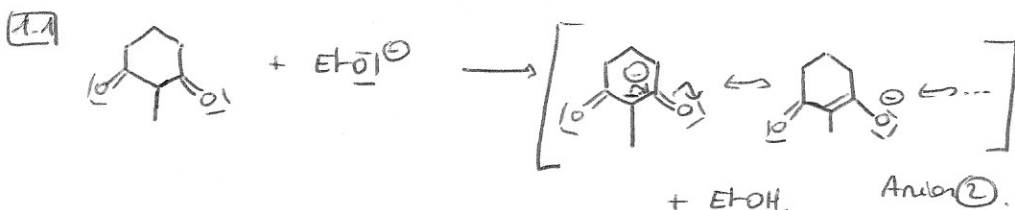


Diagnostic Oxydo-réduction PCSI  
Chimie organique  
Cinétique

2. APPROCHE SYNTHETIQUE DE L'ANDRASTINE C. (CCP 2014)

1. Synthèse de l'intermédiaire 7.



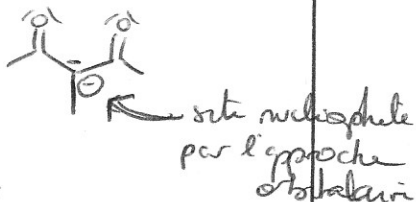
- ⊕ L'anion 2, base conjuguée de 1, est stabilisée par mésomérie : c'est la raison de l'acidité de cet H.
- ⊕ L'anion possède 1 doublet non liant sur C : on a créé un site nucléophile carboné.

⚠ on ne peut évoquer réellement l'effet attracteur de C=O. comme cause principale de l'acidité



b) le site carboné de bout de la chaîne a été utilisé : c'est lui qui se fixe à l'atome de carbone nucléophile de l'anion 2.

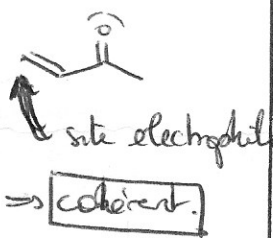
c) Anion 2 = nucléophile ⇒ HO  
↳ site le + contributif = atome central



cétone 3 = électrophile ⇒ BV

le site le + contributif de la BV sur l'atome de carbone terminal de "l'alcène".

(lobe le + volumineux)



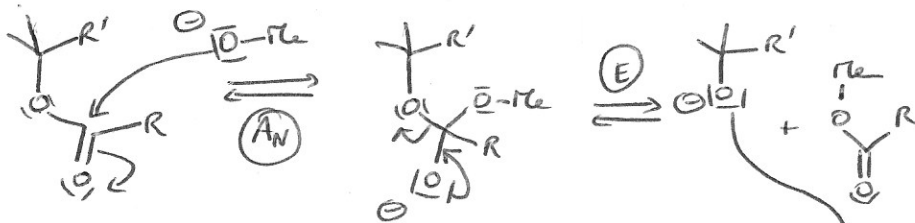
1.3  $[\alpha]_D^{25}$  = pouvoir rotatoire spécifique de la molécule 7

$\ominus \Rightarrow$  composé lévogyre.

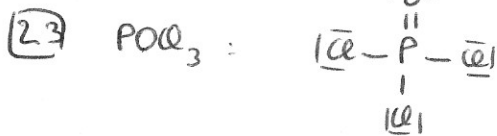
2-Synthèse de l'intermédiaire 15.

2.1 On a créé un groupe ester.

2.2



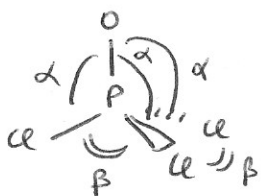
Méthanol = solvant protique  
 $\Rightarrow$  il peut céder 1 proton.



VSEPR  $\rightarrow AX_3 \Rightarrow$  environnement tétraédrique.

$\Rightarrow$  tétraèdre non régulier

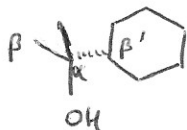
les angles sont proches de 109°.



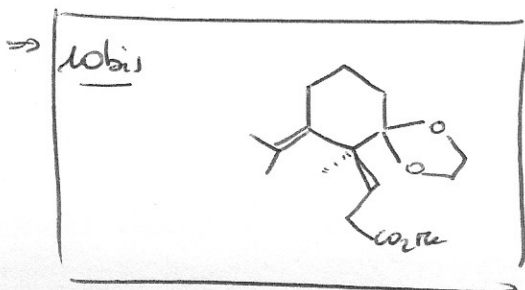
$\alpha > \beta$  en raison de la répulsion plus importante par le doublet non liant.

2.4 la réaction est une  $\beta$ -élimination.

localement,

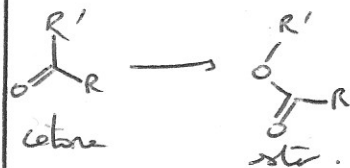


2 sites porteurs d'1 H en  $\beta$  par rapport au carbone fonctionnel de l'alcool.



$\Delta \alpha$  : pouvoir rotatoire d'une solution.

$[\alpha]$  pouvoir rotatoire spécifique d'1 molécule chirale.



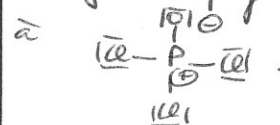
Cette transformation n'est pas au programme, mais n'en n'est demandé dessus.

Superficialité : nucléophile =  $HO^-$ .

