

Corrigé Devoir Surveillé n°1

Partie A : Autour du radical hydroxyle

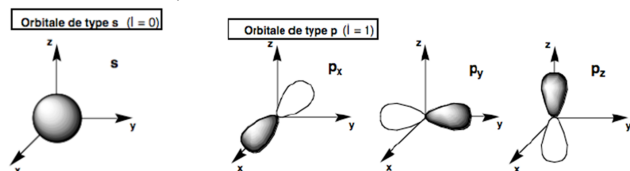
Q1. Pour O : $1s^2 2s^2 2p^4$

OA de valence : $2s$ ($n = 2, l = 0, m_l = 0$) et $2p_x, 2p_y$ et $2p_z$ ($n = 2, l = 1, m_l = -1, 0, +1$)

Pour H : $1s^1$

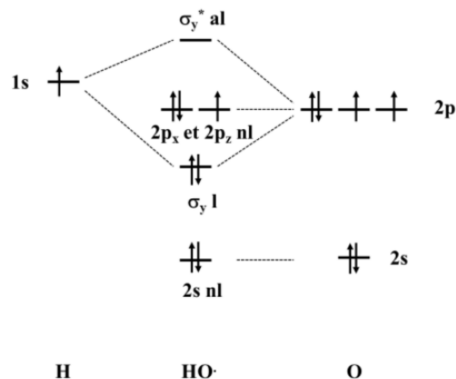
OA de valence : $1s$ ($n = 1, l = 0, m_l = 0$).

Q2. Représentation schématique de ces orbitales de valence :



On peut combiner des OA si elles ont un **recouvrement S non nul** et des **énergies proches**. L'orbitale $1s_H$ peut à priori se combiner avec $2s_O$ ou $2p_{yO}$ (y étant l'axe internucléaire). Avec l'argument de l'écart énergétique, on se limitera à l'interaction entre $1s_H$ et $2p_{yO}$.

Q3.



Configuration électronique de $HO^\bullet$: $2s^2 \sigma^2 2p_x^2 2p_z^1$

Q4. Les deux électrons dans l'orbitale liante σ sont ceux permettant de décrire la liaison entre H et O. Cette orbitale est **plus développée sur l'atome O que sur l'atome H** car l'énergie de l'OA $2p_{yO}$ est plus proche que l'énergie de l'OA $1s_H$, donc les électrons sont plus proches de O que de H. **L'hydrogène est chargé δ^+ , l'oxygène est chargé δ^-** . L'électron célibataire est dans une orbitale non liante localisée sur l'atome O, donc c'est l'oxygène qui porte cet électron.

Q5. $i = \frac{2-0}{2} = 1$. L'indice de liaison étant non nul, ce radical est **stable vis-à-vis de la dissociation**.

Q6. Structure de Lewis : $H-\ddot{O}^\bullet$.

On a bien une liaison simple, un électron célibataire sur O, deux doublets non liants localisés sur O donc le formalisme de Lewis est en **accord** avec les résultats obtenus dans le cadre de la théorie des OM.

Partie B : le zirconium

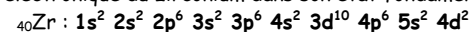
I.1-Atomistique

Q1. Principe de stabilité : les sous-couches sont remplies par énergie croissante.

Principe d'exclusion de Pauli : 2 électrons d'un même atome sont décrits par 4 nombres quantiques dont au moins un diffère par sa valeur.

Règle de Klechkowsky : l'énergie d'une sous-couche croît comme la somme $n + l$. Si égalité, la sous-couche de n le plus faible a l'énergie la plus faible.

Q2. Configuration électronique du zirconium dans son état fondamental :



Nombres d'oxydation **extrêmes** du zirconium : **0 et +IV**.

Q3. Le zirconium est situé dans la 5ème période, 4ème colonne de la classification

L'hafnium se situe donc dans la 6ème période, 4ème colonne

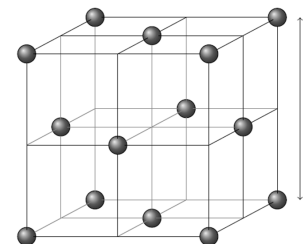
Numéro atomique de l'hafnium : $40 + 18 + 14 = 72$

car remplissage des OA $6s$ (2 électrons), $5d$ (2 électrons) et $4d$ (+8 électrons), $4p$ (+ 6 électrons) et $4f$ (14 électrons)

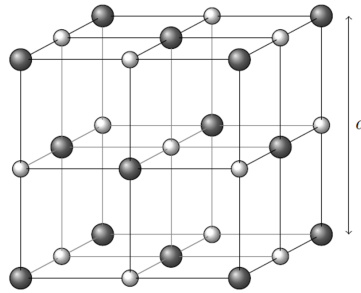
I.2-Hydrure de zirconium ZrH_x

Q4. C'est une réaction d'**oxydoréduction** car le d.o. de l'hydrogène passe de 0 dans H_2 à -I dans ZrH_x . A l'inverse, le d.o. de Zr passe de 0 à +x.

