

32^{ème} Olympiade Internationale de Chimie (2000)**Épreuve théorique de présélection**Durée : 4 heures

Cette épreuve se compose de **4 problèmes** totalement indépendants les uns des autres. Il est vivement conseillé de tous les aborder. De nombreuses questions sont indépendantes au sein de chaque problème.

L'énoncé comporte **12 pages**. Il est délibérément long pour que chacun « ait du grain à moudre ». La longueur de chaque problème reflète son poids dans le barème global.

Quelques questions sont destinées à tester la culture générale des candidats et ne sont pas indispensables à la résolution des problèmes. ***Aussi est-il recommandé de ne pas abandonner un problème trop rapidement en cas de méconnaissance d'un sujet ou d'une question, mais de lire soigneusement toutes les questions afin de répondre au maximum d'entre elles.***

Une attention toute particulière sera portée à la **présentation des résultats** et, en particulier, au respect du nombre de chiffres significatifs. Des points de bonification hors barème sont prévus et récompenseront **la clarté** et **la précision** des raisonnements ainsi que **la culture générale**.

Toutes les justifications et explications devront cependant être **rédigées de manière succincte**. Pour les questions nécessitant réflexion, il est conseillé d'étudier la solution au brouillon, puis de n'indiquer que les principales étapes du raisonnement.

Toutes les réponses seront fournies sur les feuilles-réponse fournies (**22 pages**). Le document comporte les emplacements prévus pour les solutions et les limitations de place indiquées doivent être respectées. **Aucune feuille de brouillon ne sera acceptée ; aucun texte écrit au verso des feuilles-réponse ne sera pris en compte, ni aucun texte écrit au crayon.**

ATTENTION ! En outre, l'encre utilisée doit être assez foncée pour apparaître très lisiblement après photocopie.

Toutes ces feuilles, même vierges, doivent être rendues. Elles doivent **au minimum** comporter :

Sur la première page pour chaque problème : les nom, prénom et centre de préparation du candidat,

Sur les pages suivantes : le nom du candidat.

Sur la page de garde, tous les renseignements demandés doivent être indiqués.

**Félicitations pour votre
persévérance et bon courage à
tous,**

Julien Lalande, Bernd Schöllhorn.

NB les fichiers correspondants (énoncé et corrigé) sont disponibles sur le site Internet :

www.olympiades-de-chimie.org

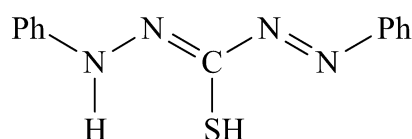
Problème 1 : autour de la dithizone

NOTE : dans tout le problème, la température est constante. Les corrections de non idéalité des solutions ne sont pas prises en compte, ce qui permet d'assimiler l'activité d'une espèce soluble X et le rapport de sa concentration molaire c_X , encore notée $[X]$, et la concentration de référence $c^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, quel que soit le solvant dans lequel est dissoute l'espèce X.

Les deux parties sont parfaitement indépendantes.

Partie I

La 1,5-diphénylthiocarbazone (ou *dithizone*) (1), notée $HD\mathcal{Z}$, est un composé utilisé pour l'extraction sélective des ions métalliques en solution aqueuse. Sa formule semi-développée est représentée ci-après (Ph désigne le groupe phényle C_6H_5).

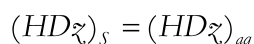


(1)

Ce composé est pratiquement insoluble en solution aqueuse très acide mais il est soluble dans les solvants organiques chlorés comme le trichlorométhane (chloroforme) ou le tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone). Il est aussi soluble dans une solution aqueuse d'ammoniac. En effet, il présente une acidité notable : $pK_A(HD\mathcal{Z}/D\mathcal{Z}^-) = 4,8$ à $\theta = 25^\circ\text{C}$.

1. Compléter la formule de Lewis de la dithizone en indiquant les doublets non liants.
2. La molécule de dithizone est plane. Cette observation est-elle en accord avec l'application de la méthode VSEPR ? Comment est-il possible de rendre compte de la planéité de la molécule ?
3. L'atome d'hydrogène responsable du caractère acide dans la molécule de dithizone est celui du groupe SH. Écrire une formule semi-développée de l'ion $D\mathcal{Z}^-$ et, en s'intéressant à la stabilité de cette espèce, rendre compte de la forte acidité de la dithizone.
4. À une suspension aqueuse de dithizone est ajoutée une solution basique jusqu'à $pH = 12$, puis la solution obtenue est acidifiée jusqu'à un pH voisin de 0. Quels sont les phénomènes observés ? Montrer qu'il peut se former deux isomères pour la dithizone, dont les structures seront dessinées.
5. Quel est le nom de la transformation réciproque des deux isomères ? Connaissez-vous un autre exemple de ce phénomène ?