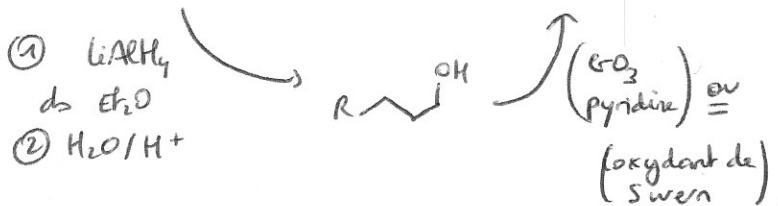
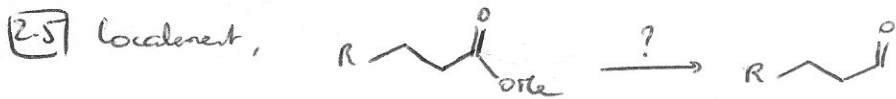
Ici, c'est  $Me-O^-$   
 $\Rightarrow$  totalement analogue.

P  $\in$  3<sup>ème</sup> période. Il peut dépasser l'octet.

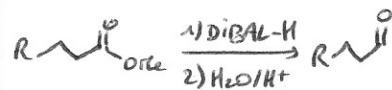
Une formule présentant 1 maximum d'atomes chargés est préférable à



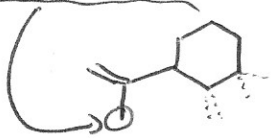
$\Delta$  Si la question demande de représenter lobis, représenter la molécule en entier (pas de groupe résimé par R)



Autre option plus directe (mais dont la mémorisation n'est pas au programme):



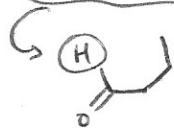
26) Signal à 1,75 ppm :



$CH_3$  sans H sur C voisin  
 $\Rightarrow$  absence de couplage.  
 Déblindage léger dû à la proximité de la liaison  $C=C$   
 (conforme aux tables:  
 $-CH-CH=CH-$  : 1,5-2,4)

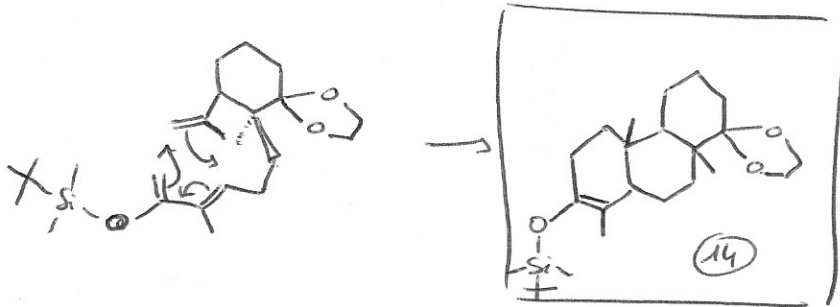
⚠ L'autre  $CH_3$  n'est pas aussi déblindé car il est + éloigné des sites déblindants (O et  $C=C$  ici)

Signal à 9,70 ppm



A un déplacement chimique aussi élevé, ce ne peut être que le H du groupe aldéhyde.

27) Réaction de Diels-Alder. (intramoléculaire ici).



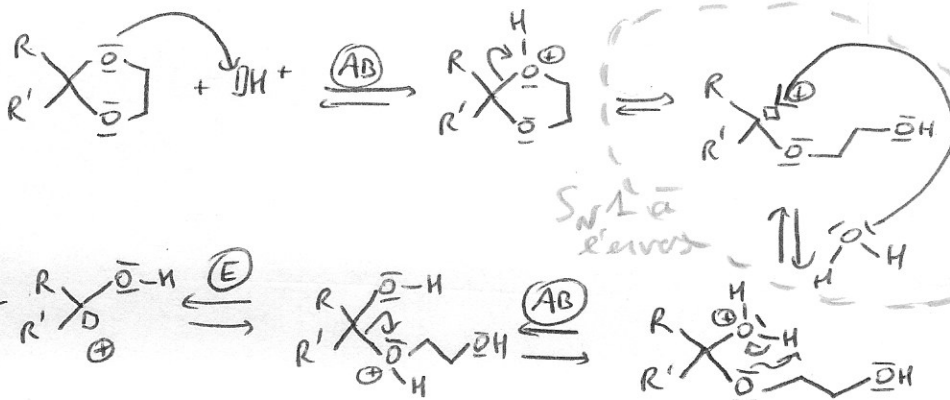
⚠ on peut s'aider de la molécule suivante pour déterminer la formule de (14).

⚠ Mécanisme non demandé: je l'ai indiqué pour faciliter la lecture du corrigé.

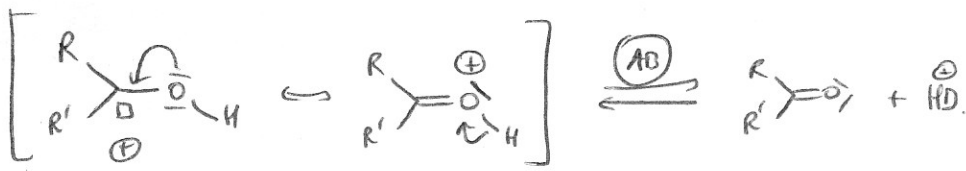
3 - Synthèse de l'intermédiaire 23.

3.1) L'acétal a permis de protéger la fonction cétone. Celle-ci aurait pu réagir lors de la réduction de l'éster (étape 10  $\rightarrow$  11).

⚠ Toujours préciser contre quoi la protection a agi.

