

PC * 2012/2022 Bellevue

DS de chimie 3 – 17 décembre (2 heures)

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

L'utilisation de la calculatrice est autorisée

Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.

Exercice 1 : l'ion hydroxyde

Le radical hydroxyle, HO•, espèce transitoire de très courte durée de vie, constitue l'une des espèces les plus étudiées en chimie radicalaire. Ce radical libre très réactif, électriquement neutre, peut être produit lors de la décomposition de peroxyde d'hydrogène, HO–OH, ou à partir de molécules d'eau irradiées (**document 1**). On le retrouve donc dans l'atmosphère, dans les milieux aqueux soumis aux rayonnements et même *in vivo*. Par ailleurs, le radical hydroxyle intervient dans divers procédés comme lors de la dépollution photocatalytique d'effluents aqueux.

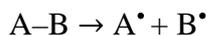
Document 1 - Les espèces radicalaires et les processus homolytiques

Il existe deux types de rupture de liaison covalente entre deux fragments A et B :

- la rupture dite "hétérolytique" : les deux électrons de la liaison sont captés par l'un des deux fragments. Cette rupture conduit alors à la formation d'ions :



- la rupture dite "homolytique" : les deux électrons de la liaison sont répartis équitablement conduisant à deux espèces chimiques dites "radicalaires" :



Dans les notations A• et B•, le point « • » représente l'électron célibataire porté par chaque radical.

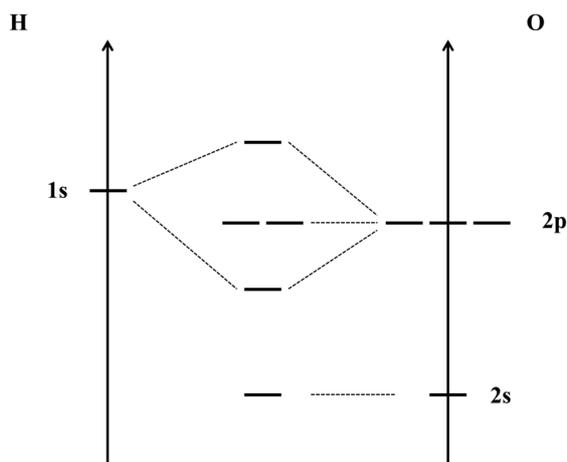
Les espèces radicalaires peuvent être électriquement neutres ou chargées. Étant donné que les liaisons chimiques ont des énergies de l'ordre de quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, les conditions mises en jeu pour former des radicaux sont souvent drastiques : hautes températures, radiations ionisantes, rayonnements ultraviolets.

On désire construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (OM) du radical hydroxyle, HO•, pour expliquer sa réactivité et prédire certaines de ses propriétés spectroscopiques.

Q1. Écrire les configurations électroniques de l'atome d'oxygène et de l'atome d'hydrogène dans leur état fondamental. Préciser les orbitales de valence des deux atomes ainsi que la valeur des nombres quantiques associés à ces orbitales.

Q2. Représenter schématiquement ces orbitales de valence. Connaissant les énergies des orbitales atomiques (OA) des atomes H et O et en choisissant l'axe y comme axe internucléaire, préciser les OA de valence à combiner pour construire les OM du radical HO•. Justifier.

Q3. On trace le diagramme des OM de l'entité diatomique HO• en combinant les orbitales de valence des atomes H et O (**document 2**). Reproduire ce diagramme sur la copie. Identifier la symétrie σ ou π de chacune des OM représentées sur le diagramme d'énergie. Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque OM. Placer les électrons dans ce diagramme. Donner alors la configuration électronique de HO•.

Document 2 - Diagramme d'orbitales moléculaires du radical HO[•]

Q4. Le moment dipolaire de HO[•] a été évalué expérimentalement à 1,66 D (D correspondant au Debye, 1 D = $3,34 \cdot 10^{-30}$ C.m). Commenter, à partir du diagramme d'énergie, la polarité de la liaison H–O. Déduire également de ce diagramme lequel des deux atomes est porteur de l'électron célibataire.

