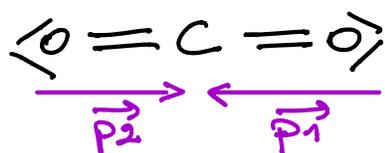


# Correction DS 4 Chimie

## Problème 1 : Autopsie d'un meurtrier

- ① Ar (Z=33):  $[Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^3$ . Electrons de valence:  $4s^2 4p^3$   
(Z=18)
- ② Po (Z=84):  $[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$ . Electrons de valence:  $6s^2 6p^4$   
Z=54
- ③ CO<sub>2</sub>: Ne<sup>-</sup> = 4 + 2 × 6 = 16 e<sup>-</sup> ⇒ 8 Doublets à placer  $\langle O=C=O \rangle$
- ④ NB: le moment dipolaire  $\vec{p}$  est la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison.



$$\vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{0}$$

avec  $\|\vec{p}_1\| = \|\vec{p}_2\|$

APOLAIRE

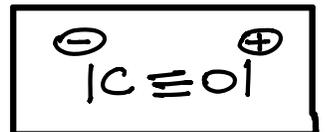
- ⑤  $\chi(O) > \chi(C)$  car O à droite de C dans la classification. Donc il serait logique que O porte une charge partielle  $\delta^-$  et donc que le moment dipolaire soit orienté vers C. → orienté non en accord avec X!

⑥  $p = \delta \cdot e \cdot l_{CO} = |q| \cdot l_{CO} \Rightarrow \frac{q}{e} = \delta = \frac{p}{e \cdot l_{CO}}$

AN:  $\delta = \frac{0,112 \cdot 3,33 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 112 \cdot 10^{-12}}$

⇒  $\delta = 0,02 \Rightarrow \delta = 2\%$

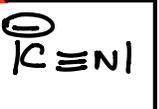
- ⑦ CO: Ne<sup>-</sup> = 4 + 6 = 10 e<sup>-</sup> ⇒ 5 doublets à placer



(Rue: on aurait pu écrire  $|C \equiv O \rangle$  mais dans ce cas, C ne respecte pas l'octet).

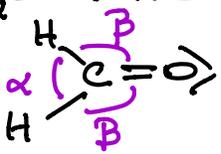
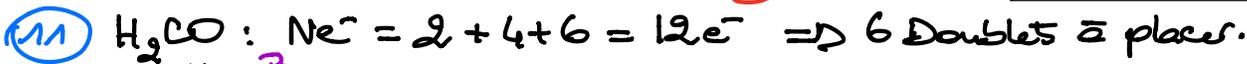
⇒ on comprend alors que O porte une charge  $\oplus$  donc  $\vec{p}$  pointe vers O.

- ⑧ CN<sup>-</sup>: Ne<sup>-</sup> = 4 + 5 + 1 = 10 e<sup>-</sup> ⇒ 5 doublets à placer.



- ⑨ HCN: le proton H<sup>+</sup> est capté par le C, chargé  $\ominus$ :  $H-C \equiv N$

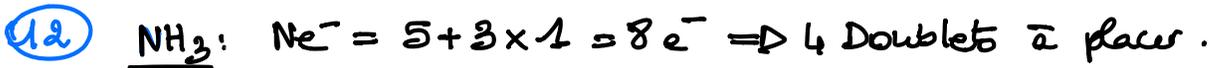
Type AX<sub>2</sub> pour C ⇒ géométrie linéaire selon la VSEPR



type  $AX_3$  pour C  $\Rightarrow$  C est au centre d'un triangle plan.

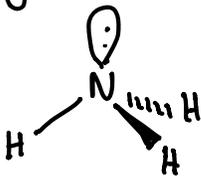
En 1<sup>re</sup> approximation:  $\alpha = \beta = 120^\circ$  mais comme une double liaison, constituée de  $4e^-$  est plus répulsive que les simples liaisons alors  $\beta > \alpha$

avec  $\beta > 120^\circ$   
et  $\alpha < 120^\circ$

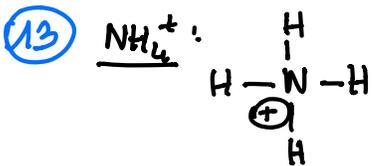


type  $AX_3E_1$  pour N:

figure de répulsion: tétraèdre

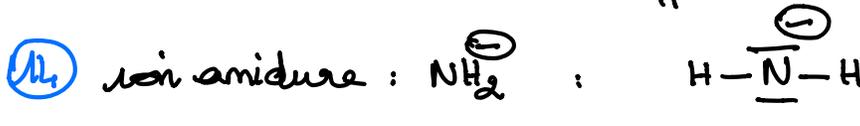
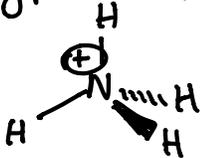


géométrie: pyramide à base triangulaire de sommet N.



