



DS Chimie 4



Durée : 2h

CALCULATRICES INTERDITES
Aucun document, aucune classification périodique

Quelques consignes pour bien démarrer :

- Parcourir rapidement l'ensemble de l'énoncé afin de repérer les parties que vous pouvez aborder facilement.
- Ne restez pas trop longtemps bloqué sur une question.
- Les résultats doivent être encadrés ou soulignés sinon ils ne seront pas pris en compte.
- A l'intérieur d'un même exercice/problème, répondez aux questions dans l'ordre. Laissez de la place si vous sautez une question.
- On prendra bien soin, quand cela est possible, de donner le résultat sous la forme d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé, puis ensuite de faire l'application numérique.



Exercice 1 La famille des pnictogènes (45 min conseillées)

La famille des pnictogènes regroupe les éléments de la colonne 15 du tableau périodique. Le mot *pnictogène* est issu du grec *πνίγειν* (*pnigein*) signifiant *asphyxier* ou *étouffer*.

Elle comprend, dans l'ordre croissant de numéro atomique, les éléments suivants :

L'azote (N, période 2), le phosphore (P), l'arsenic (As), l'antimoine (Sb, période 5) et le bismuth (Bi) et l'ununpentium (Uup, période 7).

Le phosphore

Le phosphore est un élément de symbole P, isolé pour la première fois en 1669 par Hennig Brand à partir d'urine. C'est un composant clé de nombreuses molécules biologiques, dont notamment l'ADN et l'ARN. C'est un constituant des os, des dents, et de nombreux autres composés essentiels à la vie. Le phosphore ne se rencontre jamais dans la nature à l'état de corps simple. Il entre dans la composition de nombreux minéraux, notamment l'apatite, qui est la principale source de cet élément pour l'industrie, et dont d'abondants gisements se trouvent au Maroc, en Russie et aux Etats-Unis.

1. Déterminer la configuration électronique **de valence** du phosphore à l'état fondamental.
2. Quel est son numéro atomique ?

Composés contenant du phosphore

L'acide phosphorique est un composé chimique de formule H_3PO_4 . C'est un triacide (c'est-à-dire qu'il possède 3 hydrogènes acides, liés à des atomes d'oxygène) important en chimie inorganique et fondamental en biochimie. Il s'agit d'un acide minéral obtenu par traitement de roches phosphatées ou par combustion du phosphore.

3. Donner le schéma de Lewis le plus probable de l'acide phosphorique H_3PO_4 (P est central, lié à 4 atomes d'oxygène)
4. Dans H_3PO_4 , on mesure deux longueurs de liaison phosphore-oxygène différentes d_1 et d_2 avec $d_1 = 152$ pm et $d_2 = 157$ pm. Justifier et attribuer d_1 et d_2 aux liaisons correspondantes.
5. La tribase associée à l'acide phosphorique est l'ion phosphate PO_4^{3-} . Dans PO_4^{3-} , les liaisons phosphore-oxygène ont toutes la même longueur. Justifier en écrivant l'ensemble des formules mésomères équiprobables pour cet ion puis l'hybride de résonance associé. Quel est la nature de chacune des liaisons phosphore-oxygène dans cet ion ?

La phosphine est le nom commun de l'hydruure de phosphore, de formule PH_3 . Il s'agit d'un gaz incolore, légèrement plus dense que l'air, très toxique et extrêmement inflammable.

6. Donner le schéma de Lewis le plus probable la phosphine PH_3 .
7. La méthode VSEPR permet d'étudier la géométrie de ces molécules. Que signifie le sigle VSEPR (on pourra ne donner que la traduction française) ?
8. Donner la géométrie de la phosphine prévue par la méthode VSEPR (environnement électronique AX_pE_n , nom de la géométrie, schéma et angle de liaison théorique) ?
9. On note α_p l'angle réel entre liaisons dans PH_3 . Que prévoyez-vous pour α_p ? Justifier.

Le pentachlorure de phosphore est un composé de formule PCl_5 , qui peut être utilisé pour substituer un groupe hydroxyle OH par un atome de chlore dans les molécules organiques. Son emploi est toutefois très limité, en raison notamment de sa très haute toxicité.

10. Donner le schéma de Lewis le plus probable de la molécule PCl_5 .
11. Donner la géométrie de PCl_5 prévue par la méthode VSEPR (type VSEPR AX_pE_n , nom de la géométrie, schéma et angles de liaison théoriques) ?

12. Le pentachlorure de phosphore est-il une molécule polaire ? Si oui, dessiner le vecteur moment dipolaire. On indique que Cl a une plus grande électronégativité que P.
13. Peut-on former des pentachlorures d'éléments appartenant à la famille des pnictogènes autres que le phosphore ? Justifier.

Les éléments de la famille des pnictogènes

14. Déterminer le numéro atomique de l'antimoine Sb.
15. Interpréter qualitativement l'évolution des rayons atomiques des éléments de la famille des pnictogènes. Donner l'évolution du rayon atomique dans une même période, expliquer.