Q5. Calculer l'indice (l'ordre) de liaison de HO[•]. Ce radical est-il stable vis-à-vis de la dissociation des noyaux ?

Q6. Écrire la structure de Lewis de HO[•]. Dans le cas de ce radical, le formalisme de Lewis est-il en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de la théorie des OM ? Justifier.

Q7. Des calculs de chimie quantique, de type TDDFT (Time-Dependent Density Functional-Theory), effectués sur le radical HO[•] en phase gazeuse, ont permis d'évaluer les énergies des transitions électroniques. Il a été montré que la transition de plus basse énergie (7,75 eV) permettait d'exciter un électron vers la plus basse OM non occupée (BV).

D'après ces calculs, quelle serait la longueur d'onde d'absorption maximale de HO[•] en phase gazeuse ? À l'aide du diagramme d'énergie complété à la question **Q3**, identifier, en la justifiant, cette transition électronique.

Q8. La détection expérimentale du radical hydroxyle est difficile en phase gazeuse comme en phase condensée. Expliquer pourquoi l'observation d'une espèce radicalaire est difficile.

En solution aqueuse, il a été démontré, par spectrophotométrie d'absorption ultra-rapide (résolue en temps) que HO[•] possédait un maximum d'absorption à 234 nm. Dans le cas du radical hydroxyle, comment expliquer le décalage spectral observé entre la phase gazeuse et la phase aqueuse condensée ?

Q9. Des expériences de RPE (Résonance Paramagnétique Électronique) (**document 3**) réalisées à très basse température ont permis la détection des radicaux HO[•]. Expliquer brièvement pourquoi la RPE est une méthode adaptée à la détection des espèces radicalaires. Justifier de la nécessité de travailler à basse température.

Document 3 - La spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Électronique)

La RPE utilise la propriété que possèdent certains électrons d'absorber puis de réémettre l'énergie d'un rayonnement électromagnétique lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. Cette propriété est analogue à celle des noyaux atomiques en RMN (Résonance Magnétique Nucléaire).

La spectroscopie RPE, qui a été développée à partir du milieu du 20^e siècle, constitue un puissant moyen de détection et de caractérisation des systèmes moléculaires paramagnétiques tels que les sels et les complexes de métaux de transition. Les informations fournies par la RPE concernent la structure électronique et géométrique des systèmes étudiés ainsi que leur comportement dynamique.

Q10. Le radical hydroxyle, HO•, ainsi que le radical hydrosulfure (sulfanyle), HS•, ont été identifiés dans une grande variété d'environnements astrophysiques grâce à l'observation de leurs spectres électroniques et vibrationnels. Expliquer pourquoi ces deux radicaux possèdent des propriétés spectroscopiques similaires. L'existence du radical HO• peut être prouvée grâce à l'observation de son mode de vibration à $3\,570\text{ cm}^{-1}$. Quelle technique de détection expérimentale est alors utilisée ?

Exercice 2 : Deux molécules soufrées : SO₂ et SF₆

Le dioxyde de soufre SO₂ est un gaz polluant, à l'origine de la formation des « pluies acides », problème écologique majeur dans les régions industrialisées.

On étudie, à la température $T = 298\text{ K}$ et sous une pression totale fixée $P = 1,0\text{ bar}$, la réaction de solubilisation dans l'eau du SO_{2(g)}, considéré comme un gaz parfait. On suppose que la seule espèce présente dans l'eau est le dioxyde de soufre hydraté noté SO_{2(aq)}.

L'équation de la réaction de dissolution est : $\text{SO}_{2(g)} = \text{SO}_{2(aq)}$.

