMF, solvant polaire non protogène, ne solvate pas les anions et donc, les rend plus nucléophiles.

11.

Bande caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison $O-H$ dans un groupe OH d'alcool.

12.

*Il y a eu déprotection du groupe OH. Le composé **E** est le diol correspondant à **D**.*

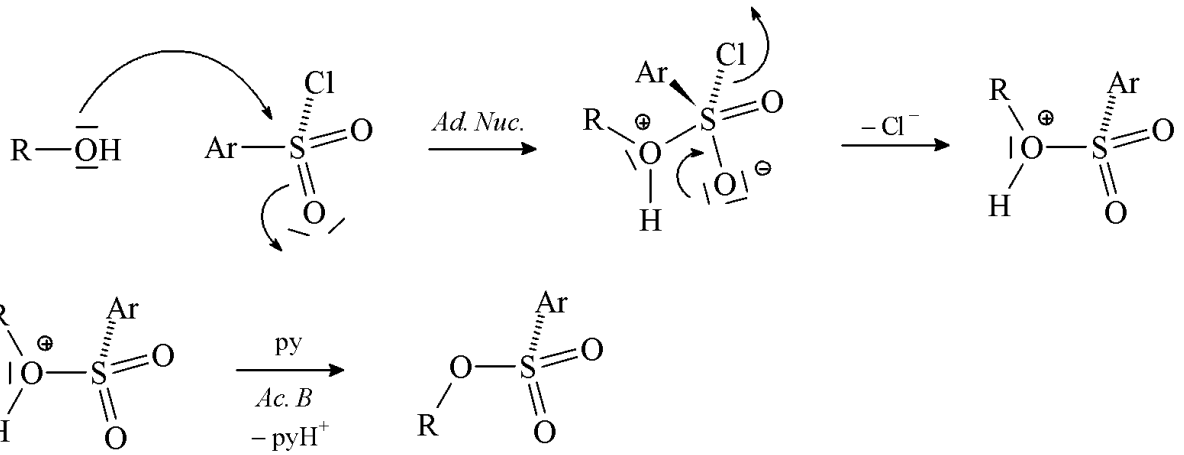


13.

Le groupe OH terminal aurait pu être déprotoné par échange avec l'alcoolate issu de B. Il y aurait eu des produits parasites dans la formation de D.

14.

Il y a addition nucléophile de l'alcool sur l'atome de soufre électrophile, suivi du départ de l'ion chlorure et d'une réaction acide-base quantitative.

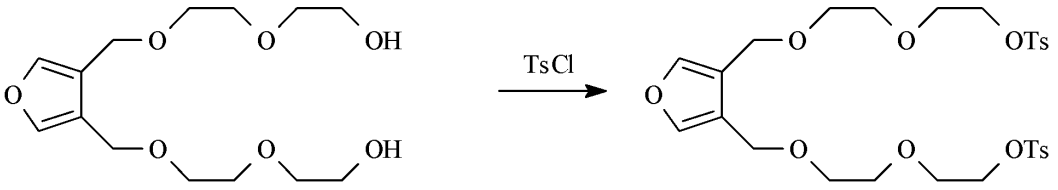


15.

Déprotoner l'intermédiaire réactionnel. Ainsi le milieu n'est pas acide, ce qui peut être préjudiciable à la survie de l'alcool. Par ailleurs, la pyridine peut jouer le rôle d'activateur nucléophile en formant un ion sulfonylpyridinium qui réagit plus vite que le chlorure de sulfonyle.

16.

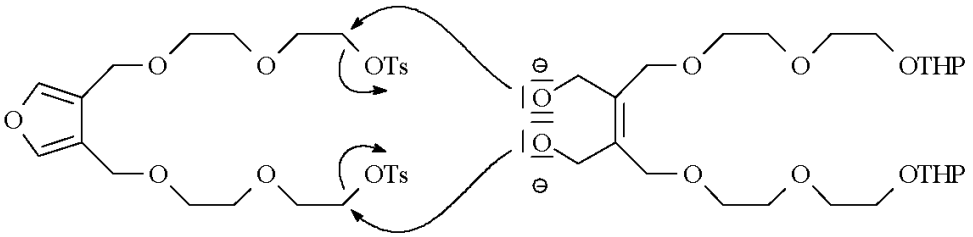
***F** est le ditosylate correspondant à **E** :*