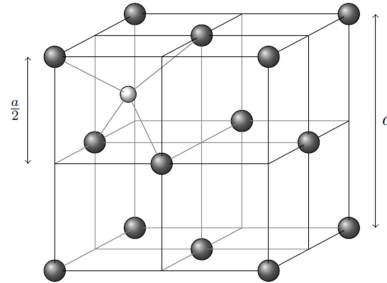
Q5. Maille conventionnelle du réseau CFC du zirconium métallique :



Localisation des sites interstitiels de type **octaédrique** : au milieu des arêtes et au centre du cube. Schéma ci-dessous non demandé :



Localisation des sites interstitiels de type **tétraédrique** : au centre des huit cubes d'arête $a/2$. Schéma ci-dessous non demandé :



Q6. $r(Zr) + r_O = \frac{a}{2}$
 $\Leftrightarrow r_O = \frac{a - 2r(Zr)}{2}$
 Or $2r(Zr) = \frac{a\sqrt{2}}{2}$
 $\Leftrightarrow \frac{r_O}{r(Zr)} = (\sqrt{2} - 1) \approx 0,41$
 $r(Zr) + r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4}$
 $\Leftrightarrow r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r(Zr)$
 Or $2r(Zr) = \frac{a\sqrt{2}}{2}$
 $\Leftrightarrow \frac{r_T}{r(Zr)} = (\sqrt{\frac{3}{2}} - 1) \approx 0,22$

Q7.

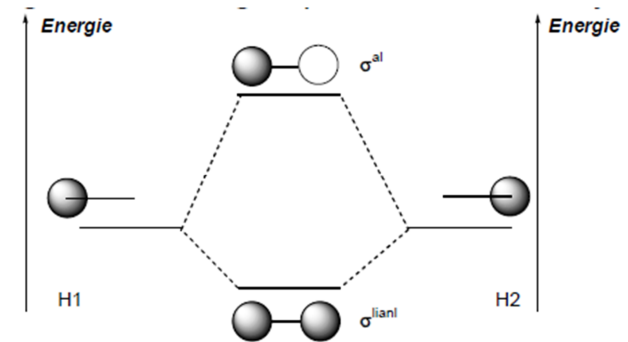
Les atomes d'hydrogène occupent tous les sites T, et il y a 8 sites T par maille $\rightarrow$ **8 H**.

$Z(Zr) = 8 \cdot (1/8) + 6 \cdot (1/2) = 4$ **Zr** par maille.

On en déduit la formule brute de l'hydrure : Zr_4H_8 ou plutôt **ZrH_2** .

I.3 - Étude de la liaison zirconium- dihydrogène

Q8. Représentation du diagramme énergétique des OM du dihydrogène H_2 :



Ce sont des orbitales de type σ car le recouvrement se fait selon l'axe internucléaire

Q9. Conditions d'interaction entre deux orbitales : même symétrie ou **recouvrement non-nul et énergie voisine**.

En respectant ces deux critères, on trouve que l'OM dz^2 et $\sigma(H_2)$ peuvent interagir ainsi que dyz et $\sigma^*(H_2)$.

Q10.



Partie C : Quelques utilisations du plomb

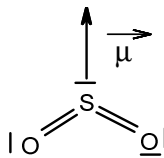
1.1 Atomistique

Q1 Pb (Z = 82) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$
 Nombre d'électrons de valence : 4 ($6s^2 6p^2$).

Q2 Le plomb est dans la 6^e période, et la 14^e colonne. C'est la même colonne que le carbone.

1.2 La galène

Q3 Structure de Lewis :



Autour de l'atome S : AX_2E_1 géométrie **coudée**

Q4 La géométrie étant non linéaire, la **somme des moments dipolaires des deux liaisons polarisées est non nulle**, et SO_2 est donc polaire.

