

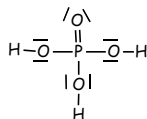
Correction DS4

Exercice 1 : La famille des pnictogènes (d'après Mines-Ponts)

1. P est sur la 3^{ème} ligne, colonne 15, donc : $3s^2 3p^3$

2. $Z = 15$

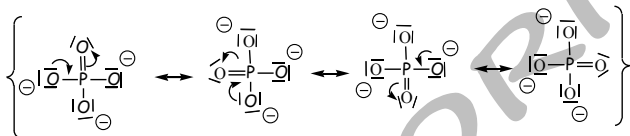
3. H_3PO_4 : $Ne = 3 + 5 + 4 \cdot 6 = 32 e^-$ (16 doublets)



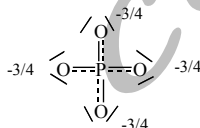
4. Il y a une liaison double P=O et 3 liaisons simples P-OH, donc :

$d_1 = d_{P=O} < d_2 = d_{P-OH}$ (car la longueur de liaison diminue quand l'indice de liaison augmente).

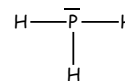
5. Il y a 4 formes mésomères équiprobables :



Les 4 liaisons phosphore-oxygène sont équivalentes, entre la liaison double et la liaison simple.

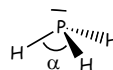


6. $Ne = 5 + 3 = 8 e^-$ (4 doublets)



7. VSEPR : répulsion des paires électroniques de la couche de valence.

8. Le type VSEPR est AX_3E_1 : géométrie **pyramide à base triangulaire**

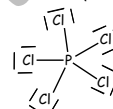


$\alpha_{th} = 109,5^\circ$ car la figure de répulsion globale est un tétraèdre.

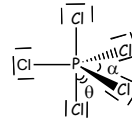
9. $\alpha_p < 109^\circ$ à cause de la forte répulsion du DNL.

10.

$Ne = 5 + 5 \cdot 7 = 40 e^-$ (20 doublets)

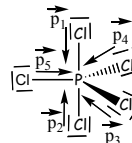


11. AX_5E_0 : bipyramide à base triangulaire



$\alpha = 120^\circ \quad \theta = 90^\circ$

12. La molécule est apolaire :



$$\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3 + \vec{p}_4 + \vec{p}_5 = \vec{0}$$

13. On peut envisager des pentachlorures avec tous les autres éléments de la colonne 15 (car ont le même type de configuration électronique de valence) **sauf avec l'azote N** qui, appartenant à la deuxième période, ne peut pas être hypervalent (ne peut pas dépasser l'octet).

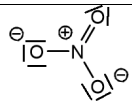
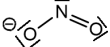
14. L'antimoine Sb est dans la 5^e période donc le gaz rare qui le précède est ${}_{36}\text{Kr}$. Il est dans la 15^e colonne de la classification périodique donc $Z = 36 + 15 = 51$.

15. Plus on descend dans la colonne plus les électrons externes sont sur des couches éloignées du noyau donc r augmente.

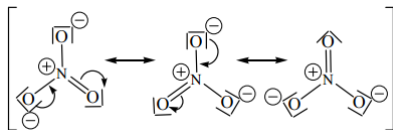
Quand on va vers la droite dans une même période, la charge effective ressentie par l'électron le plus externe augmente (car Z augmente 1 unité à chaque élément et que le facteur d'écran varie peu) donc il y a contraction des orbitales, le rayon diminue alors.

16. Les pnictogènes peuvent gagner 3 électrons et ainsi avoir la configuration électronique du gaz rare. Lorsqu'on passe de l'atome à l'anion, le rayon de l'anion est supérieur au rayon de l'atome.

17. Les ions nitrate et nitrite :

Ion	Nitrate	Nitrite
Formule de Lewis		
Notation AX_pE_q	AX_3	AX_2E_1
Géométrie	Trigonale plane, angle 120°	Coudée, angle 120°

18. Formes mésomères de l'ion nitrate :

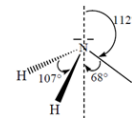


Toutes les longueurs NO sont égales plus courtes qu'une liaison simple.