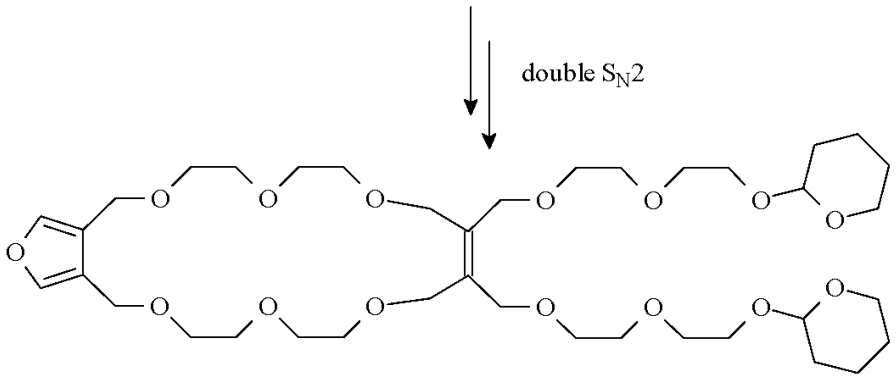
E **F**

17.

G est déprotoné sur les deux groupes OH, il se forme un dianion qui réagit avec les deux atomes de carbone portant les groupes OTs par substitution nucléophile. Il y a donc formation d'un composé cyclique (la seconde réaction est intramoléculaire) :



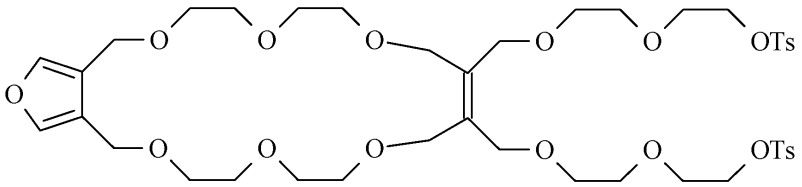
F **G'**



H

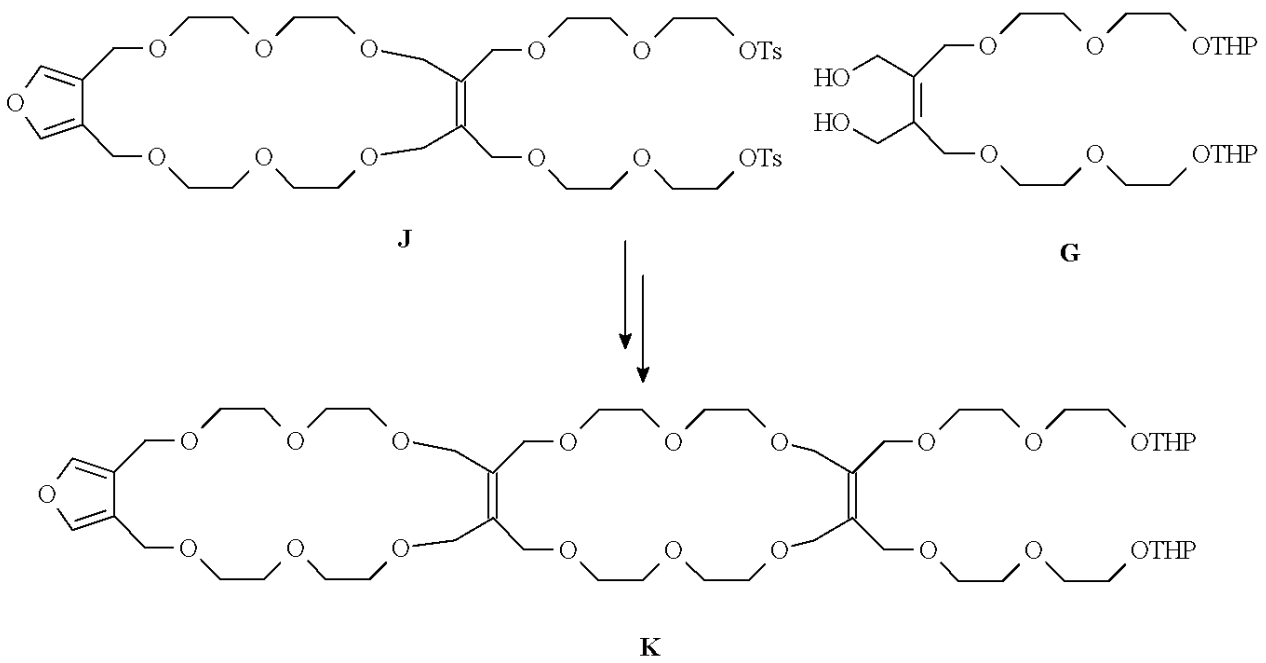
18.