1.3 Le plomb en solution

Q5 Domaines :

(A) : $Pb_{(s)}$ (B) : $Pb^{2+}_{(aq)}$ (C) : $PbO_{(s)}$ (D) : $HPbO_2^{-}_{(aq)}$
 (E) : $Pb_3O_4_{(s)}$ (F) : $PbO_{2(s)}$ (G) : $PbO_3^{2-}_{(aq)}$

Pour attribuer ces domaines, on détermine le degré d'oxydation dans chacune de ces espèces. Plus le d.o. est élevé, plus l'espèce est positionnée vers le haut.

$PbO_{2(s)}$: IV $PbO_3^{2-}_{(aq)}$: IV

Pb_3O_4 : II et III

$Pb^{2+}_{(aq)}$: II $PbO_{(s)}$: II $HPbO_2^{-}_{(aq)}$: II

$Pb_{(s)}$: 0

Quand plusieurs espèces présentent l'élément plomb au même degré d'oxydation, on regarde laquelle est la plus basique, elle sera plus à droite.

$Pb^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = PbO_{(s)} + 2 H^{+}_{(aq)}$ (Pb^{2+} est donc plus l'acide du couple)

$PbO_{(s)} + H_2O_{(l)} = HPbO_2^{-}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)}$ (PbO est donc plus l'acide du couple)

$PbO_{2(s)} + H_2O_{(l)} = PbO_3^{2-}_{(aq)} + 2 H^{+}_{(aq)}$ (PbO_2 est donc plus l'acide du couple)

Q6 Frontière PbO_2/Pb^{2+} : $PbO_{2(s)} + 4 H^{+}_{(aq)} + 2 e^{-} = Pb^{2+}_{(aq)} + 2 H_2O_{(l)}$

D'après la relation de Nernst : $E = cte + 0,03 \cdot \log[H^{+}]^4 = cte - 0,12pH$

La pente vaut donc - 0,12 V

Q7 On imagine que l'on part d'un milieu acide contenant $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ion Pb^{2+} (concentration fournie par l'énoncé) et que l'on augmente progressivement le pH.

PbO commence à précipiter lorsque le produit de solubilité K_{S1} est atteint :

$[Pb^{2+}][HO^{-}]^2 = 10^{-14,5}$ soit $[HO^{-}] = 10^{-5,25} \text{ mol.L}$ et **pH = 8,7**

Si on continue à augmenter le pH, PbO disparaît progressivement au profit de $HPbO_2^{-}$ selon la réaction de constante d'équilibre K_{S2} . Au moment où le précipité PbO disparaît, $[HPbO_2^{-}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[HPbO_2^{-}][H_3O^{+}] = 10^{-15,0}$ soit $[H_3O^{+}] = 10^{-11,0}$ et **pH = 11,0**.

Q8 A pH = 7, les domaines de $Pb_{(s)}$ et O_2 sont **disjoints**, il y a donc une réaction d'oxydation du plomb pour former PbO_2 .

Bilan : $Pb_{(s)} + O_{2(aq)} = PbO_{2(s)}$

Partie D - Cinétique

Q1. En considérant les gaz comme étant parfaits, il est possible d'écrire que : $P_i V = n_i RT$

Soit $P_i = \frac{n_i}{V} RT$

Ainsi $P_i = C_i RT$

Dans l'expérience 1 du document 6, $P(O_2)_0 \gg P(NO)_0$, ce qui signifie que $[O_2]_0 \gg [NO]_0$. Il est donc possible de réaliser une **dégénérescence de l'ordre de la réaction** en considérant que la **concentration en O_2 va très peu varier** durant la réaction. Ainsi, à tout instant, $[O_2] \approx [O_2]_0 = \text{constante}$.

La loi de vitesse a pour expression :

$$v = k[NO]^p [O_2]^q$$

Ainsi

$$v = k[NO]^p [O_2]_0^q$$

Et donc

$$v = k'[NO]^p \quad \text{avec } k' = k[O_2]_0^q$$

Et en considérant les gaz parfaits :

$$v = k'[NO]^p \quad \text{avec } k' = k \left(\frac{P_{O_2,0}}{RT} \right)^q$$

Il est donc possible de déterminer l'ordre partiel p associé à NO.