Q11. Exprimer le potentiel chimique $\mu_{\text{SO}_{2(g)}}$ du dioxyde de soufre gazeux, à la température T , en fonction de la pression partielle $P_{(\text{SO}_2)}$.

Q12. Exprimer le potentiel chimique $\mu_{\text{SO}_{2(aq)}}$ du dioxyde de soufre hydraté, soluté supposé infiniment dilué, à la température T , en fonction de la concentration molaire en dioxyde de soufre hydraté C_{SO_2} .

Q13. En déduire une expression de la constante thermodynamique K° associée à cette réaction en fonction des potentiels chimiques standard. Calculer sa valeur.

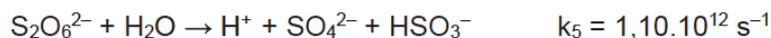
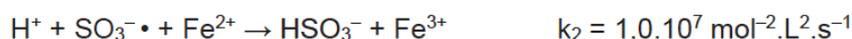
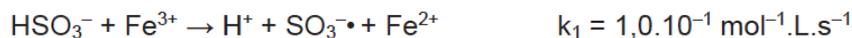
La forme hydratée du dioxyde de soufre SO_{2(aq)} est souvent notée H₂SO₃. À pH = 5,0 (pH moyen des gouttelettes de pluie dans l'atmosphère) on le trouve sous forme de l'ion hydrogénosulfite HSO₃⁻. L'atmosphère, de par la présence de dioxygène, d'ozone et de peroxyde d'hydrogène, favorise l'oxydation des ions HSO₃⁻ en ions sulfate SO₄²⁻. Cette réaction entraîne l'abaissement du pH des eaux de pluie dans les régions très industrialisées. Les gouttelettes de pluie contiennent également des cations métalliques capables de catalyser la réaction d'oxydation.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions HSO₃⁻ en ions sulfate SO₄²⁻ par le dioxygène dissous en présence d'ions Fe³⁺ selon l'équation :



Des expériences menées en laboratoire et reconstituant le milieu naturel ont permis de proposer un mécanisme complexe dont certaines étapes sont proposées ci-dessous.

On se place à 25 °C et sous une pression atmosphérique de 1 bar. Toutes les espèces sont dissoutes dans l'eau y compris O₂.



Pour cette dernière étape, la contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans la constante k_5 .

Q14. Justifier que l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) soit applicable au radical SO₅^{-•}.

Q15. En appliquant l'AEQS à l'ion S₂O₆²⁻ et aux radicaux SO₃^{-•} et SO₅^{-•} exprimer la vitesse volumique de la réaction (vitesse d'apparition en ions sulfate SO₄²⁻) en fonction des concentrations [O₂], [HSO₃⁻], [H⁺], [Fe²⁺] et [Fe³⁺] et des constantes de vitesse.

Q16. En négligeant la concentration en ion ferreux $[\text{Fe}^{2+}]$ devant celle en dioxygène, montrer que l'expression de la vitesse v est indépendante de la concentration en dioxygène dissous.

ETUDE de la molécule SF_6

Les molécules AH_6 sont constituées d'un atome central A, dont les orbitales de valence sont s et p et d'un groupe de 6 atomes d'hydrogène. La théorie des groupes permet de construire le diagramme orbitalaire de SH_6 , résultant de l'interaction de deux fragments : S et H_6 , présenté au document 4. La nomenclature utilisée pour nommer les orbitales moléculaires ainsi formées résulte de la théorie des groupes. Aucune connaissance à ce sujet n'est nécessaire pour traiter les questions.

Q17. À l'aide du document 4, préciser la nature liante, non-liante ou anti-liante des orbitales moléculaires ainsi formées.

Q18. Dénombrer le nombre d'électrons présents dans la molécule SH_6 et donner sa structure électronique.

Q19. Déterminer l'indice de liaison de la molécule SH_6 . Comparer l'indice de liaison au nombre de liaisons covalentes dans la molécule SH_6 .