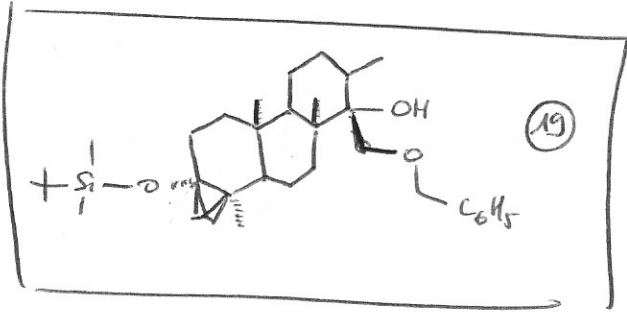


Carbocation stabilisé par mésomérie (effet donneur mésomère de l'oxygène)

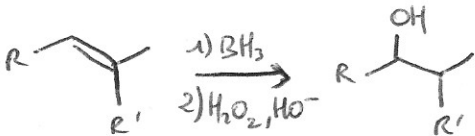


(32)

19 est issu de l'addition nucléophile de l'organolithien sur la cétone.

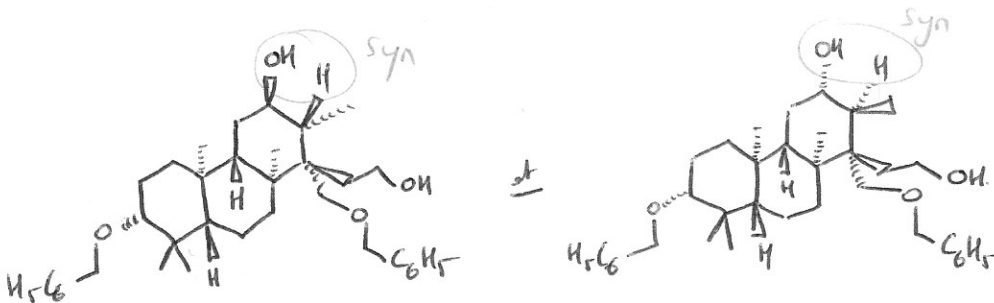


(33)

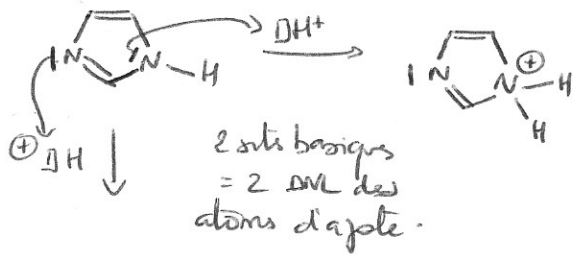


Addition syn de H et OH.

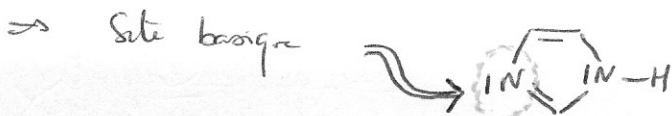
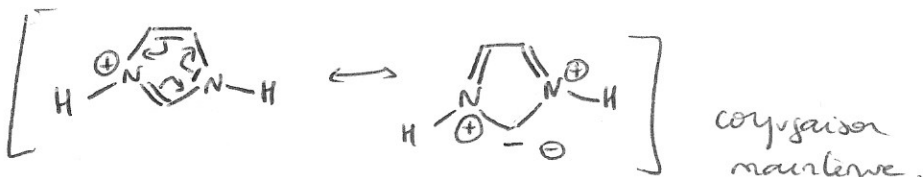
Les 2 diastérisomères formés sont :



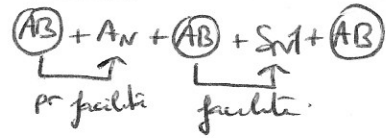
(34)



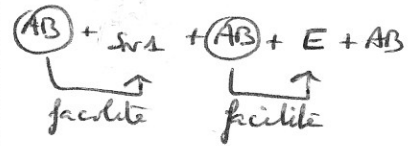
⚠ Perte de conjugaison par utilisation de ce doublet non lié.



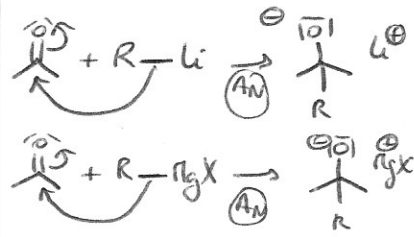
Acétalisation



Hydrolyse = inverse



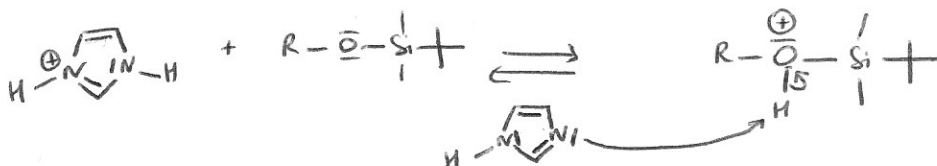
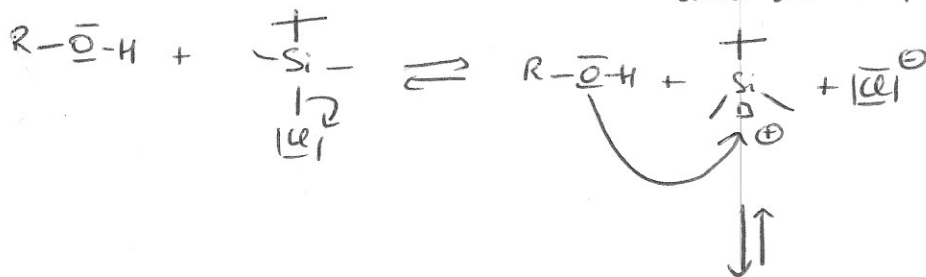
(l'élimination et l'inverse d'une addition).



Il ne s'agit pas de l'hydratation d'un alcène car le groupe OH avait été placé sur l'autre C (carbocation + stable).

Diastérisomères car selon 2 configurations changeant sur les multiples centres stéréogènes.