Dans l'expérience 2 du document 6, $P(O_2)_0 \ll P(NO)_0$, le principe est le même mais cette fois ci **c'est la concentration en NO qui va très peu varier** et donc :

$$v = k''[O_2]^q \quad \text{avec } k'' = k \left(\frac{P_{NO,0}}{RT} \right)^p$$

Q2. D'après la question précédente, l'expérience 1 du **document 6** permet de vérifier que $p = 2$. Ainsi :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = k'[NO]^2$$

En utilisant la méthode de la séparation des variables :

$$\frac{d[NO]}{[NO]^2} = -2k' dt$$

En intégrant l'expression :

$$\begin{aligned} \int_{[NO]_0}^{[NO]} \frac{d[NO]}{[NO]^2} &= -2k' \int_0^t dt \\ \left[-\frac{1}{[NO]} \right]_{[NO]_0}^{[NO]} &= -2k't \\ -\frac{1}{[NO]} + \frac{1}{[NO]_0} &= -2k't \\ \frac{1}{[NO]} &= \frac{1}{[NO]_0} + 2k't \end{aligned}$$

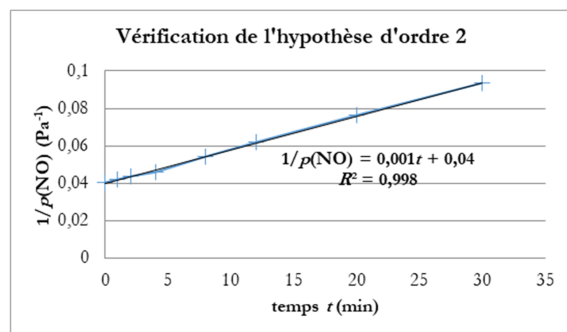
En faisant apparaître la pression partielle $p(NO)$:

$$\frac{RT}{p(NO)} = \frac{RT}{p(NO)_0} + 2k't$$

$$\frac{1}{p(NO)} = \frac{1}{p(NO)_0} + \frac{2k't}{RT}$$

D'après la loi modèle précédente, pour vérifier l'hypothèse que $p = 2$, il faut que la courbe $1/p(NO) = f(t)$ soit une droite.

Temps t (min)	0,0	1,0	2,0	4,0	8,0	12,0	20,0	30,0
$p(NO)$ (Pa)	24,8	23,8	22,8	21,9	18,4	16,1	13,1	10,7
$1/p(NO)$ (Pa ⁻¹)	0,0403	0,0420	0,0439	0,0457	0,0543	0,0621	0,0763	0,0935



La régression linéaire de l'inverse de la pression partielle en monoxyde d'azote en fonction du temps présente un **bon coefficient de corrélation R^2** et est associé à une **répartition aléatoire des points de part et d'autre de la droite de modélisation**. La diminution de l'inverse de la pression partielle est ainsi une fonction affine du temps, ce qui est en accord avec une cinétique d'ordre deux.

Q3. D'après le mécanisme, la vitesse de synthèse de NO_2 est donnée par l'étape cinétiquement déterminante (ECD) :

$$v = v_2 = k_2[N_2O_2][O_2]$$

La concentration en N_2O_2 étant inconnue, mais l'équilibre (1) est **rapidement établi**, donc :

$$v_1 - v_{-1} = 0$$

En utilisant la loi de Van't Hoff cinétique :

$$k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_2] = 0$$

$$[N_2O_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2$$

Ainsi : $v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[NO]^2[O_2]$

Par identification avec la question précédente où

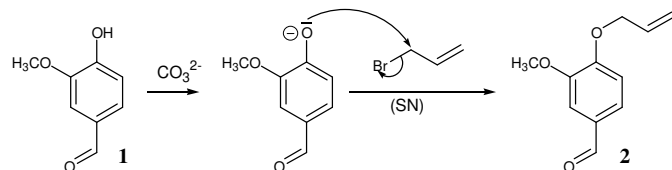
$$v = k[NO]^2[O_2]$$

On retrouve $p = 2$, $q = 1$ et $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$.

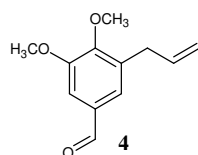
Remarque : l'AEQS ne peut être applicable à N_2O_2 car à cause de l'équilibre rapide, ce dernier s'accumule et il est impossible de considérer que $[N_2O_2] = \text{cst}$ en faible quantité.