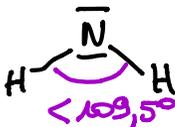
: type  $AX_4$  pour N:

Nest au centre d'un tétraèdre régulier.



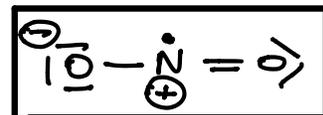
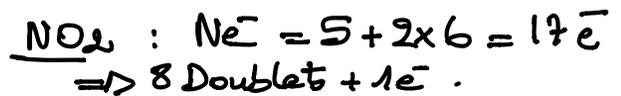
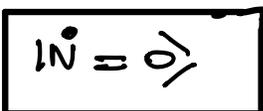
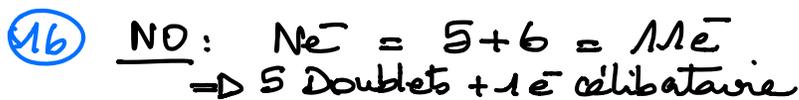
type  $AX_2E_2$  pour N

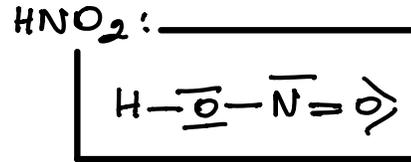
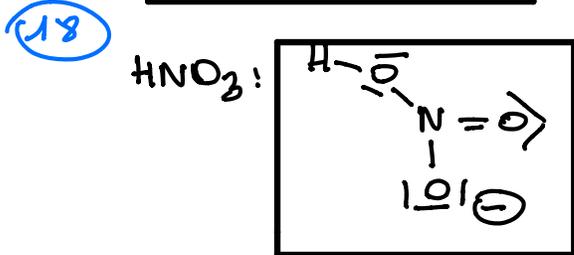
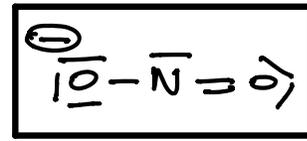
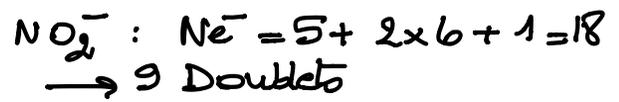
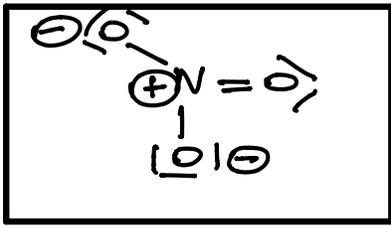
$\rightarrow$  géométrie coudée.



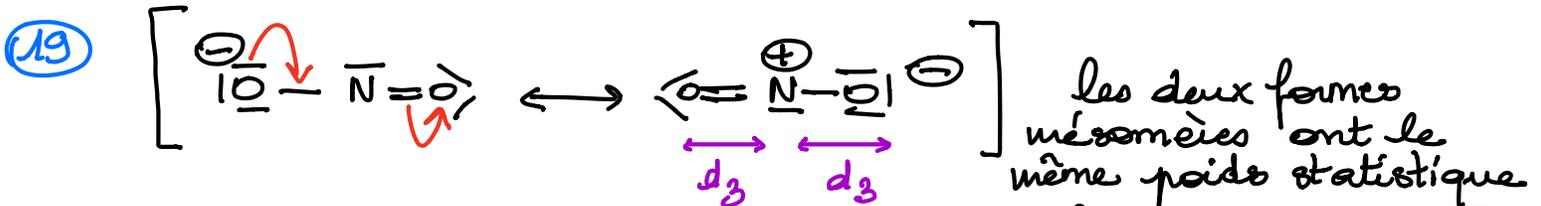
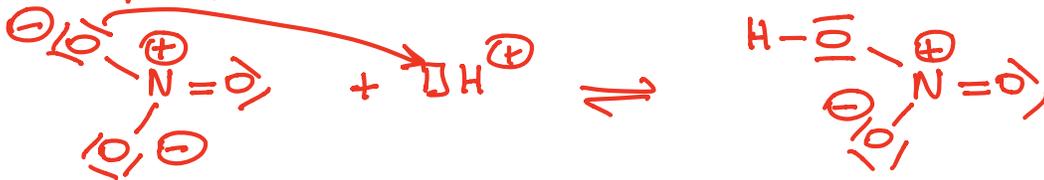
15 En 1<sup>re</sup> approximation, les angles de liaison valent tous  $109,5^\circ$  car la figure de répulsion est à chaque fois le tétraèdre.

