

Correction DS3 Chimie

Exercice 1 : L'indium

① Question de cours : m, l, ml, ms.
Voir cours pour les valeurs acceptables.

② Voir cours pour l'énoncé des règles de Pauli, Hund et Klechkowski.

③ In (Z=49) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$

ou In : $[Kr] 5s^2 4d^{10} 5p^1$

④ $^{69}_{31}Ga$ / 31 protons
 $69 - 31 = 38$ neutrons

$^{71}_{31}Ga$ / 31 protons
 $71 - 31 = 40$ neutrons

A : nombre de masse
Z : numéro atomique

⑤ la masse molaire se calcule grâce aux abondances isotopiques :

$$M_{Ga} = 0,601 M(^{69}Ga) + 0,399 M(^{71}Ga)$$

$$= 0,601 \cdot 69 + 0,399 \times 71 = \underline{69,80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

⑥ Co (Z=27) : $[Ar] 4s^2 3d^7 \rightarrow Co^{2+} : [Ar] 3d^7$

$\rightarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$

⑦ Le 'e' qui sera arraché sera le plus facile à arracher, c'est à dire celui de la Sp.

3e célibataire
d'après la règle de Hund.

Si $E_i = 5,79 \text{ eV}$ alors

$$\lambda = \frac{hc}{E_i}$$

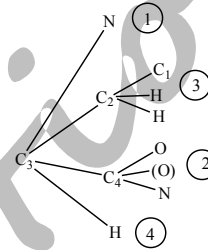
$$\underline{AN: \lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{5,79 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} \times 3 \cdot 10^8 = 214 \text{ nm}}$$

C'est une longueur d'onde maximale

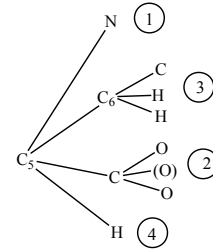
Exercice 2 : La molécule de glucose

1. On utilise les règles de Cahn, Ingold et Prelog.

2. On développe les arborescences :



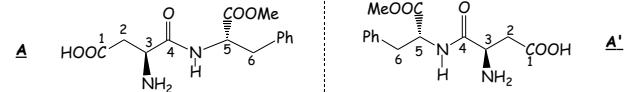
$NH_2 > C_4 > C_2 > H$
donc C_3 est (3S)



$N > COOMe > C_6 > H$
donc C_5 est (5S)

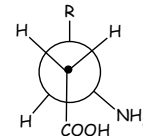
3. Il n'y a aucun lien entre le caractère lévogyre/dextrogyre et la configuration R/S des C^* , donc on ne peut pas savoir si A est lévogyre ou dextrogyre.

4. On dessine A', l'image de A dans un miroir plan :



A ≠ A' donc A est chirale.

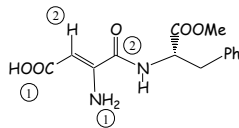
5. Projection de Newman :



6. **B**, **C**, **D** sont des stéréoisomères de configuration de **A** (car ont la même formule semi-développée que **A**, ne sont pas directement superposables à **A**, et une simple rotation autour des liaisons simples ne permet pas de retrouver la molécule **A**).
B et **A** sont diastéréoisomères car **B** est (3S,5R)
C et **A** sont énantiomères car **C** est (3R,5R)
D et **A** sont énantiomères car **D** est (3R,5R)

7. On classe les substituants selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog :
 $\text{COOH} > \text{H}$ (car $Z(\text{C}) > Z(\text{H})$) et $\text{NH}_2 > \text{C}_4$ (car $Z(\text{N}) > Z(\text{C})$)

Les groupes prioritaires sont du même côté de la double liaison : elle est donc de **configuration (Z)**.



- 8) A est **dextrogyre** car son pouvoir rotatoire est positif. Cela signifie qu'il **dévie le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement vers la droite (dans le sens horaire pour un expérimentateur recevant la lumière dans l'œil)**.