19. Dans l'ion nitrite la liaison est encore plus courte que dans l'ion nitrate.

20. Le sodium a tendance à former le cation Na^+ pour avoir la configuration électronique du néon. La formule du nitrate de sodium est donc NaNO_3 . Le nitrate de sodium est très soluble dans l'eau car il se forme des liaisons ion-dipôle entre les ions (Na^+ et NO_3^-) et les molécules d'eau.

21. a. La molécule d'ammoniac a une géométrie pyramidale (AX_3E_1). Le doublet non liant étant plus répulsif que les simples liaisons, on a placé les angles de 112° et 107° comme indiqué sur le schéma ci-contre.

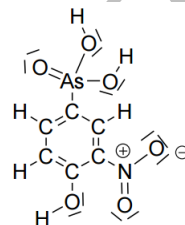


b. Le moment dipolaire de l'ammoniac est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des trois liaisons N-H. Par projection sur l'axe vertical on obtient :

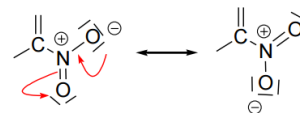
$$\|\mu_{\text{NH}_3}\| = 3 \times \mu_{\text{NH}} \times \cos(68^\circ) \text{ or } \mu_{\text{NH}} = q \times d_{\text{NH}} \text{ donc } q = 4,31 \cdot 10^{-20} \text{ C.}$$

c. $q = \delta \times e$ donc $\delta = 0,27$. La liaison O-H est donc plus ionique que la liaison N-H, ce qui est normal car $\chi(\text{O}) > \chi(\text{N})$.

22. Formule de la roxarsone :



23. Le schéma ci-dessus est bien cohérent avec les données expérimentales car on peut en réalité proposer deux formules mésomères du groupe nitro ($-\text{NO}_2$) :



En conséquence, les deux liaisons ont exactement la même longueur et les deux liaisons ne sont ni doubles, ni simples. De plus, l'atome d'azote est de type AX_3 quelle que soit la formule mésomère donc il est bien au centre d'un environnement trigonal plan, avec des angles de 120° entre les liaisons.

Exercice 4 : Pureté optique et excès énantiomérique

I.A.1) Une molécule chirale est une molécule non superposable à son image par un miroir plan (voir fig. 1).

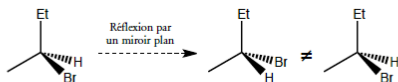


FIGURE 1 – Exemple de molécule chirale

Deux molécules forment un couple d'énantiomères si elles sont images l'une de l'autre par un miroir plan et non-superposables (voir fig. 2).

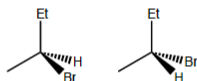


FIGURE 2 – Exemple de molécules formant un couple d'énantiomères

Deux molécules forment un couple de diastéréoisomères si elles forment un couple de stéréoisomères sans être énantiomères. Il s'agit donc de stéréoisomères non images l'une de l'autre par un miroir plan et non-superposables (voir fig. 3).

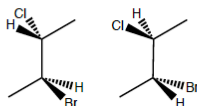


FIGURE 3 – Exemple de molécules formant un couple de diastéréoisomères

I.A.2)

a) L'excès énantiomérique ee varie entre 0 et 1. Il est nul dans le cas d'un mélange racémique ($n_d = n_l$) et égal à un pour un énantiomère pur ($n_d = 0$ mol ou $n_l = 0$ mol).

b) D'après la loi de Biot, chaque énantiomère contribue au pouvoir rotatoire par un terme proportionnel à sa concentration. Soit c_d et c_l les concentrations de E_d et E_l . Alors, les deux énantiomères ayant des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés,

$$\alpha = kc_d - kc_l$$

et d'autre part

$$\alpha_{\max} = kc_m = k(c_d + c_l)$$

Donc

$$p\alpha = \frac{\alpha}{\alpha_{\max}} = \frac{kc_d - kc_l}{kc_m} = \frac{c_d - c_l}{c_d + c_l} = ee$$

La pureté optique est donc numériquement égale à l'excès énantiomérique. On dispose ainsi d'une grandeur expérimentale (pureté optique) et d'une grandeur théorique (excès énantiomérique) fortement liées.

c) L'acide (*S*)-2-éthyl-2-méthylbutanoïque est représenté figure 4.