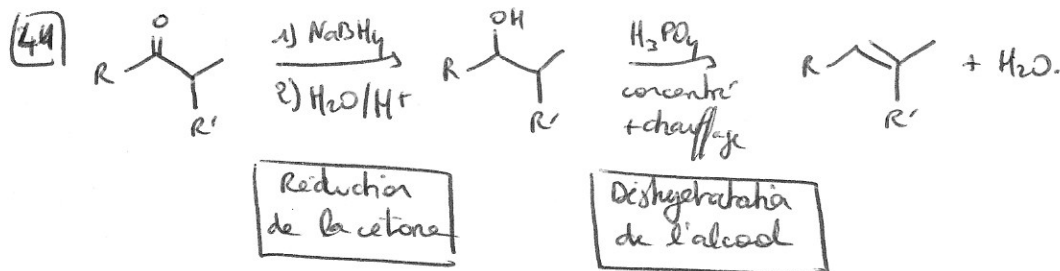
(35) Un atome de carbone ainsi encombré ( $\begin{matrix} | \\ +C- \\ | \\ \text{ce} \end{matrix}$ ) ferait une SN1 plutôt qu'une SN2. (le carbocation serait stabilisé)



A priori, seul le groupe hydroxyle le + accessible a réagi.

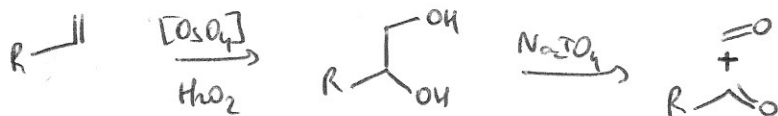
(36) La bande à  $1705\text{ cm}^{-1}$  est attribuable à la vibration d'élongation de la liaison C=O, obtenue par oxydation de l'alcool secondaire.

#### 4 - Accès à l'intermédiaire 28.

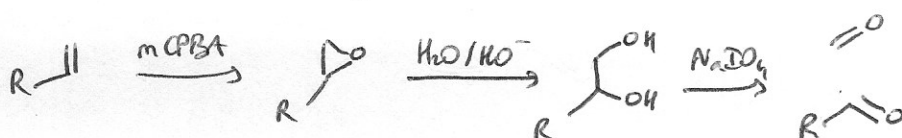


(42) Il s'agit de couper la liaison C=C pour obtenir un fragment C=O.

Idee ①: oxydation de Lemieux - Johnson / 1)  $\text{OsO}_4$  (cat),  $\text{H}_2\text{O}_2$  / 2)  $\text{NaIO}_4$



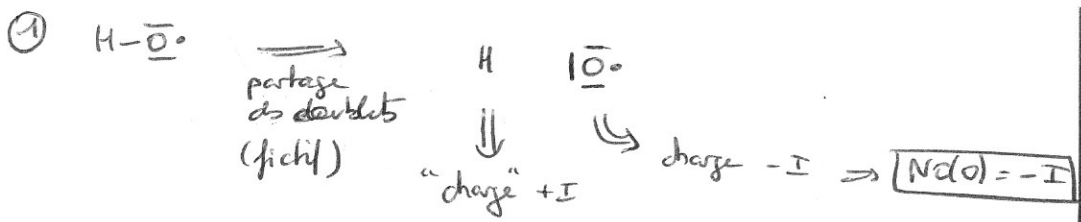
Idee ②: obtention d'un diol par époxydation / ouverture puis clivage du diol.



La double liaison extracyclique seule réagit d'après le bon sens.

⚠ Ne pas s'embêter ici avec la stéréochimie. La question n'aborde pas du tout cet aspect.

### 3 - TRAITEMENT DE L'EAU PAR L'OZONE.



Méthode de calcul de NO à partir de la formule de Lewis.

L'autre méthode donne le même résultat:

$$NO(H) + NO(O) = 0$$

= +I car lié à O qui est plus électro-négatif.

$\implies NO(O) = -I$ .

② Le rayonnement UV sur l'oxygène permet la création de radical HO<sup>•</sup>.  
 D'après les constantes de vitesse de l'oxydation de divers composés organiques par O<sub>3</sub> ou par HO<sup>•</sup>, le radical HO<sup>•</sup> est bcp + actif que O<sub>3</sub>.  $\implies$  élimination + efficace.  
 (cf Tableau 4)

③ La liaison O-O de O<sub>3</sub> est cassée par un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda = 253,7 \text{ nm}$  (cf document 4).

$$\implies E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{253,7 \cdot 10^{-9}} = 7,8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

C'est l'énergie d-1 liaison  $\implies$  par une mole de liaisons (soit  $6,02 \cdot 10^{23}$  liaisons), il faut apporter  $7,8 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 471 \text{ kJ mol}^{-1}$

Les ordres de grandeur acceptables.

④ D'après l'unité de la constante de vitesse ( $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ), les dégradations sont d'ordre 2.

⑤ L'AEQS est légitime car les intermédiaires réactionnels (radicaux) sont extrêmement réactifs d'après le document 4 (les radicaux ont une durée de vie très courte  $\implies$  ils ne s'accumulent pas  $\implies$  leur concentration reste toujours très proche de 0  $\implies \frac{d[\text{radical}]}{dt} \approx 0$ ).

$$\frac{d[HO^\bullet]}{dt} = 0 = 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_5$$

$$\frac{d[HO_2^\bullet]}{dt} = 0 = v_2 - v_3 \implies \boxed{v_2 = v_3}$$

La première relation devient  $\boxed{v_1 = v_5}$

⑥ Vitesse de disparition de  $O_3$ .

$$v = - \frac{d[O_3]}{dt} \text{ par définition.}$$

D'après le mécanisme,  $\frac{d[O_3]}{dt} = -v_1 - v_2 - v_3$

$$\Rightarrow v = v_1 + v_2 + v_3 \approx v_2 + v_3 = 2v_2$$

↑  
énoncé :  $v_1 \text{ et } v_5 \ll v_2 \text{ et } v_3$ .