Élément	N	P	As	Sb	Bi
Rayon (pm)	65	100	115	145	160

16. Quels sont les ions que peuvent donner les pnictogènes ? Justifier. Que peut-on dire du rayon d'un de ces ions par rapport au rayon de l'atome correspondant ?

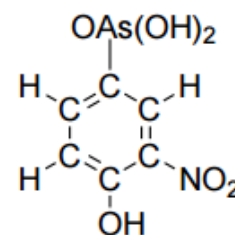
Composés azotés

17. Donner les structures de Lewis les plus probables de l'ion nitrate NO_3^- et de l'ion nitrite NO_2^- ; proposer une géométrie pour ces espèces dans le cadre du formalisme VSEPR (type VSEPR AX_pE_n , nom de la géométrie, schéma et angle de liaison théorique).
18. Écrire les formes mésomères de l'ion nitrate. Les trois liaisons N–O de l'ion nitrate ont-elles des longueurs différentes ? Justifier. À votre avis, la longueur des liaisons N–O dans l'ion nitrate est-elle supérieure ou inférieure à celle d'une liaison N–O simple (145 pm) ?
19. Comparer la longueur de la liaison N–O dans l'ion nitrate et dans l'ion nitrite.
20. Quelle est la formule du nitrate de sodium ?
21. La molécule d'ammoniac
- Dans la molécule d'ammoniac, on trouve deux angles caractéristiques : 107° et 112° . Représenter une molécule d'ammoniac et y faire figurer ces angles. Justifier.
 - Sachant que la longueur des liaisons N–H est 101 pm et que le moment dipolaire permanent de cette molécule vaut 1,47 D, calculer la charge partielle q portée par chacun des atomes de cette molécule.
 - Le pourcentage d'ionicité de la liaison O–H (calculé de manière similaire à partir de données sur la molécule d'eau) est de 33%. Comparer cette valeur à celle obtenue à la question précédente et commenter.

Composés à base d'arsenic

L'Arsenic, de symbole As, a probablement été isolé au 13^{ème} siècle par Albertus Magnus, scientifique, philosophe et théologien allemand. La roxarsone (acide 3-nitro-4-hydroxyphénylarsonique) est un additif utilisé depuis 1944 dans l'alimentation des volailles pour doper leur croissance et lutter contre certains parasites.

22. La formule (dite semi-développée) de la roxarsone trouvée dans la littérature est donnée ci-dessous. Recopier la molécule en détaillant clairement l'ensemble des liaisons et en ajoutant les éventuels doublets non liants, charges formelles ou lacunes électroniques.
23. Concernant le groupe nitro ($-\text{NO}_2$) présent dans cette molécule, l'analyse de la structure de la molécule par diffraction des rayons X apporte les informations suivantes : « les deux liaisons NO sont de même longueur (123 pm) et l'angle entre ces deux liaisons est d'environ 120° ». Vérifier la cohérence de ces résultats expérimentaux avec le schéma de Lewis proposé précédemment.

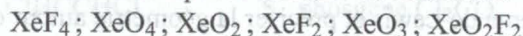


Données : $1D = 0,333 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$ et $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Exercice 2 : Composés des gaz nobles (25 min conseillées)

C'est en 1962 que le premier composé du xénon XePtF_6 a été obtenu, prouvant que les gaz nobles ne sont pas toujours chimiquement inertes. Depuis, toute une gamme de composés contenant Xe ou Kr et des atomes particulièrement électronégatifs (surtout F et O) ont été isolés.

1. Donner les schémas de Lewis des composés suivants du xénon Xe.



Le krypton Kr est un autre gaz noble. Sous irradiation micro-onde, il réagit avec le difluor F_2 pour donner KrF_2 .

2. Donner le schéma de Lewis de KrF_2 .
3. Préciser la géométrie de cette molécule. On représentera l'organisation des doublets liants et non liants dans l'espace et on discutera des diverses possibilités.
4. En déduire si la molécule est polaire.
5. En présence d'un puissant acide de Lewis, KrF_2 donne les cations KrF^+ et Kr_2F_3^+ . Proposer un schéma de Lewis pour ces ions.

En présence de diiode I_2 , KrF_2 donne du krypton et le composé IF_5 .

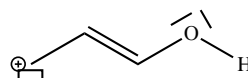
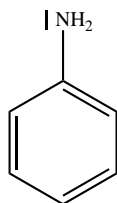
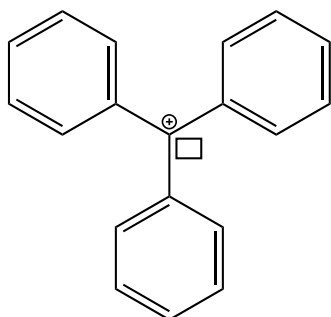
6. Écrire l'équation ajustée de la réaction.
7. Donner le schéma de Lewis et la géométrie de la molécule IF_5 . Proposer une représentation dans l'espace de cette molécule.