Q20. En étudiant les interactions possibles des orbitales atomiques $3d_{z^2}$ et $3d_{x^2-y^2}$ avec les orbitales de fragments φ_5 et φ_6 , comment peut évoluer l'indice de liaison ? Proposer une explication permettant de justifier la stabilité de la molécule SH_6 .

Document 4 – Construction du diagramme d'orbitales moléculaires SH_6

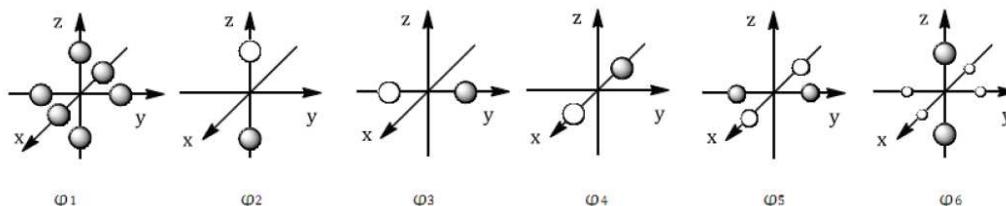
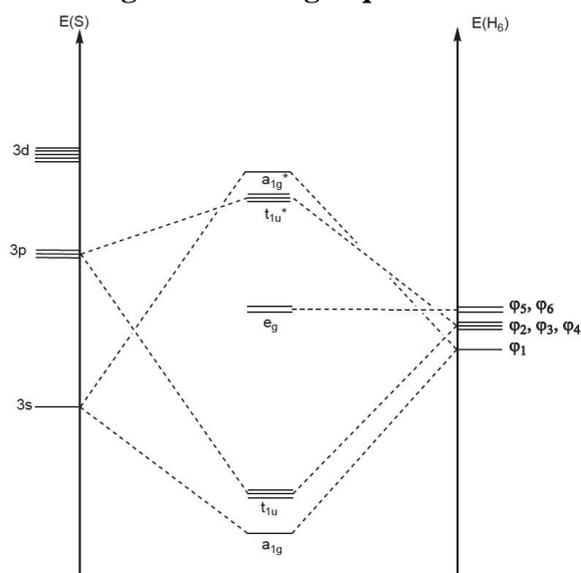


Diagramme énergétique de SH_6



DONNEES NUMERIQUES

Numéros atomiques : $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{S}) = 16$

$\mu^\circ_{\text{SO}_2(\text{g})} = -300,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\mu^\circ_{\text{SO}_2(\text{aq})} = -300,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Exercice 3 : Stéréochimie du métolachlore

La représentation topologique du métolachlore est donnée en Figure 11.

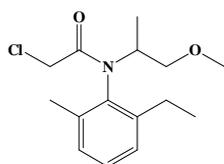


Figure 11 :
formule topologique
du métolachlore

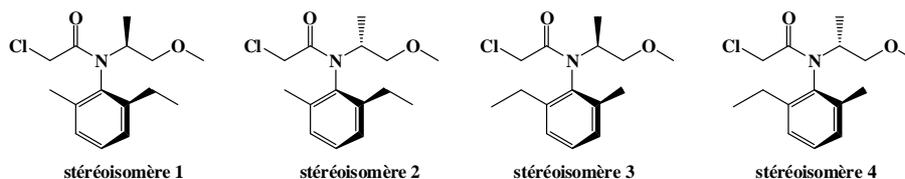


Figure 12 :
Stéréoisomères du métolachlore

Le métolachlore possède deux éléments de chiralité : un atome de carbone asymétrique et un axe chiral entre le cycle aromatique et l'atome d'azote qui empêche la rotation autour de la liaison. Par conséquent, le métolachlore présente quatre stéréoisomères, présentés en Figure 12.

Le caractère herbicide du métolachlore est dû au descripteur stéréochimique S de l'atome de carbone asymétrique mais ne dépend pas de l'axe chiral.