Par conséquent,  $v = 2k_2 [O_3] [HO^\bullet]$

or  $v_1 = v_5$

$$k_1 [O_3] [H_2O] = k_5 [HO^\bullet]^2$$

$$[HO^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [O_3]^{1/2} [H_2O]^{1/2}}$$

$$\Rightarrow \boxed{v = 2k_2 \left[ \frac{k_1}{k_5} [H_2O] [O_3] \right]^{1/2}}$$

$$k_{app} = 2k_2 \left[ \frac{k_1}{k_5} [H_2O] \right]^{1/2}$$

⑦ Si la loi d'Arrhenius est vérifiée par  $k_{app}$  et les constantes  $k_i$ :

$$k_{app} = 2k_2 \left[ \frac{k_1}{k_5} [H_2O] \right]^{1/2} \Rightarrow A_{app} e^{-\frac{E_{app}}{RT}} = 2 [H_2O]^{1/2} A_2 \left( \frac{A_1}{A_5} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{1}{RT} \left( E_{a2} + \frac{1}{2} E_{a1} - \frac{1}{2} E_{a5} \right) \right]$$

Par identification des arguments des exponentielles,

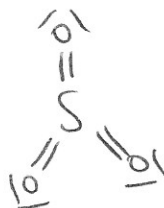
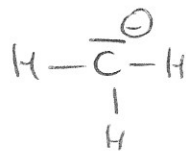
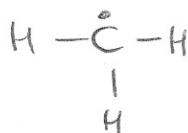
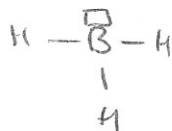
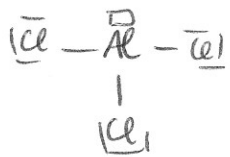
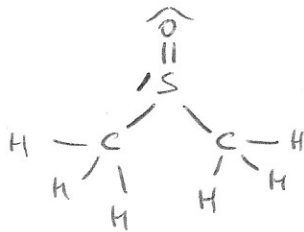
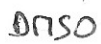
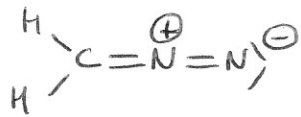
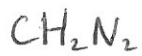
$$\boxed{E_{app} = E_{a2} + \frac{1}{2} (E_{a1} - E_{a5})}$$

$$\Delta v_i = k_i \underbrace{[React]^p}_{\text{Reactifs !!}} [Produit]^q$$

tr solvant aqueux,  
 $H_2O$  est le solvant. et  
y a dégénérescence de  
l'ordre en  $H_2O$ .

(sa concentration reste  
constante).

# 4. STRUCTURES OF LEWIS !!!!





## Diagnostic Oxydo-réduction

Ecrire la demi-équation associée en milieu aqueux acide au couple  $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{MnO}_2 (\text{s})$ .



Ecrire la relation de Nernst associée à ce couple à une température T quelconque.

$$E = E^\circ (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) + \frac{RT}{3F} \ln \left( \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^4}{(c^\circ)^5} \right)$$

avec:  
 $a_{\text{MnO}_2, \text{s}} = 1$   
 $a_{\text{H}_2\text{O}, \text{l}} = 1.$

Que devient cette relation à 25 °C ? ( $RT \cdot \ln(10) / F = 0,06 \text{ V}$ )

$$E = E^\circ (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) + 0,02 \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^4}{(c^\circ)^5} \right)$$

Calculer le potentiel pris par une électrode de manganèse totalement recouverte d'oxyde de manganèse(IV), plongeant dans une solution aqueuse de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) à la concentration  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , à  $\text{pH} = 3$  et à 25°C.

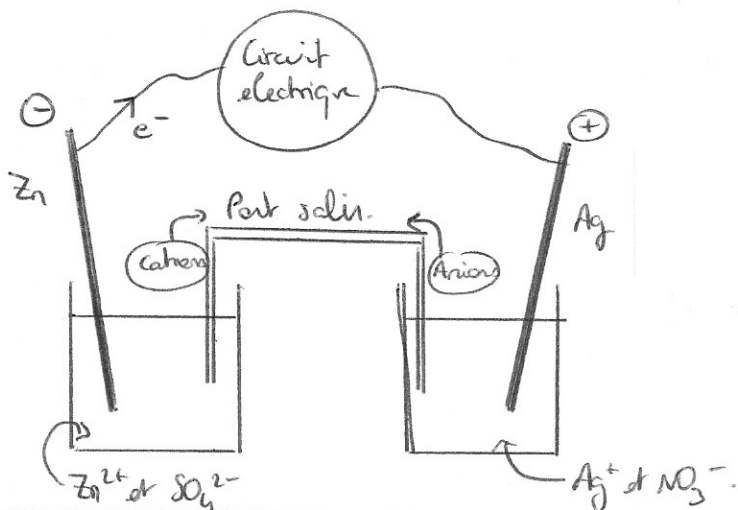
$$E = 1,44 \text{ V.}$$

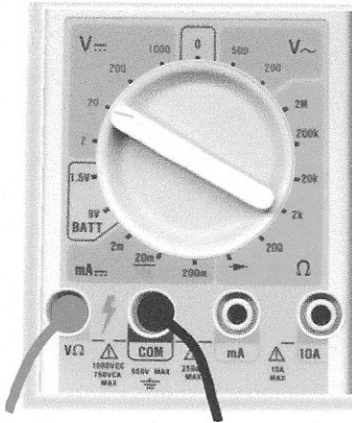
Comment fabriquer une pile ?