Partie E - Autour des éphédradines

1.1 Il s'agit d'une **synthèse de Williamson**, il faut dans un premier temps former un alcoolate à partir de l'alcool, ce qui nécessite d'utiliser une base. L'alcoolate étant ici stabilisé par mésomérie, il n'est pas nécessaire d'utiliser une base forte pour réaliser cette déprotonation (cf passage de **3** vers **4**). Ensuite, on réalise une substitution nucléophile d'ordre 2 sur le dérivé halogéné suivant :

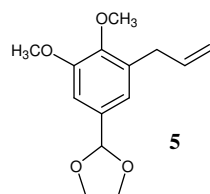


1.2 Structure topologique du composé **4** obtenu :

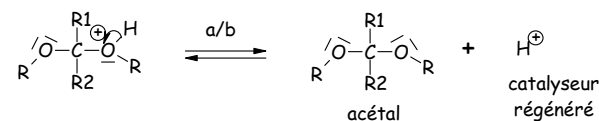
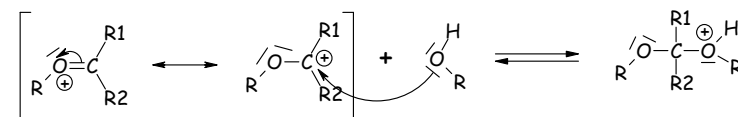
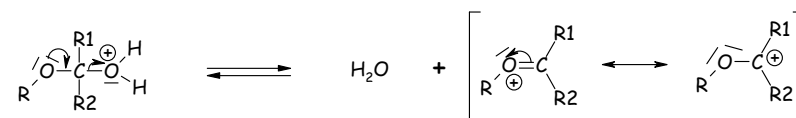
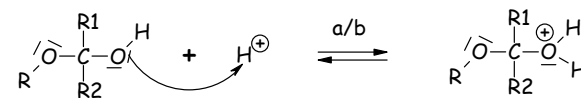
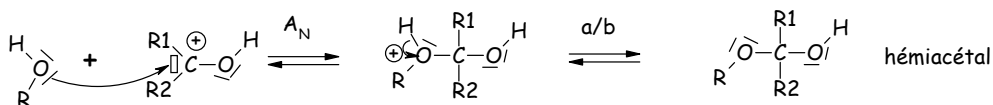
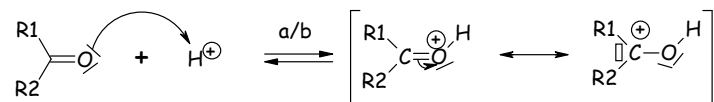


1.3 Le composé **4** est ensuite traité en présence d'éthane-1,2-diol et d'acide para toluène sulfonique (APTS) pour conduire à **5**. C'est une réaction d'**acétalisation**.

Structure de **5** :

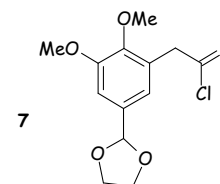


Mécanisme avec notations simplifiées :



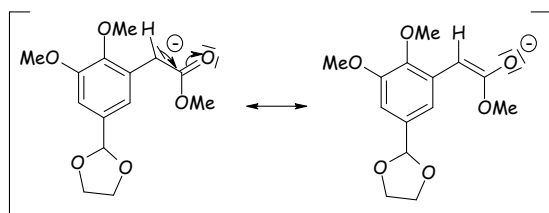
L'APTS est un solide (cf TP), il est donc moins délicat à manipuler que l'acide sulfurique concentré. D'autre part, il est soluble en milieu organique et ne nécessite donc pas d'être dissous en solution aqueuse (ce qui aurait pour effet de diminuer le rendement de l'acétalisation).

1.4 Structure du composé **7** :



1.5 **7** possède une fonction chlorure d'acyle qui va être transformée en fonction **ester** dans **8**. Pour effectuer cette réaction, il faut utiliser du **méthanol**.

1.6 Le composé **8**, traité par du diisopropyle amidure de lithium (LDA) conduit au sel **9**. Les atomes d'hydrogène du composé **8** les plus acides sont situés sur le carbone en alpha de la fonction ester. En effet, la base conjuguée correspondante est stabilisée par mésomérie :



9 étant un sel (c'est-à-dire l'assemblage d'un cation et d'un anion), il ne faut pas oublier d'ajouter aux formules mésomères précédentes le cation lithium pour obtenir sa structure.