On appelle P le « coefficient de partage » de la dithizone entre l'eau et le tétrachlorométhane, défini comme la constante thermodynamique de l'équation bilan suivante ($P = 1,0 \times 10^{-4}$) :



Une solution organique de dithizone (le solvant S est le tétrachlorométhane) est placée au contact d'une phase aqueuse de pH fixé par une solution tampon. Lorsque la solution organique est en équilibre avec la solution aqueuse, on appelle « constante apparente de partage » la grandeur D définie par la relation :

$$D = \frac{\text{concentration de dithizone dans l'eau sous toutes ses formes}}{\text{concentration de dithizone dans } S \text{ sous toutes ses formes}}$$

Dans la situation que nous étudions, la dithizone $HD\mathcal{Z}$ est soluble dans les deux phases alors que l'ion $D\mathcal{Z}^-$ n'est soluble qu'en phase aqueuse. L'expression de la constante D est alors la suivante :

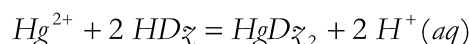
$$D = \frac{c_{(HD\mathcal{Z})_{aq}} + c_{(D\mathcal{Z}^-)_{aq}}}{c_{(HD\mathcal{Z})_S}}$$

6. Exprimer la constante D à l'aide de P , K_A et b définie par : $b = \frac{c_{H^+}}{c^o}$

7. À partir de quelle valeur de pH peut-on considérer que la dithizone est totalement passée en solution aqueuse ? On admettra que cette condition est satisfaite quand la proportion de dithizone en solution organique est inférieure à 1 % de la quantité totale de ce composé.

8. On dissout $n_0 = 1,0 \times 10^{-2}$ mol de dithizone dans un volume $V_S = 0,050$ L de tétrachlorométhane. Cette solution est agitée avec un volume $V_{aq} = V_S$ d'eau. Déterminer la composition quantitative de chaque phase et calculer la valeur du pH de la phase aqueuse.

La dithizone est utilisée pour l'extraction sélective des ions métalliques d'une solution aqueuse. En effet, ce composé forme avec les ions métalliques des complexes relativement stables. Ainsi, avec les ions mercure(II) Hg^{2+} , il se forme un complexe de formule semi-développée $HgD\mathcal{Z}_2$ selon l'équation bilan schématique :



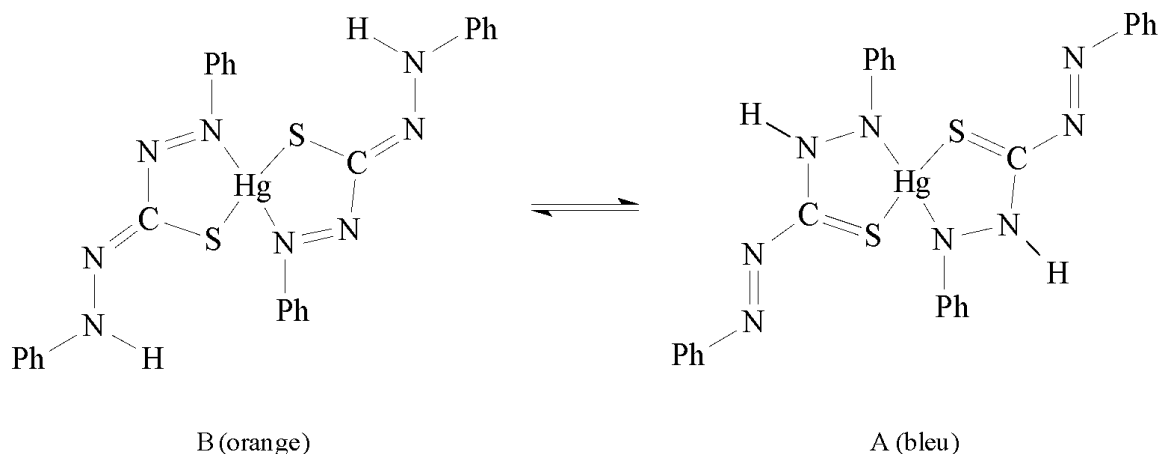
Un tel complexe est insoluble dans l'eau, c'est pourquoi la procédure expérimentale consiste à mettre en contact une solution aqueuse de pH fixé, contenant les ions métalliques, avec une solution organique (en général dans le tétrachlorométhane) de dithizone.