En associant deux demi-piles par  $\left\{ \begin{array}{l} \text{une jonction de conducteurs métalliques.} \\ \text{une jonction ionique (= pont salin).} \end{array} \right.$

Une demi-pile doit contenir  $\left\{ \begin{array}{l} - 1 \text{ électrode (métal trempant ds la solution)} \\ - \text{ l'oxydant et le réducteur du couple} \\ - 1 \text{ électrolyte (solution conductrice).} \end{array} \right.$

Représenter la pile de schéma conventionnel suivant. Les compartiments contiennent chacun 50 mL de solution.  
 $\text{Zn}(\text{s}) \mid (\text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-} \text{ à } 0,10 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel (\text{K}^+, \text{NO}_3^-) \mid (\text{Ag}^+, \text{NO}_3^- \text{ à } 0,10 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Ag}(\text{s})$





La différence de potentiel mesurée aux bornes de la pile en reliant l'électrode d'argent à l'entrée « V » et celle de zinc à l'entrée « COM » vaut  $e = 1,53$  V. Expliquer ci-dessous comment déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge. Puis, l'indiquer sur le schéma.

$$① e = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \quad (E_V - E_{\text{COM}})$$

$$e > 0 \Rightarrow E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \Rightarrow \begin{cases} \text{Pôle } (+) : \text{Ag} \\ \text{Pôle } (-) : \text{Zn} \end{cases}$$

② Electrons se déplacent des bornes de  $-$  vers  $+$ .  
En solution, les ions circulent compensant la suite de  $e^-$ .

On remplace le voltmètre par une lampe de manière à laisser la pile débiter. Ecrire les équations des échanges d'électrons se déroulant à la surface de chacune des électrodes.

- Electrode d'argent : Arrivée de  $e^- \Rightarrow$  il faut les consommer :  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- = \text{Ag}(\text{s})$
- Electrode de zinc : Production de  $e^- \Rightarrow \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$

Proposer une équation chimique les transformations ayant lieu durant le fonctionnement de la pile.



Définir les termes d'anode et la cathode. Identifier ces électrodes dans le cas de la pile étudiée.

- Anode : Electrode siège d'une oxydation
- Cathode : Electrode siège d'une réduction.
- Zinc = Anode
- Argent = Cathode

Après une heure de fonctionnement, un groupe d'élèves débranche la lampe et la remplace par un voltmètre. N'ayant pas noté la valeur sur un cahier, il ne sait plus s'il a mesuré  $e = 1,0$  V ou  $2,0$  V. Quelle est la valeur correcte ? Pourquoi ?

Pendant le fonctionnement, le système débite du courant ds le but de compenser la différence de potentiel  $\Rightarrow$  celle-ci ne peut pas augmenter par rapport à la valeur initiale  $\Rightarrow \boxed{e = 1,0\text{V}}$

Etablir un bilan de matière (= dresser un tableau d'avancement) pour la réaction de fonctionnement (en mol).

	$2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$			
t=0	$5 \cdot 10^{-3}$	—	—	$5 \cdot 10^{-3}$
t	$5 \cdot 10^{-3} - 2x$	—	—	$5 \cdot 10^{-3} + x$

} mol

Quelle quantité d'électricité (en coulomb) cette pile peut-elle au maximum débiter (on supposera les métaux en excès).  
On donne : la valeur de la constante de Faraday :  $F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

À maximum,  $x_{\text{max}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

1  $\text{Ag}^+$  consommé entraîne l'échange de  $1 e^-$ .

$\Rightarrow$  Nombre d'électrons échangés =  $2x_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

Le Faraday est la charge d'une mole d' $e^-$ .

$\Rightarrow$  Charge maximale débitée =  $2x_{\text{max}} F = \boxed{4,8 \cdot 10^2 \text{ C}}$

Etablir, à  $25^\circ\text{C}$ , en fonction des potentiels standard des deux couples mis en jeu, l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction :



Demi-équations :

$$\left| \begin{array}{l} \text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+} \Rightarrow E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^\circ + 0,06 \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \\ \text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^- \Rightarrow E_{(\text{I}_2/\text{I}^-)} = E_{(\text{I}_2/\text{I}^-)}^\circ + 0,03 \log \left( \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right) \end{array} \right.$$

Si le système est à l'équilibre chimique alors

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E_{(\text{I}_2/\text{I}^-)} = E_{\text{eq}} \quad (1) \\ K^\circ = Q_{r, \text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}^2 [\text{I}^-]_{\text{eq}}^2}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}^2 [\text{I}_2]_{\text{eq}}} \quad (2) \end{array} \right.$$

(1) devient

$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^\circ + 0,06 \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}} \right) = E_{(\text{I}_2/\text{I}^-)}^\circ + 0,03 \log \left( \frac{[\text{I}_2]_{\text{eq}}}{[\text{I}^-]_{\text{eq}}^2} \right)$$

$$E_{(\text{I}_2/\text{I}^-)}^\circ - E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^\circ = 0,03 \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}^2 [\text{I}^-]_{\text{eq}}^2}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}^2 [\text{I}_2]_{\text{eq}}} \right)$$

$$\Rightarrow \log K^\circ = \frac{E_{(\text{I}_2/\text{I}^-)}^\circ - E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^\circ}{0,03}$$

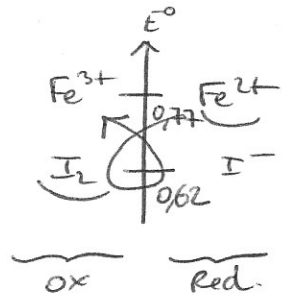
$Q_{\text{req}} \Rightarrow K^\circ$

Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'équation. On donne à  $25^\circ\text{C}$  :  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,77 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0,62 \text{ V}$ .