J et H ont la même structure générale, à la nature des groupes terminaux près (OTHP remplacé par OTs).



J

19.

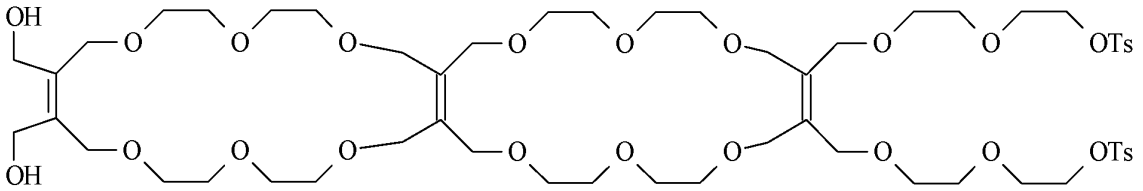


J **G**

K

20.

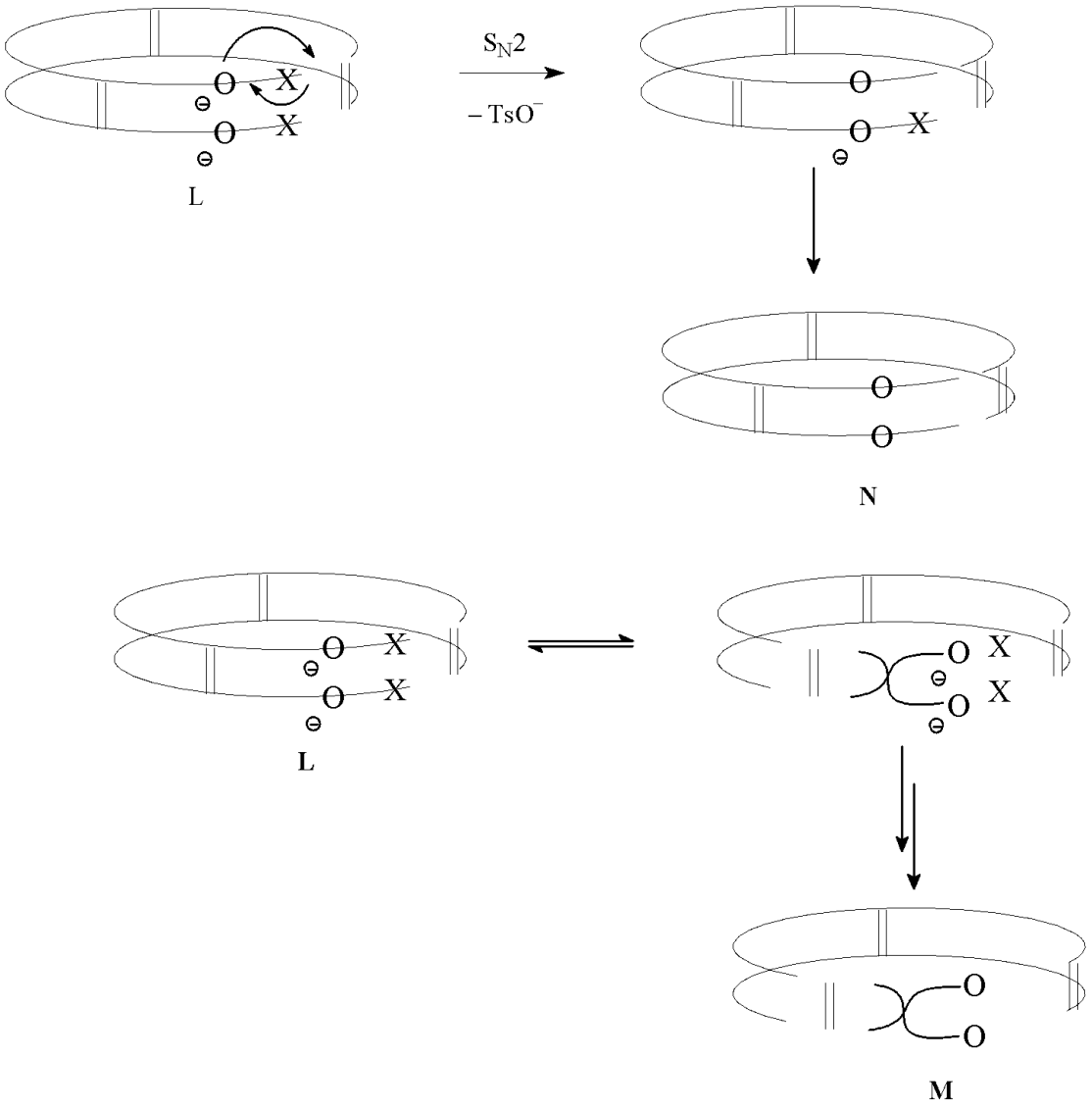
La structure de L est représentée ci-dessous.