9. Quelle est l'influence qualitative de la valeur du pH de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction, autrement dit le rapport entre la quantité de matière de complexe en phase organique et la quantité de matière d'ions mercure en phase aqueuse ? Justifier le raisonnement.

Partie II

Un composé *photochrome* change de couleur lorsqu'il est éclairé et retrouve sa couleur initiale assez rapidement en absence de lumière. Les applications de ces composés sont diverses : le stockage optique d'informations, l'obtention de verres de lunettes de soleil dont la couleur

s'adapte à l'éclairement. Le complexe $HgDZ_2$ de la base conjuguée de la dithizone avec l'ion mercurique en est un exemple :



La longueur d'onde maximale d'absorption du complexe orange est de 484 nm. On étudie cette réaction pour en connaître les caractéristiques cinétiques, grâce à un spectromètre UV-visible. Une solution de concentration $c_0 = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de ce complexe est irradiée ; la couleur de la solution passe alors de l'orange au bleu nuit ($\lambda_{\text{max}} = 606 \text{ nm}$). Après agitation, la cuve (de largeur $L = 1,0 \text{ cm}$) remplie de cette solution bleue est placée dans le compartiment du spectromètre. On enregistre alors l'évolution de son absorbance soit à 606 nm soit à 484 nm.

10. Dans la classification périodique, le mercure ($Z_{\text{Hg}} = 80$) est placé dans la même colonne que le zinc ($Z_{\text{Zn}} = 30$). Ces deux éléments sont-ils des métaux de transition ? Qu'en est-il du cuivre ($Z_{\text{Cu}} = 29$) ? pour justifier la réponse, il est nécessaire d'écrire les configurations électroniques adéquates.

11. Compléter les formules de Lewis des espèces représentées en plaçant notamment les doublets d'électrons non liants. Indiquer les charges formelles des différents atomes.

12. Écrire la loi de Beer-Lambert utilisée en spectrophotométrie UV-visible. Quelles sont les conditions de validité de cette loi ? Calculer la valeur du coefficient d'extinction molaire du complexe orange en sachant que l'absorbance de la solution étudiée est de 0,86 à 484 nm, pour une cuve de largeur $L = 1,0 \text{ cm}$.

Grâce à la mesure des temps de demi-réactions pour différentes situations initiales, il est possible d'accéder à l'ordre de la réaction, ainsi qu'à la valeur de la constante de vitesse. Considérons la réaction d'équation bilan $A = B$. La vitesse de la réaction est supposée nulle dans le sens 2. On appelle k la constante de vitesse de la réaction dans le sens 1. Dans l'état initial, seul A est présent dans le système, dont la température est maintenue constante.

13. Donner la relation liant le temps de demi-réaction τ en fonction de n , ordre de la réaction par rapport à A, de la constante de vitesse k et de la concentration initiale c_0 en A.

14. On constate que les temps de demi-réaction ne dépendent pas de la concentration initiale en complexe orange et que leur valeur commune est $\tau = 14 \text{ s}$. Quel est alors l'ordre de la réaction étudiée ? Calculer la valeur de la constante de vitesse k en donnant son unité.

15. Quelle est l'expression de la concentration du complexe orange en fonction du temps ?
16. Peut-on déduire de ces résultats des informations sur le mécanisme de la réaction ?

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

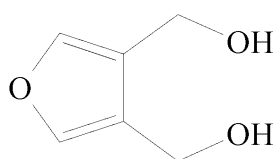
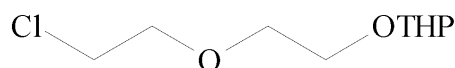
La synthèse de molécules à forme exotique est un challenge pour les chimistes. La préparation de composés ayant les propriétés topologiques d'un anneau de Möbius a été l'objet de publications dans les années 1980 et ce problème s'intéresse à la première synthèse d'un tel composé (David A. Walba and coll., *Journal of American Chemical Society*, **1981**, 103,6213-6215 et **1982**, 104, 3219-3221).