9. **A** et **B** sont **énantiomères**. Or deux énantiomères ont les mêmes propriétés, sauf leurs pouvoirs rotatoires spécifiques qui sont opposés. On en déduit donc :
 $T_{\text{rot}}(\text{B}) = T_{\text{rot}}(\text{A}) = 247^\circ\text{C}$; $[\alpha_{\text{B}}] = -[\alpha_{\text{A}}] = -2,3^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$.

10. L'appareil s'appelle **un polarimètre**.

D'après la loi de Biot : $\alpha = [\alpha_{\lambda}] \cdot L \cdot (C_{\text{mA}} - C_{\text{mB}})$

Par conservation de la matière : $C_{\text{m}} = m / V = C_{\text{mA}} + C_{\text{mB}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

On en déduit :

$$C_{\text{mA}} = \frac{C_{\text{m}}}{2} + \frac{\alpha}{2 \cdot [\alpha_{\lambda}] \cdot L} \quad \text{et} \quad C_{\text{mB}} = \frac{C_{\text{m}}}{2} - \frac{\alpha}{2 \cdot [\alpha_{\lambda}] \cdot L}$$

AN : $C_{\text{mA}} = 7,5 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ et $C_{\text{mB}} = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

Loi de Biot (pour un mélange de plusieurs molécules actives A)

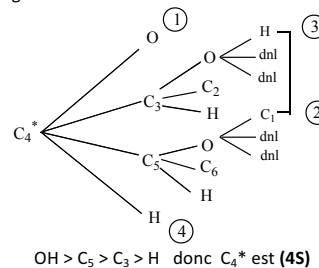
$$\alpha = \sum_i [\alpha_i]_{\lambda}^T \cdot L \cdot C_{m,i}$$

- α (°) : pouvoir rotatoire
 l (dm) : longueur de la cuve
 $C_{m,i}$ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) : titre massique de la molécule active A_i
 $[\alpha_i]_{\lambda}^T$ ($^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$) : pouvoir rotatoire spécifique de la molécule A_i , à la température T et pour la longueur d'onde λ du faisceau.

11. La méthode consistant à séparer les deux énantiomères **A** et **B** s'appelle **le dédoublement (la résolution) d'un mélange racémique**. Le principe de cette méthode est de créer, à partir de cette paire d'énantiomères, une paire de diastéréoisomères, en faisant réagir chaque énantiomère **A** et **B** avec un composé énantiomériquement pur, appelé réactif résolvant. Les deux diastéréoisomères formés sont facilement séparables (puisqu'ils ont des propriétés physiques différentes). Enfin il faut régénérer chaque énantiomère en les libérant de la molécule chirale.

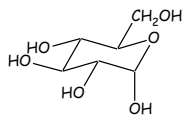
12. La molécule possède 5 carbones asymétriques. Il y a donc au maximum (et ici exactement) $2^5 = 32$ **stéréoisomères** de configuration de l' α D-glucopyranose (en comptant α D-glucopyranose lui-même).

13. On développe les arborescences (la priorité augmente avec Z) d'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog :

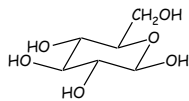


14. Les deux molécules sont des stéréo-isomères de configuration qui ne sont pas images l'une de l'autre par rapport à un miroir plan. Ce sont donc des **diastéréoisomères**.

15. Représentation en perspective chaise :

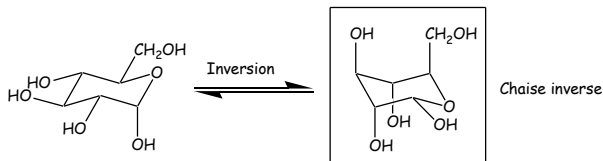


Forme α



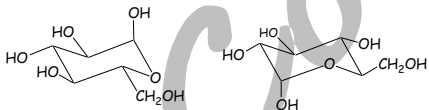
Forme β

- 16) a) Lors de l'inversion de la chaise, les liaisons axiales deviennent équatoriales et vice-versa.