En présence de xénon Xe cette fois, KrF_2 donne du krypton et le composé XeF_6 .

8. Donner le schéma de Lewis de XeF_6 .
9. La figure de répulsion de XeF_6 est une bipyramide à base pentagonale. Proposer deux représentations spatiales de la molécule et discuter de leurs stabilités relatives.

Exercice 3 : Formules mésomères de composés organiques (20 min conseillées)

Identifier les enchainements donnant lieu à une délocalisation électronique dans les entités chimiques suivantes puis écrire au moins deux formes mésomères pour chacune.



Exercice 4 : Excès énantiomérique et pureté optique (d'après Centrale – Supelec) (30 min conseillées)

Depuis la découverte, par BIOT, de la rotation du plan de polarisation de la lumière par des cristaux de quartz en 1812 et par des solutions (de sucrose, de camphre et d'acide tartrique) en 1815 puis le premier dédoublement (du tartrate double de sodium et d'ammonium) réalisé par Pasteur en 1848, la stéréochimie n'a cessé de se développer : de l'identification en 1874 du « carbone asymétrique » comme cause de chiralité par LE BEL et VAN'T HOFF (premier prix Nobel de chimie en 1901), aux synthèses asymétriques les plus modernes (prix Nobel 2001 à KNOWLES, SHARPLESS et NOYORI pour le développement de catalyseurs d'hydrogénation et d'oxydation chiraliens) qui sont exploités dans un large éventail de synthèses industrielles de produits pharmacologiques tels les antibiotiques, les anti-inflammatoires et les cardiotoniques. Ainsi, la stéréochimie constitue aujourd'hui un domaine d'études central pour toute la chimie du vivant (chimie prébiotique, sucres, protéines, ADN,...), la synthèse organique (synthèse sélective d'énantiomères) et la recherche de mécanismes de réactions.

Excès énantiomérique et pureté optique

1) Proposer une définition pour chacune des notions suivantes : une molécule chirale, deux molécules énantiomères l'une de l'autre et deux molécules diastéréoisomères l'une de l'autre. Illustrer ces définitions par des exemples concrets.

2) On définit l'excès énantiomérique (noté ee) d'un mélange de deux énantiomères E_d et E_l d'un même couple par la relation :

où n_d est la quantité de matière d'énantiomère dextrogyre E_d et n_l la quantité de matière d'énantiomère lévogyre E_l dans l'échantillon.
$$ee = \frac{|n_d - n_l|}{n_d + n_l}$$

a) Entre quelles bornes l'excès énantiomérique ee peut-il varier ? Dans quels cas ces bornes sont-elles effectivement atteintes ?

b) On note $|\alpha_{\max}|$ le pouvoir rotatoire (en valeur absolue) d'une solution contenant un énantiomère pur d'une substance chirale à concentration massique c_m donnée. On définit la pureté optique po d'un mélange de deux énantiomères d'un même couple dont la somme des deux concentrations massiques est égale à c_m par la valeur absolue du rapport du pouvoir rotatoire α de ce mélange à celle d'un énantiomère pur à la concentration c_m :

$$po = \left| \frac{\alpha}{\alpha_{\max}} \right|$$

Établir le lien très simple entre po et ee .

Quel intérêt voyez-vous à avoir introduit ces deux grandeurs pour caractériser un mélange d'énantiomères ?

c) Pour le (S)-acide 2-éthyl-2-méthylbutanedioïque énantiomériquement pur à la concentration massique $c_m = 11,9 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ dans le chloroforme, on mesure un pouvoir rotatoire $\alpha = +3,0 \times 10^{-2} \text{ }^\circ$ dans une cuve de longueur $l = 1,00 \text{ dm}$, à la température de 22°C et à la longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$.

Représenter le (S)-acide 2-éthyl-2-méthylbutanedioïque. Cet acide est-il dextrogyre ou lévogyre ?

d) Calculer la valeur de l'excès énantiomérique pour un mélange constitué de 75% de l'énantiomère S et 25% de l'énantiomère R du même acide et une somme des concentrations massiques des deux énantiomères toujours égale à $c_m = 11,9 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

e) Expérimentalement, pour l'échantillon décrit à la question d), on mesure, dans les mêmes conditions qu'à la question c), $\alpha'_{\text{exp}} = +2,4 \times 10^{-2} \text{ }^\circ$. En déduire, à partir de cette mesure expérimentale, la valeur de la pureté optique de cet échantillon.

f) Un important écart est observé entre l'excès énantiomérique et la pureté optique mesurée pour des acides carboxyliques en solvants apolaires ou peu polaires ; ce phénomène est appelé « effet Horeau ». Proposer une interprétation pour rendre compte de ce phénomène.