$$K^\circ = 10^{\frac{E_{(\text{I}_2/\text{I}^-)}^\circ - E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^\circ}{0,03}} = \boxed{10^{-5}}$$

Vérification

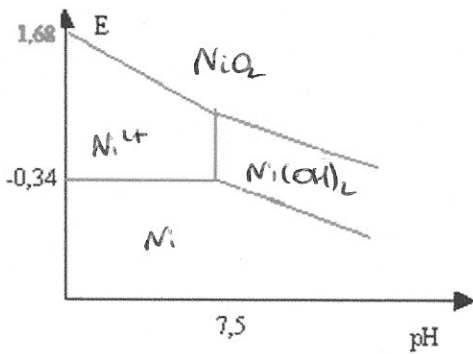
$\gamma$  inverse  
 $\Rightarrow K^\circ < 1$   
 $\Rightarrow \text{OK}$



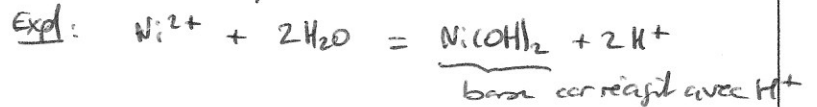
(Donner à droite)



Attribuer un des domaines du diagramme potentiel-pH aux espèces suivantes : Ni(s), Ni<sup>2+</sup>, NiO<sub>2</sub>(s), Ni(OH)<sub>2</sub>(s). Justifier.



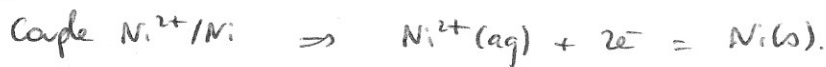
⊗ Au niveau d'une frontière verticale, les espèces ont le même NO du nickel. la base du couple est du côté basique, l'acide, côté acide.



⊗ De part et d'autre d'une frontière non verticale, l'oxydant du couple (NO + élevé par Ni) est au-dessus, le réducteur en dessous.

La convention de frontière utilisée pour ce tracé est la suivante : « au niveau d'une frontière, la concentration totale en formes dissoutes du nickel est  $C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Que vaut le potentiel standard du couple Ni<sup>2+</sup>(aq)/Ni(s) ?

Equation d'une frontière non verticale ⇒ relation de Nernst.



$$\Rightarrow E = E^\circ + 0,03 \log \left( \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{c_0} \right)$$

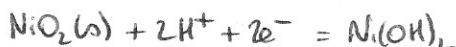
A la frontière considérée, Ni<sup>2+</sup> est la seule forme dissoute ⇒  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{frontière}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$\Rightarrow E_{\text{frontière}} = E^\circ + 0,03 \log(1,0 \cdot 10^{-3}) \Rightarrow \boxed{E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = 0,43 \text{ V}}$$

Calculer la valeur théorique de la pente de la frontière séparant les domaines de stabilité de NiO<sub>2</sub>(s) et Ni(OH)<sub>2</sub>(s) ? Ces deux espèces forment-elles un couple d'oxydo-réduction ?

Frontière non-verticale ⇒ relation de Nernst

⚠ Ne jamais travailler avec 1 demi-ég° ajustée avec des ions HO<sup>-</sup> par utiliser la relat° de Nernst.



$$E = E^\circ(\text{NiO}_2 / \text{Ni(OH)}_2) + 0,03 \log [\text{H}^+]^2$$

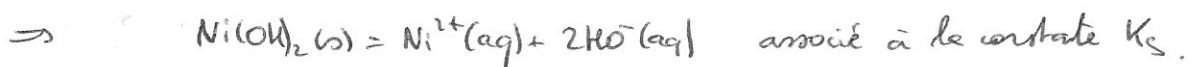
$$= -0,06 \text{ pH}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{Coefficient directeur} = -0,06 \text{ V} \cdot (\text{unité de pH})^{-1}}$$

⚠ Un coefficient directeur a une unité :  
 unité de l'ordonnée / unité de l'abscisse

Sachant que la frontière verticale est placée à pH = 7,5, déterminer la valeur du produit de solubilité de Ni(OH)<sub>2</sub>(s).

Frontière verticale ⇒ couple non-redox ⇒ Relation de Guldberg-Waage entre Ni<sup>2+</sup> et Ni(OH)<sub>2</sub>.



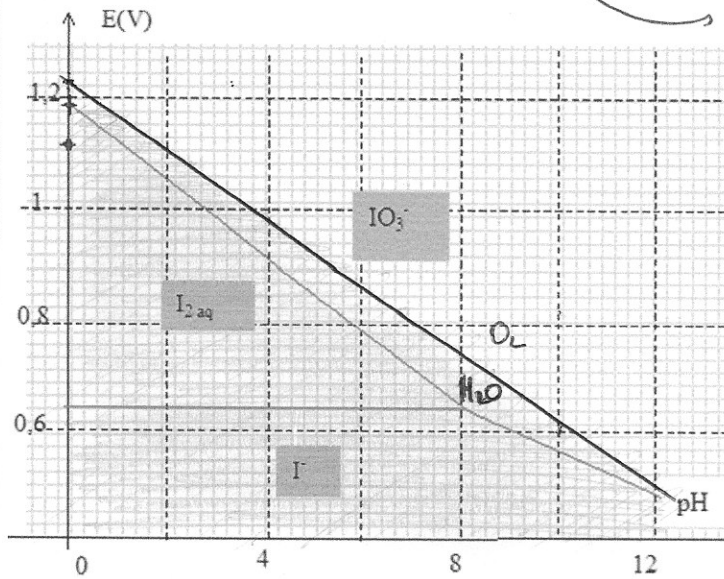
$$\left. \begin{array}{l} \text{A l'équilibre, } K_S = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{(c_0)^3} \\ \text{A la frontière, } [\text{Ni}^{2+}]_{\text{frontière}} = C \end{array} \right\} \Rightarrow K_S = \frac{C \cdot [\text{HO}^-]^2}{(c_0)^3} = \frac{C \cdot K_e^2}{(c_0)^3 h^2} = \frac{10^{-3} \times 10^{-28}}{10^{-15}}$$