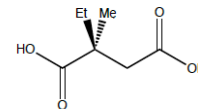


FIGURE 4 – Acide (*S*)-2-éthyl-2-méthylbutanoïque

Le pouvoir rotatoire étant positif, cet acide est dextrogyre.

d) Un mélange de 75 % d'énantiomère *S* et de 25 % d'énantiomère *R* possède un excès énantiomérique de 0,50 :

$$ee = \frac{n_d - n_l}{n_d + n_l} = \frac{0,75(n_d + n_l) - 0,25(n_d + n_l)}{n_d + n_l} = 0,50$$

e) La pureté optique de l'échantillon précédent vaut :

$$p\alpha = \frac{+2,4 \times 10^{-2}}{+3,0 \times 10^{-2}} = 0,80$$

f) L'écart entre la valeur de la pureté optique et la valeur de l'excès énantiomérique provient du fait que l'acide carboxylique peut dimériser par liaisons hydrogène dans un solvant comme le chloroforme, comme indiqué schématiquement figure 5.

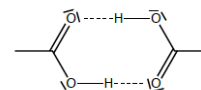
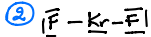
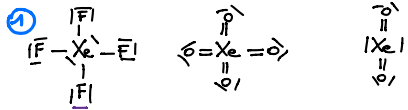


FIGURE 5 – Dimérisation des acides carboxyliques

Il y a alors dans le milieu moins d'acide carboxylique libre, ce qui entraîne une modification de la pureté optique.

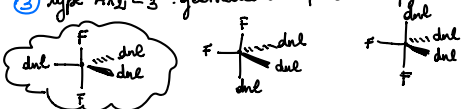
Exercice 2 : Composés des gaz nobles



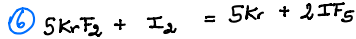
④ molécule apolaire car linéaire



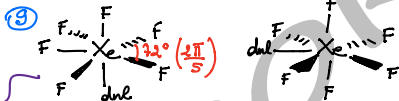
③ type AX_2E_3 : géométrie de repulsion tripyramide à base carrée.



Seule la représentation de gauche ne présente pas d'interactions à 90° entre dl → la mol est linéaire.



⑦ type AX_5E_1 : géométrie pyramidale à base carrée.



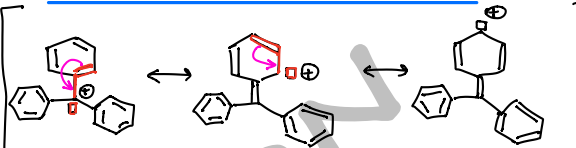
type AX_6E_2 → 2 possibilités pour placer le dl : sur la base pentagonale (figure de droite) ou sur l'axe perpendiculaire (fig de gauche)

interactions dl/dl : 5 à 90°
1 à 180°

interactions dl/dl : 2 à 90°
6 à 120°

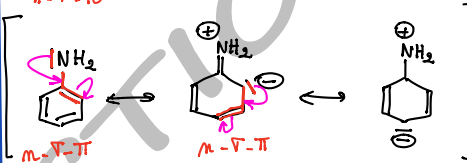
→ la représentation de gauche semble la plus stable car 0 d'interactions à 90°.

Exercice 3 : Formules mésomères



enchaînement $\pi-\sigma-\pi$

$\pi-\sigma-\pi$



$m-\sigma-\pi$

$m-\sigma-\pi$