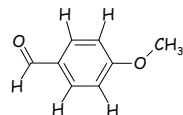
2.1 On doit comparer $C_8H_8O_2$ à l'alcane saturé possédant le même nombre d'atomes de carbone, soit C_8H_{18} . Or $C_8H_8O_2 \equiv C_8H_6(OH)_2 \equiv C_8H_8$. Il faudrait ajouter 5 molécules de dihydrogène pour obtenir formellement la formule de l'alcane, donc le composé recherché possède cinq insaturations. On peut donc penser à la présence d'un noyau benzénique (qui représente à lui seul quatre insaturations).

2.2

déplacement chimique en ppm	multiplicité	intégration du signal	Attribution
3,9	singulet (0 voisin)	57 mm $\leftrightarrow$ 3 H	-OCH ₃
7,0	doublet (1 voisin)	36 mm $\leftrightarrow$ 2 H	2H _{benzénique} équivalents
7,8	doublet (1 voisin)	36 mm $\leftrightarrow$ 2 H	2H _{benzénique} équivalents
9,9	singulet (0 voisin)	18 mm $\leftrightarrow$ 1 H	R-CHO

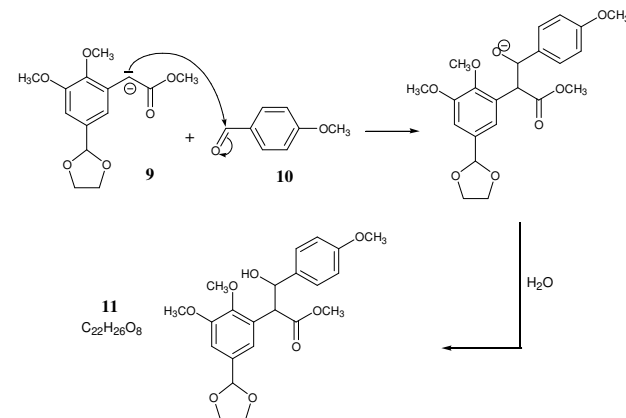
2.3 3035 cm^{-1} : CH aromatique 2911 cm^{-1} : CH alcane
1702 cm^{-1} : C=O aldéhyde conjugué 1601 cm^{-1} : C=C aromatique

2.4 On en déduit la structure du composé **10** :

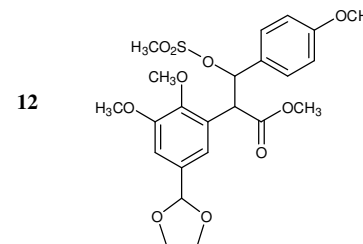
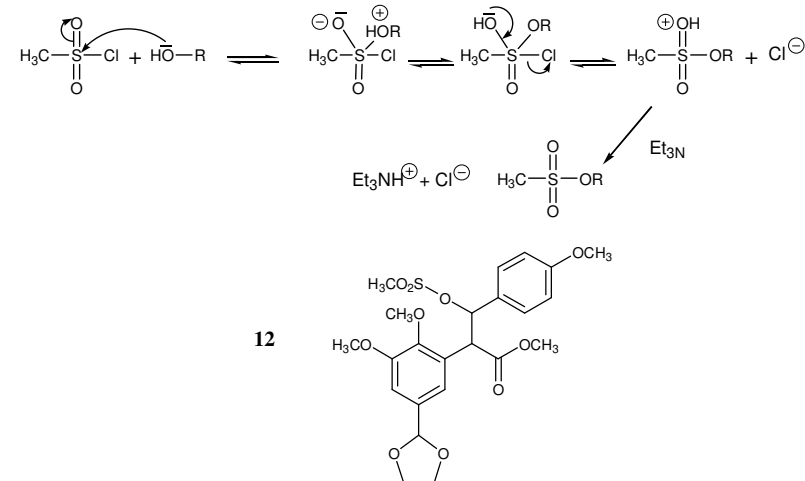


3 Obtention du motif « aryldihydrofurane ».

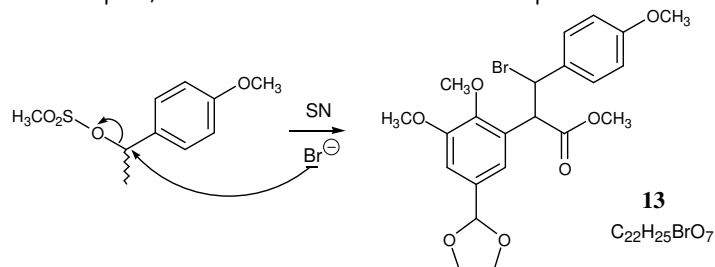
3.1 On réalise une addition nucléophile de **9** sur **10** :