$NH_4^+$	tétraèdre régulier	angle $109,5^\circ$
$NH_3$	DNL plus répulsif	angle $107^\circ$ .
$NH_2^-$	2DNL $\Rightarrow$ angle encore plus petit	angle $104^\circ$ .

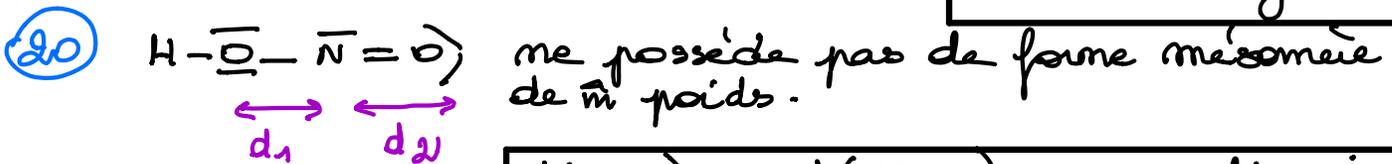




Att: à chaque fois, on peut le déduire grâce à :



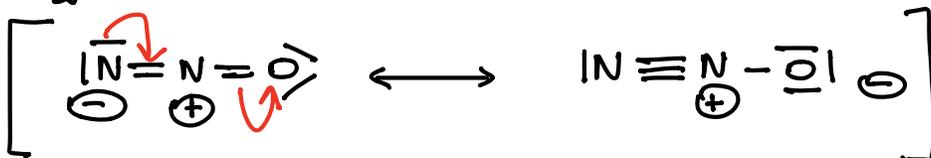
$\rightarrow$  les deux liaisons  
 ont rigoureusement la  
 même longueur.



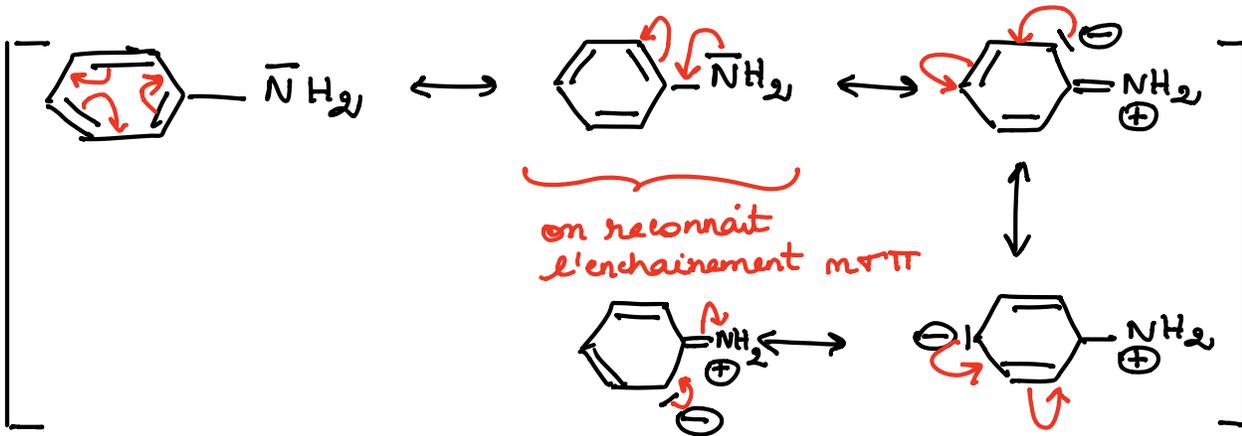
$d(\text{N}-\text{O}) > d(\text{N}=\text{O})$  car une liaison  
 multiple est plus courte qu'une liaison  
 simple.