L

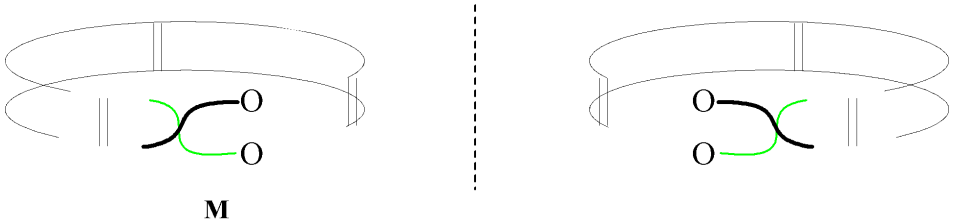
*La cyclisation de **L** peut se faire de deux façons : Selon la première, sans modification des positions spatiales relatives des groupes, on obtient un composé de type « cylindrique » **N** , à deux faces différentes.*

*Si le composé **L** subit une « torsion », possible compte tenu de la longueur des chaînes, les extrémités des chaînes vont se raccorder pour donner un composé à structure topologique d'anneau de Möbius :*



21.

*L'image spéculaire de **M** ne lui est pas superposable (les branches séparées par les doubles liaisons « verticales » n'ont pas la même longueur). Il est donc chiral.*



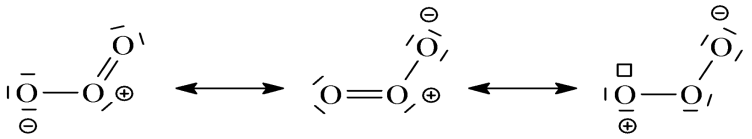
Les deux isomères sont obtenus en proportions égales car le produit initial est achiral. Le produit doit être aussi achiral donc, formé de molécules chirales, il doit être racémique.

22.

En milieu dilué, la probabilité de rencontre entre deux molécules devient faible et, ainsi, la vitesse des réactions intermoléculaires devient relativement faible, plus faible que celle des réactions intramoléculaires.

23.

L'ozone peut être représentée par plusieurs structures de Lewis :



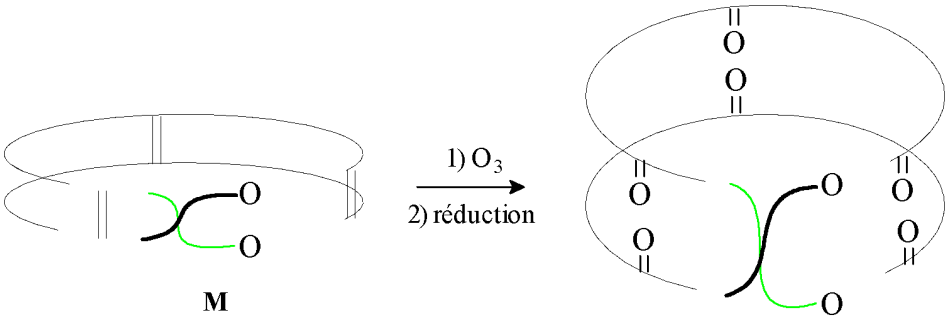
Les deux formules fondamentales sont celles de gauche, où tous les atomes d'oxygène satisfont à la règle de l'octet. Le système π fait intervenir 4 électrons : deux pour la double liaison et deux pour le doublet non liant de l'atome d'oxygène terminal.

La formule de droite fait apparaître une lacune électronique sur l'un des atomes de bout de chaîne, ce dernier (et l'autre, par symétrie) possède donc un caractère électrophile.

24.