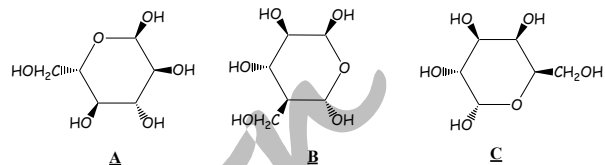


- b) La configuration n'est **absolument pas affectée** : les atomes de carbone asymétriques ont mêmes stéréodescripteurs.
- c) Il s'agit de deux **conformations** de l' α -D-glucopyranose car on passe de l'une à l'autre en tournant autour de liaisons simples.
- d) La conformation chaise représentée dans la question 4) est plus stable que la chaise inverse car elle présente un maximum de substituants volumineux en position équatoriale.
- 17) **La forme β semble être la plus stable** car, dans la conformation dessinée question 4), tous les substituants sont en position équatoriale : la gêne stérique est moindre.

- 18) On complète les représentations de l' α -D-glucopyranose :



- 19) On écrit les représentations topologiques des molécules :



- A** est **énantiomère** de la forme α (toutes les configurations sont inversées)
B est **isomère de position** de la forme α (substituants sur C_5 et C_4 échangés)
C est **diastéréoisomère** de la forme α (seule la configuration de C_4 est inversée)

- b.a) Les 5 carbones asymétriques de la molécule **B** sont : $C_1, C_2, C_3, C_{11}, C_{12}$.
- b) Le nombre maximal de stéréoisomères de configuration correspondant à la formule plane de cette molécule est donc de : $2^5 = 32$.
- c) Il n'y a effectivement que **16 stéréoisomères** de configuration (en comptant **B**) car les configurations de C_3 et C_{11} sont **dépendantes** l'une de l'autre (carbones reliés via C_{15}).

Exercice 3 : RCPA en série

1. Le bilan de matière sur A pour l'étage 1 permet d'écrire (refaire la démonstration):

$$Q \cdot C_{A,E} = Q \cdot C_{A,S} + r \cdot V \Rightarrow \boxed{\mu = \frac{Q}{V} \cdot (C_{A,E} - C_{A,S}) = k \cdot [A]}$$

2. Puisque le réacteur est parfaitement agité : $[A] = C_{A,S}$

$$\Rightarrow v = \frac{Q}{V} \cdot (C_{A,E} - C_{A,S}) = k \cdot C_{A,S}$$

$$\Rightarrow C_{A,S} = \frac{C_{A,E}}{1 + \frac{kV}{Q}} = \frac{1,00}{1 + \frac{0,0533 \times 100}{10}} = 0,652 \text{ mol.L}^{-1}$$

- 3.

$$X_A = \frac{C_{A,E} - C_{A,S}}{C_{A,E}} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{kV}{Q}} = 0,348 \quad (34,8\%)$$

4 Le bilan de matière sur A lors du passage dans le 2^e réacteur s'écrit :

$$v = \frac{Q}{V} \cdot (C_{A,E,2} - C_{A,S,2}) = k \cdot C_{A,S,2}$$

$$\Rightarrow C_{A,S,2} = \frac{C_{A,E,2}}{1 + \frac{kV}{Q}} = \frac{C_{A,S,1}}{1 + \frac{kV}{Q}} = \frac{C_{A,E,1}}{\left(1 + \frac{kV}{Q}\right)^2}$$

$$\text{AN : } C_{A,S,2} = \frac{1,00}{\left(1 + \frac{0,0533 \times 50}{10}\right)^2} = 6,23 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$X_A = \frac{C_{A,E,1} - C_{A,S,2}}{C_{A,E,1}} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{kV}{Q}\right)^2} = 0,377 \quad (37,7\%)$$

Le taux de conversion est meilleur en utilisant deux étages de 50 L plutôt qu'un étage de 100 L.