3.2 Mécanisme de l'addition-élimination d'un alcool sur le chlorure de mésyle :

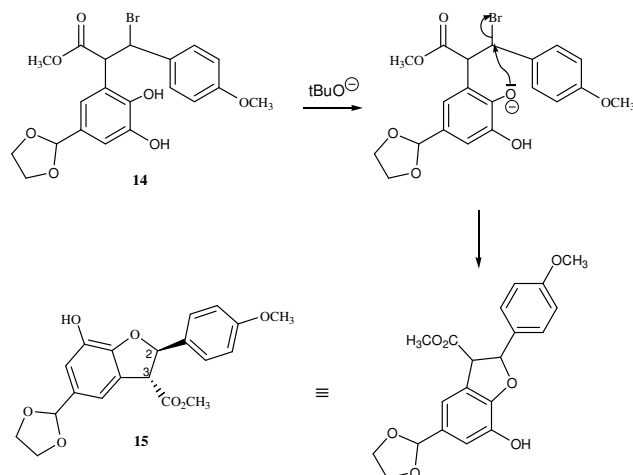


3.3 Le groupe CH_3SO_3^- (mésylate) est un bon nucléofuge (un bon groupe partant), Br^- est un bon nucléophile, on observe donc une substitution nucléophile :



Remarque : on pourrait également envisager une $\text{S}_{\text{N}}1$, le carbocation intermédiaire étant stabilisé par conjugaison avec le phényle.

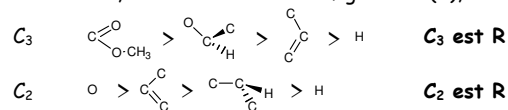
3.4



3.5 La molécule **15** est non superposable à son image par un miroir, elle est donc chirale.

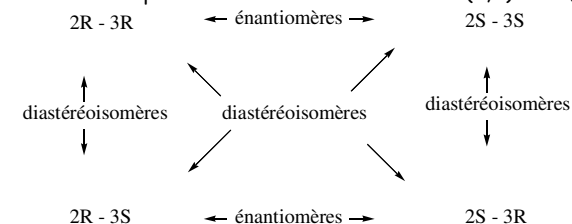
3.6 **15** possède deux centres asymétriques : les carbones 2 et 3. Pour déterminer leur configuration d'un atome de carbone asymétrique, il faut classer les quatre groupes selon les règles CIP (priorité au plus grand numéro atomique notamment).

Ensuite on regarde selon l'axe $\text{C}^*-\text{n}^\circ 4$ le sens de défilement $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Si c'est le sens horaire, le carbone est de configuration (R), sinon il est (S).

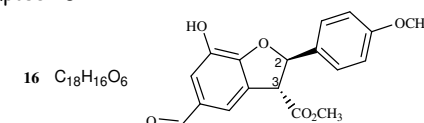


3.7 **15** peut former un couple d'énantiomères avec le (S,S).

15 peut former deux couples de diastéréoisomères avec le (R,S) et le (S,R).



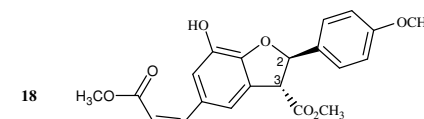
3.8 Structure du composé **16** :



La transformation **15** $\rightarrow$ **16** est une hydrolyse en milieu acide ; deux groupes peuvent à priori réagir : l'acétal et l'ester. Le décompte du nombre de C indique la perte de 2C lors de cette transformation, c'est l'acétal seul qui est hydrolysé.

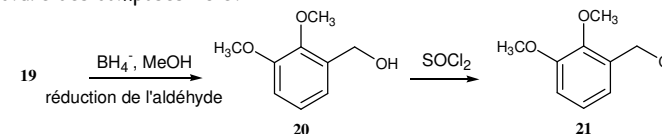
Le rôle de cette étape est de **déprotéger la fonction aldéhyde**.

3.9 Structure de **18** :



4 Synthèse d'un nouvel aldéhyde aromatique dans le but d'obtenir des analogues de 15

4.1 Structure des composés **20** et **21** :



4.2 Le composé **21** réagit avec du cyanure de potassium, on forme ainsi une **fonction nitrile**. Structure du composé **22** :