Un anneau de Möbius est obtenu lorsque l'on relie les deux extrémités d'une longue bande de papier, après avoir retourné l'une des extrémités de la bande. Les propriétés topologiques de cet objet sont amusantes puisqu'il est possible de se déplacer de façon continue sur les deux « faces » de l'anneau qui, en fait, n'en constituent qu'une seule.

Le précurseur de la molécule-cible est un polyéther tricyclique comportant des sous-unités de type tétrahydroxyméthyléthylène reliées entre elles par des doubles liaisons $C=C$.

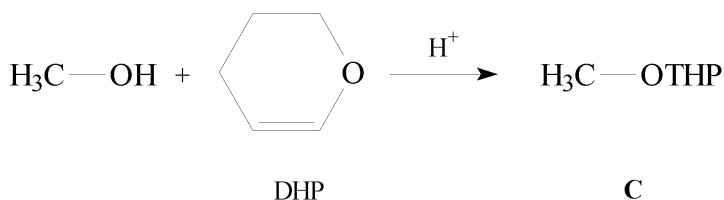
NOTE IMPORTANTE : de nombreuses questions sont indépendantes et les indications de l'énoncé peuvent éventuellement être utilisées sans démonstration pour avancer dans la résolution des questions.

La synthèse débute par l'élaboration de deux précurseurs **A** et **B** représentés ci-après.

**A****B**

1. Expliquer pourquoi le furane substitué **A** peut être considéré comme un composé aromatique.

La préparation du composé **B** fait intervenir la réaction entre le groupe caractéristique OH d'un alcool et le 3,4-dihydro-2H-pyrane (dont le nom systématique est 3-oxacyclohexène) noté DHP. On étudie la réaction modèle entre le méthanol et le DHP, qui conduit à la formation d'un produit d'addition du méthanol sur la double liaison du DHP, que l'on note $H_3C-OTHP$.



DHP

C

2. Indiquer les sites de protonation du DHP.

3. Écrire s'il y a lieu les formules mésomères de chaque cation obtenu par protonation du DHP.

4. En déduire la structure de l'espèce cationique majoritairement obtenue quand le DHP est placé au contact d'un milieu acide, si l'évolution du système est sous contrôle thermodynamique (autrement dit si l'espèce cationique majoritaire est la plus stable).

Par action du méthanol en excès, en solution dans l'éthoxyéthane anhydre et en présence d'acide *para*-toluènesulfonique (acide fort organique, noté APTS), le DHP est transformé en un composé **C** de formule brute $C_6H_{12}O_2$. Le spectre RMN du proton du composé **C**, enregistré à une fréquence de 250 MHz, en solution dans le « chloroforme deutéré » $DCCl_3$, se compose des signaux suivants :

- un massif entre 1,48 et 1,86 ppm, intégrant pour 6 protons,
- un singulet à 3,38 ppm, intégrant pour 3 protons,
- un multiplet entre 3,45 et 3,90 ppm, intégrant pour 2 protons et
- un triplet à 4,5 ppm, intégrant pour 1 proton.

5. Montrer qu'une seule formule semi-développée est compatible avec les données spectroscopiques fournies. Indiquer sur cette formule les déplacements chimiques des différents protons.

6. Proposer un mécanisme pour la formation de **C**.

7. Le composé **C** présente-t-il des stéréoisomères ? Combien de formules tridimensionnelles peut-on écrire ? Combien de stéréoisomères sont obtenus lors de la réaction ? En quelles proportions ? Justifier le raisonnement.

Le composé **A** est traité par deux équivalents molaires d'hydrure de sodium NaH , en suspension dans un solvant anhydre (le DMF ou *N,N*-diméthylméthanamide), puis par un excès de **B** (4 équivalents molaires). Après traitement et purification, on isole avec un rendement de 89 % un composé **D** de formule $C_{24}H_{40}O_9$.

8. Quel est le nom de la transformation effectuée ?

9. Quelle est la nature du produit intermédiaire obtenu après traitement de **A** par l'hydrure de sodium ?

10. Donner la formule semi-développée de **D**. Quelle est la nature du mécanisme de la réaction conduisant à **D** ? Justifier la réponse. Justifier le choix du DMF, solvant polaire non protogène.