Q21. Définir les termes chiralité, stéréoisomères, énantiomères et diastéréoisomères.

Q22. Indiquer la relation de stéréoisomérisie existant entre les différents stéréoisomères.

Q23. Identifier, en justifiant la réponse, les stéréoisomères responsables de l'activité herbicide du métolachlore.

Exercice 4 :

La molécule de pinacol (composé **5**) peut être obtenue de nombreuses manières. La figure 2 montre les trois voies de synthèse qui sont étudiées dans la suite.

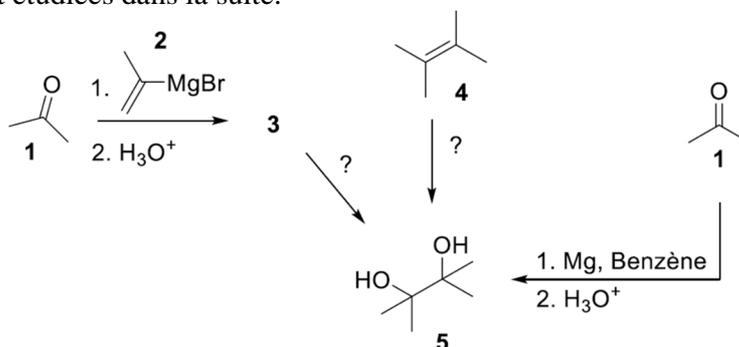


Figure 2 : synthèse de la molécule de pinacol par différentes voies.

Q24. Donner le nom du pinacol en nomenclature officielle.

Q25. Proposer une synthèse en une étape du composé **2**. Indiquer les réactifs, le solvant, et les précautions expérimentales à mettre en place. Aucun schéma de montage n'est demandé pour cette question.

- Indiquer la structure du composé **3** et donner le mécanisme de son obtention.
- Proposer un réactif pour obtenir le pinacol **5** en une étape à partir du composé **4**.

Q26. Le pinacol **5** peut également être obtenu à partir de la propanone **1** par un couplage pinacolique faisant intervenir du magnésium à l'état solide. La réaction de préparation du pinacol **5** par couplage est représentée sur la figure 3.

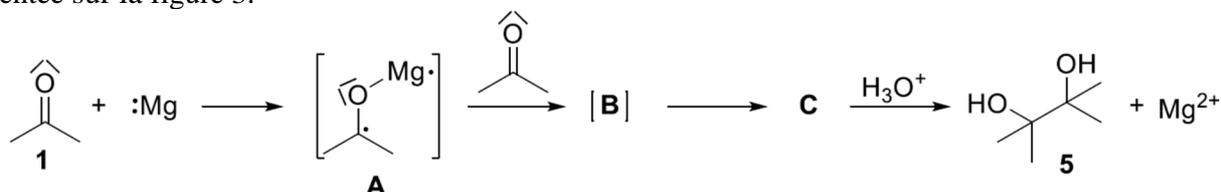


Figure 3 : préparation du pinacol **5** par couplage pinacolique de la propanone **1**. Page 7 sur 11

Cette réaction met en jeu un mécanisme qui débute par le transfert d'un électron de valence du magnésium au groupe carbonyle de la propanone pour obtenir le di-radical **A**. Un second transfert électronique d'un électron de valence du magnésium vers une nouvelle molécule de propanone mène au composé **B**. Celui-ci se transforme spontanément en composé **C**, qui donne le pinacol **5** par une hydrolyse acide. Les deux électrons de valence du magnésium ont été représentés sur la figure 3 pour faciliter l'écriture des mécanismes.

- Compléter le mécanisme conduisant au composé **A** à partir de la propanone **1** et du magnésium en indiquant les mouvements mono-électroniques mis en jeu par les flèches adaptées.
- Donner la structure du nouveau di-radical **B**.
- Écrire la structure du composé **C** et proposer un mécanisme pour sa formation.

.....FIN