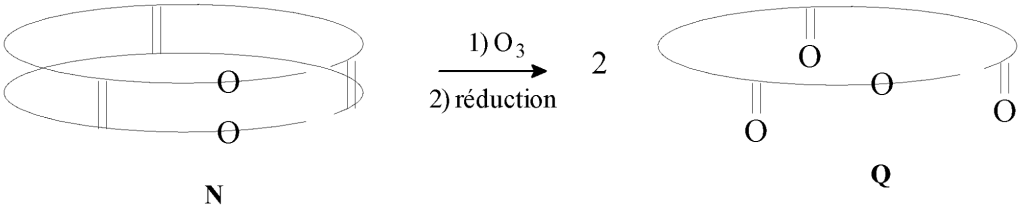
L'ozonolyse conduit à la rupture des doubles liaisons $C=C$ *et à la formation de groupes carbonyle.*

*Pour **M**, on obtient le composé **P** représenté ci-dessous, qui est en fait un anneau unique de longueur double des anneaux initiaux.*



M **P**

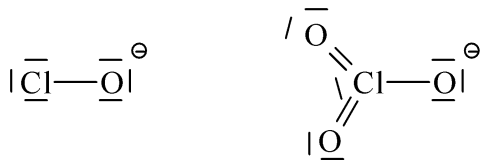
*À partir de **N** on obtient **Q** qui est un anneau unique de longueur identique à celle de l'anneau initial.*



N **Q**

Problème 3 : les ions hypochlorite

1.



hypochlorite chlorate

Système AX_3E *donc pyramide à base triangle, angles OClO voisins de 109 degrés.*

2.

Eau de Javel

3.

Demi équations :

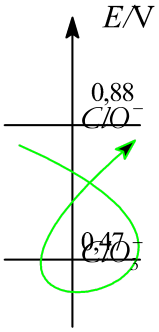
$$ClO_3^- + 4\,H^+ + 4\,e^- = ClO^- + 2\,H_2O \qquad \times(-1)$$

$$ClO^- + 2\,H^+ + 2\,e^- = Cl^- + H_2O \qquad \times(+2)$$

équation bilan : $3\,ClO^- = 2\,Cl^- + ClO_3^-$

dismutation

4.



À $\mathrm{pH} = 14$ *les valeurs des potentiels prennent les valeurs des potentiels standard donnés.*

Compte tenu des valeurs numériques, la réaction de dismutation des ions hypochlorite peut être considérée comme thermodynami-quement favorable dans des conditions proches des conditions standard.

ClO^-

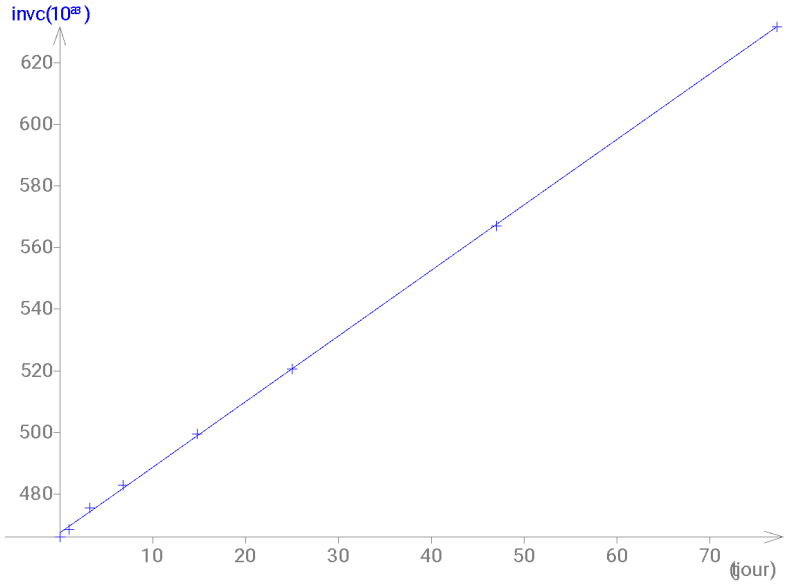
5.

Supposons un ordre 2 par rapport à ClO^- *. La vitesse de réaction s'écrit :*

$$r = k_{obs} \cdot (c_{ClO^-})^2$$

Or $r = \frac{1}{-3}\frac{\mathrm{d}c_{ClO^-}}{\mathrm{d}t}$ *donc en intégrant la relation cinétique :* $\frac{1}{c_{ClO^-}} = \frac{1}{(c_{ClO^-})_0} + 3k_{obs}t$

Traçons la courbe correspondante :



La régression linéaire est excellente. Une étude graphique des autres ordres, notamment l'ordre 3, montre que seul l'hypothèse de l'ordre 2 est acceptable.

La réaction ne peut se réduire à un acte élémentaire car la molécularité du choc serait égale à 3, ce qui est hautement improbable. De plus, l'ordre devrait alors être égal à 3.

6.

Le coefficient directeur de la droite est égal à $3\,k_{obs}$. *Nous obtenons* $3\,k_{obs} = 2{,}13\times10^{-3}\ L\cdot mol^{-1}\cdot jour^{-1}$ *soit* $k_{obs} = 7{,}1\times10^{-4}\ L\cdot mol^{-1}\cdot jour^{-1}$

7.