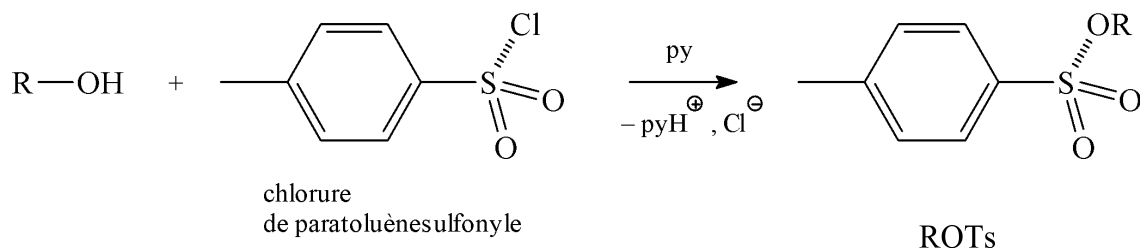
Le traitement de **D** par un excès de méthanol en présence d'un acide fort (résine échangeuse d'ions sous forme H^+) conduit à la formation de **E** (déprotection des groupes OH masqués sous forme OTHP) et d'un sous-produit. Le spectre IR du composé **E** fait apparaître une bande large vers 3300 cm^{-1} .

11. Quel est le groupe caractéristique ainsi mis en évidence dans **E** ?

12. Quelle est la structure du composé **E** ? Représenter sa formule semi-développée.

13. Quel a été l'intérêt de la protection du groupe OH masqué dans **B** ?

Le composé **E** est transformé en ditosylate **F** par action du chlorure de 4-méthylbenzènesulfonyl (chlorure de paratoluènesulfonyl) en présence de pyridine (*py*) (agitation du mélange réactionnel 12 heures à $\theta = 0^\circ\text{C}$), selon un bilan schématisé ci-après :

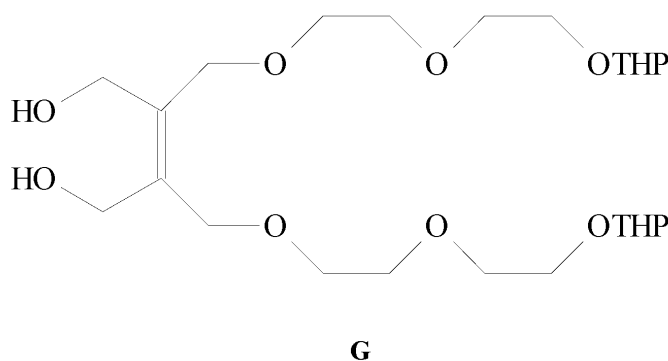


14. Par analogie avec la réaction d'acylation d'un alcool conduisant, à partir d'un chlorure d'acyle, à un ester, proposer un mécanisme à la réaction de formation d'un tosylate (ou paratoluènesulfonate d'alkyle).

15. Quel est le rôle de la pyridine ?

16. Donner la formule semi-développée de **F**. On notera OTs le groupe $H_3C - C_6H_4 - SO_3$.

Le composé **D** subit une oxydation électrochimique, suivie immédiatement d'une réduction par le tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$ en solution dans un mélange eau-éthanol. Après traitement, le composé **G** est isolé.



En proportions équimolaires, les composés **G** et **F** sont dissous dans un grand volume de DMF, en présence d'un excès d'hydruure de sodium. Après agitation pendant 48 heures à température ambiante et traitement du milieu réactionnel, le composé **H** est isolé avec 60 % de rendement.

17. Le mécanisme de la réaction est analogue à celui de la formation de **E** (le groupe OTs est un excellent groupe partant). Sachant que le composé **H** possède 2 cycles (en plus des cycles tétrahydropyraniques des groupes OTHP) et que sa formule brute est $C_{38}H_{64}O_{15}$, en déduire la structure de **H**.

H subit la séquence réactionnelle suivante :

- Traitement par le méthanol en présence d'une résine acide (déprotection du groupe OH),
- Formation du ditosylate correspondant

18. Représenter le composé **J** ainsi isolé.

J est maintenant traité mole à mole, en présence d'hydruure de sodium et en solution dans le DMF, par le composé **G**. Un composé tricyclique (en plus des cycles tétrahydropyraniques des groupes OTHP) **K** est obtenu.

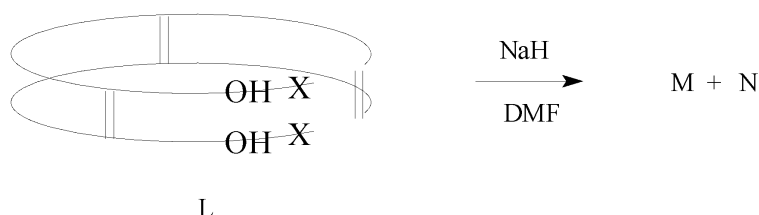
19. Représenter la structure de **K**.