Pour contre  $d_1 > d_3 > d_2$  car dans  $\text{NO}_2^-$  les deux liaisons sont  
 "à moitié double et à moitié simple"

On en déduit que :  $d_1 = 143 \text{ pm}$  ;  $d_3 = 124 \text{ pm}$  ;  $d_2 = 118 \text{ pm}$ .

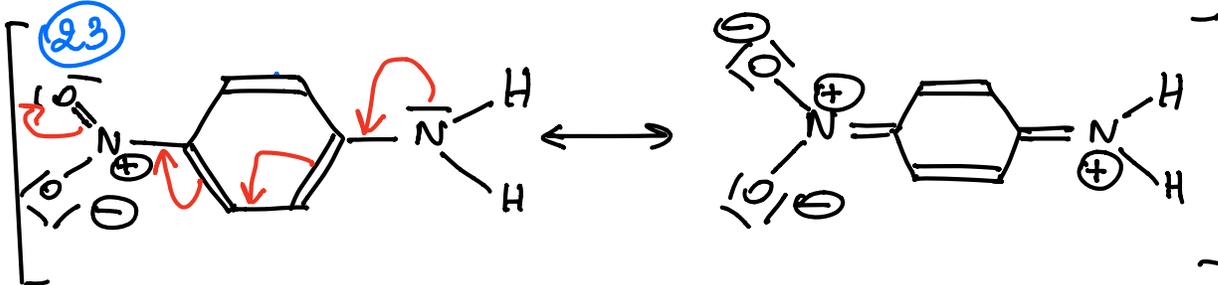


22



⇒  $\bar{N}H_2$  est aminodonneur car a un effet mésomère donneur  
+M.

23



## Problème 2 : Capture du fer par les bactéries

1. Expression de la vitesse de la réaction :  $v = k[L]^\alpha [TrFe]^\beta$

2.  $[L]_0 \gg [TrFe]_0$  ; on peut donc appliquer la méthode de la dégénérescence de l'ordre en supposant la concentration en L constante au cours du temps :  $v = k_{app}[TrFe]^\beta = k_{app}C^\beta$  avec  $k_{app} = k[L]_0^\alpha$

Hypothèse :  $\beta = 1$

Équation différentielle :  $-\frac{dC}{dt} = k_{app}C$

Résolution :  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app}t$  à redémontrer

3. Seuls les complexes TrFe et FeL absorbent avec des coefficients d'extinction molaires respectifs notés  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ . L'absorbance s'écrit donc :  $A = \epsilon_1 \ell [TrFe] + \epsilon_2 \ell [FeL]$  avec  $[TrFe] = C$  et  $[FeL] = C_0 - C$ .

Soit

$$A = \epsilon_1 \ell C + \epsilon_2 \ell (C_0 - C)$$

À l'instant initial

$$A_0 = \epsilon_1 \ell C_0$$

Et en supposant la réaction totale

$$A_\infty = \epsilon_2 \ell C_0$$

Ainsi

$$\frac{A_\infty - A}{A_\infty - A_0} = \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1) \ell C}{(\epsilon_2 - \epsilon_1) \ell C_0} = \frac{C}{C_0}$$

4. À l'aide des données expérimentales, on trace la courbe représentative de  $\ln\left(\frac{A_\infty - A}{A_\infty - A_0}\right)$  en fonction de  $t$ . On obtient bien une droite ( $R = 0,999$ ) qui passe par l'origine et de pente  $p = -2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . L'hypothèse sur la loi de vitesse est donc validée. La constante de vitesse apparente vaut  $k_{app} = -p = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

5. On effectue de nouvelles expériences avec L toujours en large excès, mais  $[L]_0$  variable et pour chacune d'elles, on trouve la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{app}$ . Or  $k_{app} = k[L]_0^\alpha \Rightarrow \ln(k_{app}) = \ln(k) + \alpha \ln([L]_0)$ .

La représentation de  $\ln(k_{app})$  en fonction de  $\ln([L]_0)$  donne une droite de pente  $\alpha$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(k)$ .