(seule forme dissoute)  
 à la frontière

$$\boxed{K_S = 10^{-16} \Rightarrow \text{p}K_S = 16}$$

Connaissant les équations des droites associées aux couples de l'eau (pour une pression partielle en gaz égale à 1,0 bar), identifier les formes de l'iode stables en solution aqueuse :

- Couple  $O_2(g)/H_2O(l)$  :  $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$
- Couple  $H_2O(l)/H_2(g)$  :  $E = 0,00 - 0,06 \text{ pH}$



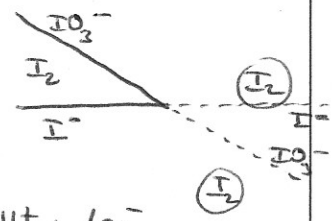
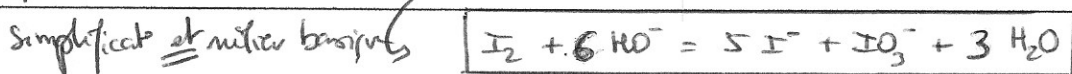
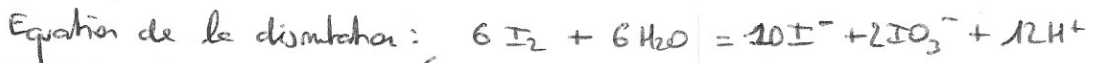
frontière trop basse pour apparaître sur le diagramme.

Les 3 formes de l'iode sont à partie commune avec le domaine de stabilité de l'eau.

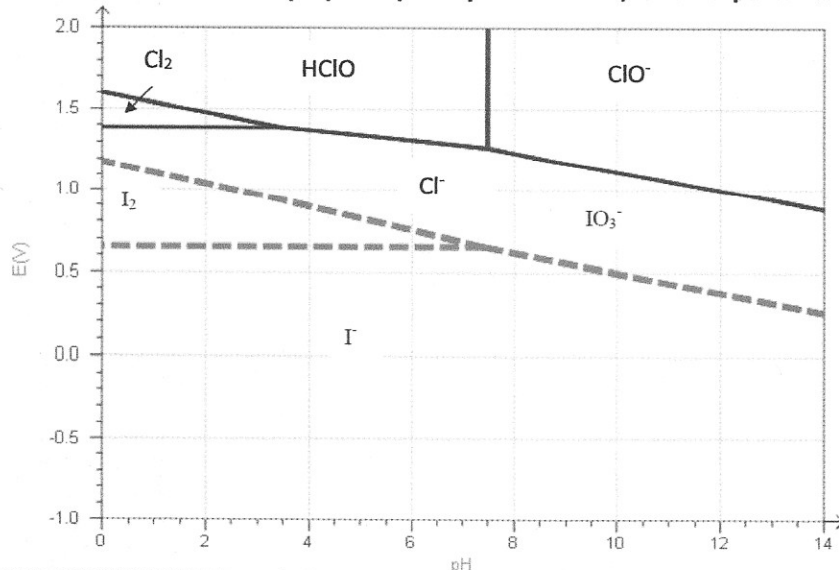
⇒ Les 3 formes sont stables dans l'eau à des pH correspondants à leur domaine de stabilité.

On dispose d'une solution aqueuse de diiode. Que se passe-t-il si lui additionne de la soude dans le but d'augmenter son pH jusqu'à 10. Nommer le phénomène et écrire l'équation de la réaction qui se produit.

Le domaine de stabilité de  $I_2$  se termine par 1 point dont l'origine est l'intersection de 2 droites ⇒ au-delà du pH de la "pointe",  $I_2$  devient instable, il se dismute.



Les diagrammes du chlore et de l'iode ont été superposés (traits pleins : chlore, traits en pointillés : iode).



Observe-t-on une réaction en mélangeant une solution contenant des ions iodure  $I^-$  et une autre contenant des ions chlorure  $Cl^-$  ? Si oui, écrire l'équation de la réaction à  $pH=10$ .

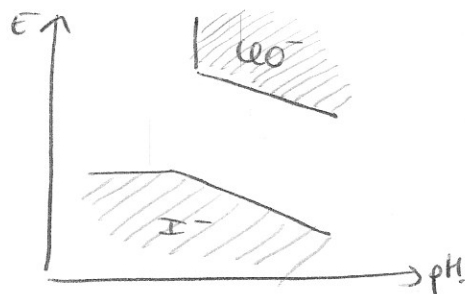
$I^-$  et  $Cl^-$  ont des domaines non disjoints (leur intersection est non vide).

↳ 2 espèces peuvent coexister  $\Rightarrow$  aucune réaction ne se produit.

Observe-t-on une réaction en mélangeant une solution contenant des ions iodure  $I^-$  et une autre contenant des ions hypochlorite  $ClO^-$  ? Si oui, écrire l'équation de la réaction à  $pH=10$ .

$I^-$  et  $ClO^-$  ont des domaines disjoints.

$\Rightarrow$  ils ne peuvent coexister.  
car leurs conditions de stabilité  
(=domaines) et incompatibles.



$ClO^-$  est + haut  $\Rightarrow$  il joue le rôle d'oxydant et se transforme en son réducteur conjugué (espèce sous la frontière).



$I^-$  est + bas  $\Rightarrow$  il joue le rôle de réducteur par cette réaction...