Dans le cadre de l'AEQS, la vitesse de disparition de l'ion chlorite est égale à sa vitesse d'apparition, ce qui s'écrit avec des notations évidentes :

$$r_{Cl} = r_f \qquad \text{ou} \qquad k_{Cl}\cdot(c_{ClO^-})^2 = k_f\cdot(c_{ClO^-})\cdot(c_{ClO_2^-})$$

La vitesse de la réaction est la vitesse d'apparition des ions chlorate, donc $r = r_f$ *ce qui permet d'écrire :* $r = k_{Cl}\cdot(c_{ClO^-})^2$, *ce qui est compatible avec l'expression expérimentale de la vitesse* $r = k_{obs}\cdot(c_{ClO^-})^2$

On a donc $k_{obs} = k_{Cl}$

8.

Pour que l'application de l'approximation de l'état stationnaire soit valable, il faut que la réaction de formation de l'intermédiaire soit plus difficile que la réaction de disparition de celui-ci (sinon il s'accumule). On a donc nécessairement $k_{Cl} << k_f$

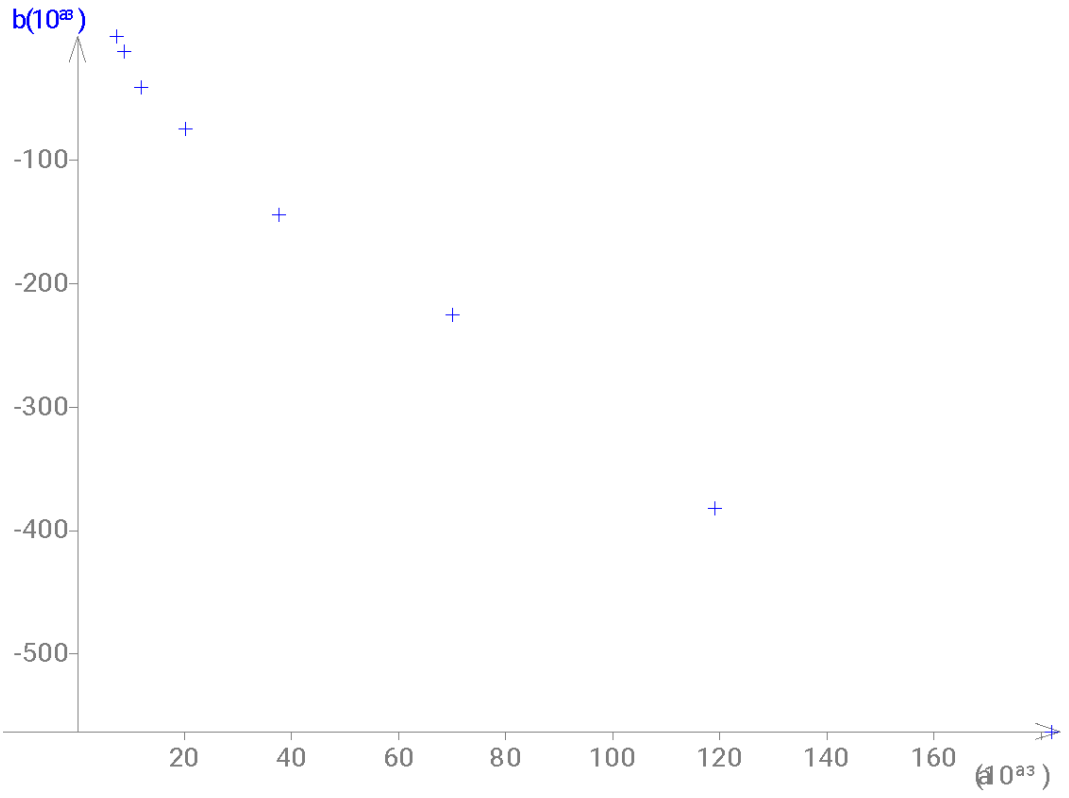
9.

Nous complétons le tableau de valeurs :

t / jour	0	1	3,2	6,8	14,8	25	47,0	77,2
c_{ClO^-} / mol · L^{-1}	2,146	2,134	2,103	2,071	2,002	1,921	1,764	1,583
$c_{ClO_3^-}$ / mol · L^{-1}	0,00734	0,00871	0,0119	0,0201	0,0376	0,0700	0,119	0,182
Δc_{ClO^-} / mol · L^{-1}	0	− 0,012	− 0,041	− 0,075	− 0,144	− 0,225	− 0,382	− 0,563

La courbe $\Delta c_{ClO^-} = f(c_{ClO_3^-})$ *est représentée ci-après. Il s'agit bien d'une droite, aux erreurs expérimentales près (les point sont d'autant mieux alignés que le temps augmente, car les écarts avec la valeur initiale augmentent, ce qui améliore la précision de la mesure).*

Le coefficient directeur de la droite est égal à 3,23 .