K subit la séquence réactionnelle suivante :

- Traitement par le méthanol en présence d'une résine acide,
- Formation du ditosylate correspondant,
- Oxydation électrochimique suivie d'une réduction immédiate (analogue au passage de **D** à **G**) pour conduire à **L**.

À une suspension d'hydruure de sodium dans le DMF, on ajoute très lentement (en 12 heures...) une solution très diluée de **L**. Après traitement on isole un mélange de deux composés **M** et **N** qui sont aisément séparés par chromatographie sur colonne.

Le composé **L** peut être topologiquement représenté comme suit :



20. En adoptant la même représentation que celle de **L**, donner la structure de **M** et **N**. Montrer que l'un des deux composés (noté **M**) possède la topologie d'un anneau de Möbius. Quelle est la topologie de l'autre ?

21. Montrer que le composé **M** est chiral. Est-il obtenu sous forme optiquement active ? Justifier la réponse.

22. Expliquer pourquoi les composés **L**, **K** et **H** sont préparés en milieu très dilué. Quelles sont les réactions parasites que l'on cherche à minimiser ?

Indépendamment, **M** et **N** sont traités, à très basse température, par un excès de dioxygène ozonisé (courant d'ozone dilué dans le dioxygène). La réduction du composé obtenu, non isolé, conduit respectivement à **P** et **Q**.

23. Rappeler la structure de l'ozone ou trioxygène. Justifier le caractère électrophile de ce composé.

24. Donner les structures topologiques de **P** et **Q**, en adoptant la représentation proposée pour **L**, **M** et **N**.

Problème 3 : les ions hypochlorite

Les corrections de non idéalité des solutions ne sont pas prises en compte, ce qui permet d'assimiler l'activité d'une espèce soluble **X** et le rapport de sa concentration molaire c_X , encore notée $[X]$, et la concentration de référence $c^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, quel que soit le solvant dans lequel est dissoute l'espèce **X**.

Le facteur $\alpha = 2,3 \frac{RT}{F}$ prend la valeur $\alpha = 0,060 \text{ V}$ à la température $\theta = 25^\circ \text{C}$.

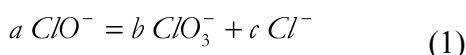
De nombreuses questions sont indépendantes.

Une feuille de papier millimétré est jointe aux feuilles réponses

Les ions hypochlorite sont utilisés comme agent de désinfection des eaux potables. Ce problème s'intéresse à l'étude de la décomposition des solutions correspondantes, qui conduit à la formation d'ions chlorate ClO_3^- et de dioxygène. Les ions chlorate sont suspectés d'être nuisibles pour la santé humaine et la limitation de leur quantité doit faire l'objet d'une réglementation aux USA dès cette année.

Ce problème est basé sur une récente publication dans la revue *Inorganic Chemistry* (L. C. Adam et G. Gordon, **1999**, 38, 1299-1304).

En milieu suffisamment basique, la composition d'une solution d'ions hypochlorite évolue et il est observé la formation d'ions chlorate selon une équation bilan que nous écrivons :



Les numéros atomiques de l'oxygène et du chlore sont respectivement : $Z_{\text{O}} = 8$ et $Z_{\text{Cl}} = 17$

Les potentiels standard à $\text{pH} = 14$ sont :

	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{ClO}_3^- / \text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}_2^- / \text{ClO}^-$	$\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$
E° / V	0,39	0,33	0,66	0,88

Le $\text{p}K_{\text{A}}$ du couple $\text{ClOH} / \text{ClO}^-$ est pris égal à 7,54.

1. Donner la structure de Lewis de l'ion hypochlorite et de l'ion chlorate. Quelle est la structure géométrique de ce dernier ? Justifier la réponse.
2. Quel est le nom commercial de la solution d'ions hypochlorite ?
3. Équilibrer l'équation bilan précédente. Comment s'appelle une telle transformation ?
4. La réaction est-elle thermodynamiquement favorable en milieu basique ?