10.

Compte tenu des valeurs des nombres stœchiométriques nous avons à tout instant la relation :

$$r = \frac{1}{-3}\frac{\mathrm{d}c_{ClO^-}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{+1}\frac{\mathrm{d}c_{ClO_3^-}}{\mathrm{d}t} \qquad \textit{soit} \quad c_{ClO^-} = (c_{ClO^-})_0 - 3\cdot c_{ClO_3^-}$$

Il y a donc un processus complémentaire qui consomme les ions hypochlorite, autre que celui que nous étudions.

11.

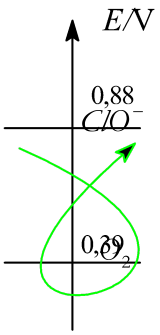
Les ions hypochlorite oxydent l'eau, ils sont donc réduits en ions chlorure.

Les deux demi-équations sont :

$$ClO^- + 2\,H^+ + 2\,e^- = Cl^- + H_2O \qquad \times(+2)$$

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O \qquad \times(-1)$$

L'équation bilan d'oxydation de l'eau s'écrit : (2) $2\,ClO^- = 2\,Cl^- + O_2$



À $\mathrm{pH} = 14$ *les valeurs des potentiels prennent les valeurs des potentiels standard donnés.*

Compte tenu des valeurs numériques, la réaction d'oxydation de l'eau par les ions hypochlorite peut être considérée comme thermodynamiquement favorable dans des conditions proches des conditions standard.

12.

Compte tenu des deux processus nous avons :

$$\frac{\mathrm{d}c_{ClO^-}}{\mathrm{d}t} = -3\,r_1 - 2\,r_2 \qquad \textit{soit} \qquad -\frac{\mathrm{d}c_{ClO^-}}{\mathrm{d}t} = (3\,k_{Cl} + 2\,k_{ox})\cdot(c_{ClO^-})^2$$

La loi de vitesse expérimentale est : $r = \dfrac{1}{-3}\dfrac{\mathrm{d}c_{ClO^-}}{\mathrm{d}t} = k_{obs}\cdot(c_{ClO^-})^2$

Nous en déduisons : $k_{obs} = k_{Cl} + \dfrac{2}{3}k_{ox}$

Les ions chlorate sont produits par le processus (1) donc nous avons :

$$\frac{\mathrm{d}c_{ClO_3^-}}{\mathrm{d}t} = k_{Cl}\cdot(c_{ClO^-})^2 = \frac{-1}{3}\frac{k_{Cl}}{k_{obs}}\frac{\mathrm{d}c_{ClO^-}}{\mathrm{d}t}$$

Nous en déduisons : $\Delta c_{ClO^-} = -3\frac{k_{obs}}{k_{Cl}} c_{ClO_3^-} = -\left(3 + 2\frac{k_{ox}}{k_{Cl}}\right) c_{ClO_3^-}$

La valeur du rapport k_{ox}/k_{Cl} *est donc la moitié de l'écart à 3 de la valeur absolue du coefficient directeur de la courbe* $\Delta c_{ClO^-} = f(c_{ClO_3^-})$

Application numérique : $k_{ox}/k_{Cl} = 0{,}12$

Par ailleurs : $k_{obs} = k_{Cl}\left(1 + \frac{2}{3}\frac{k_{ox}}{k_{Cl}}\right)$ *donc* $k_{Cl} = 6{,}6 \times 10^{-4}\ \mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot jour^{-1}}$ *et* $k_{ox} = 0{,}79 \times 10^{-4}\ \mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot jour^{-1}}$

13.

Il s'agit de montrer que le produit $y = (c_{ClOH})^2 \cdot c_{ClO^-}$ *passe par un maximum pour une valeur de la somme* $c = c_{ClOH} + c_{ClO^-}$ *constante.*

Posons $x = \frac{c_{ClOH}}{c_{ClO^-}}$ *On a immédiatement :* $c_{ClO^-} = \frac{c}{1+x}$ *et* $c_{ClOH} = \frac{c\,x}{1+x}$

L'expression de y *devient :* $y = c^3 \frac{x^2}{(1+x)^3}$

La dérivée de y *par rapport à* x *s'écrit :* $\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = c^3 \frac{2x(1+x)^3 - 3x^2(1+x)^2}{(1+x)^6}$ *soit :*

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = c^3 \frac{2x(1+x) - 3x^2}{(1+x)^4} = c^3 \frac{x(2-x)}{(1+x)^4}$$

La fonction $y(x)$ *donc la vitesse de la réaction est maximale pour* $x = 2$ *(il s'agit bien d'un maximum car* $y(x)$ *est toujours positive, nulle en* $x = 0$ *et tend vers 0 quand* $x \to \infty$ *).*

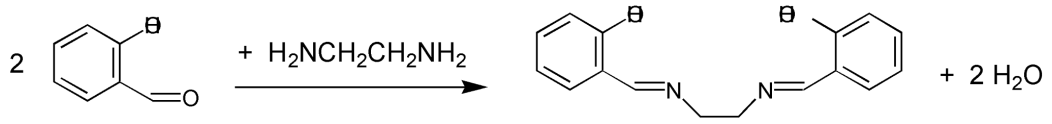
Comme $x = \frac{c_{ClOH}}{c_{ClO^-}} = \frac{h}{K_A}$ *cette valeur correspond à* $pH = pK_A - \log 2$

Problème 4 : étude d'un complexe Co-Salen

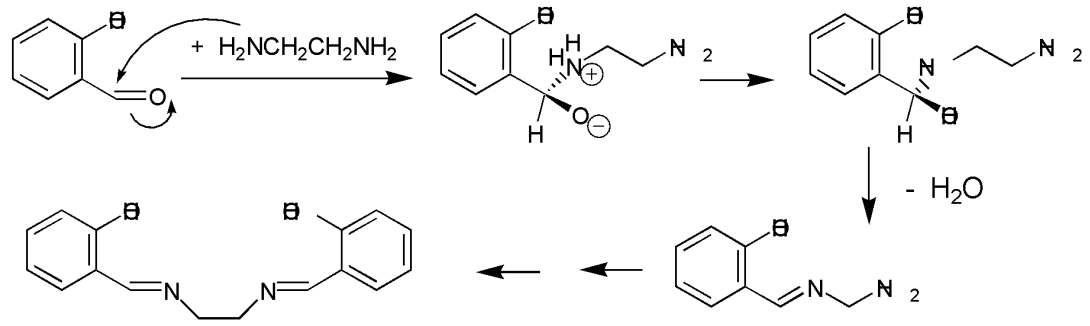
1.

Imine (ou « base de Schiff », stabilisée par le cycle aromatique) ; diimine

2.



3.



Perte de la nucléophilie de l'amine en milieu acide.

4.

***8** électrons en considerant Co^{2+}*

5.

La règle des 18 électrons (e) n'est pas respectée.

Co: d7 s2 = 9 e ; Co^{2+}: d7 = 7 e

*Ligand: 8 e □ 7 + 8 = **15** e*

6.

Le complexe à 15 electrons est probablement peu stable, structure géométrique: plan carré (la molécule de ligand est plane…)

7.

*Le complexe **2**, car le solvant donneur est nécessaire pour stabiliser le complexe peroxo (18 e). Moins favorable: dans le cas de **1** on obtiendrait un complexe à 16 e avec une structure géométrique non octaédrique.*

*Remarque: La solubilisation du Co-salen dans le DMSO et la faible solubilité dans ce solvant de l'adduit **3** permettent donc la fixation d'oxygène. L'isolement de l'adduit formé et l'addition de chloroforme déplace l'équilibre vers la restitution de la forme inactive **1** sous dégazement de l'oxygène.*

8.

Co: d7 s2 = 9 e ; Co^{2+}: d7 = 7 e

***1** : Ligand: 8+2=**10** (□ 7 + **10** = **17** e)*

***2** : Ligand: 8+2+1=**11** (□ 7 + **11** = **18** e)*

***3** : Ligand: 8+2+1=**11** □ (7 + **11** = **18** e)*

9.

1 *pyramide à base carrée (pour chaque Co biensur)*

2 *octatédrique déformée*

3 *octaédrique*

2 *plus stable que* ***1*** *(en presence d'un solvant donneur (py, DMSO ou DMF) l'équilibre est déplacé vers la droite)*

3 *devrait etre plus stable que* ***2*** *, car géométrie octaédrique*

10. Est-ce que les complexes sont chiraux ?

Les complexes ne sont pas chiraux.