L'étude de la cinétique de l'évolution d'une solution basique d'ions hypochlorite riche en ions chlorure montre que la concentration des ions ClO^- diminue très lentement avec le temps (en un an, la concentration initiale est divisée par 3...). Les résultats d'une expérience sont présentés dans le tableau 1. Les données initiales sont les suivantes :

	ClO^-	Cl^-
Concentration initiale (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	2,13	0,158

La valeur du pH peut être considérée comme constante ($\text{pH} = 13,1$) tout au long de la transformation. La température est constante et sa valeur est égale à $\theta = 25^\circ\text{C}$. La force ionique de la solution est elle aussi constante, ce qui permet (artificiellement...) de ne pas tenir compte des corrections de non idéalité de la solution.

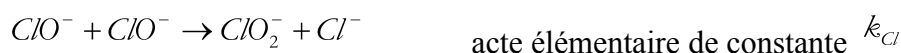
t / jour	0	1	3,2	6,8	14,8	25	47 ,0	77 ,2
$c_{\text{ClO}^-} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	2,146	2,134	2,103	2,071	2,002	1,921	1,764	1,583
$c_{\text{ClO}_3^-} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,00734	0,00871	0,0119	0,0201	0,0376	0,0700	0,119	0,182

Tableau 1 — Concentration des ions hypochlorite et chlorate en fonction du temps

5. Montrer que ces données sont en accord avec une cinétique d'ordre 2 (par rapport aux ions hypochlorite) pour la réaction étudiée. La réaction peut-elle se réduire à un acte élémentaire ? Justifier la réponse.

6. Déterminer la valeur de la constante de vitesse de la réaction, notée k_{obs} et donner son unité.

En milieu très basique, la présence d'ions chlorite ClO_2^- en faible concentration (valeur maximale $0,0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour $t \approx 10$ jours) a été mise en évidence. L'analyse de la courbe $c_{\text{ClO}_2^-} = f(t)$ montre que la concentration des ces ions augmente jusqu'à une valeur maximale puis diminue pour tendre vers 0. Le mécanisme suivant permet de rendre compte de ces résultats :



7. En appliquant l'hypothèse de l'état stationnaire (AEQS) à l'ion chlorite, montrer que ce mécanisme est compatible avec les résultats expérimentaux. Quelle est l'expression de la constante k_{obs} ?

8. Que peut-on en déduire sur les valeurs relatives des constantes de vitesse k_{Cl} et k_f ? Justifier la réponse.

Revenons sur l'examen des résultats expérimentaux en milieu fortement basique.

9. Tracer la courbe $\Delta c_{\text{ClO}^-} = f(c_{\text{ClO}_3^-})$ où Δc_{ClO^-} représente la variation de concentration des ions hypochlorite entre l'état courant et l'état initial. Vérifier qu'il s'agit d'une droite et déterminer la valeur expérimentale du coefficient directeur de celle-ci.

10. Donner la relation liant, à tout instant, les concentrations en ions chlorate et hypochlorite ainsi que la concentration initiale en ions hypochlorite. Comparer avec la détermination expérimentale précédente. Qu'est-il possible d'en déduire ?

On se propose de rendre compte de cette contradiction apparente. L'expérience montre que, durant la transformation des ions hypochlorite en ions chlorate, il se dégage simultanément du dioxygène.

11. Écrire l'équation bilan (2) entre l'eau et les ions hypochlorite rendant compte de la formation de dioxygène. Cette transformation est-elle thermodynamiquement favorable ?

$$\frac{d}{dt} c_{O_2} = k_{ox} (c_{ClO^-})^2$$

On admet que cette transformation suit la loi de vitesse suivante :

12. Exprimer la dérivée temporelle de la concentration en ions hypochlorite, compte tenu des deux réactions traduites par les deux équations bilans (1) et (2). En déduire la relation entre k_{obs} , k_{Cl} et k_{ox} , puis la valeur numérique du rapport k_{ox}/k_{Cl} et la valeur numérique de chacune des deux constantes.

En milieu plus acide, le mécanisme est plus complexe car il faut tenir compte de la transformation plus ou moins partielle des ions hypochlorite en acide hypochloreux $ClOH$. La vitesse de la réaction s'écrit :

$$-\frac{d}{dt} (c_{ClOH} + c_{ClO^-}) = 3 k_{exp} \cdot (c_{ClOH})^2 \cdot c_{ClO^-}$$

13. Montrer que la vitesse de la réaction passe par un maximum quand le rapport c_{ClOH}/c_{ClO^-} est égal à 2. Quelle est la valeur correspondante du pH ?