

# Devoir surveillé de chimie n°5

Classe de PCSI 7 option PC

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : interdit

**N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.**

Ce devoir est constitué de trois exercices indépendants.

## I) Structures électroniques et géométriques de quelques composés du fluor

L'efficacité de la présence de l'élément chimique fluor en prévention de la carie dentaire a été postulée depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle. Pour cette raison, il s'en trouve dans de nombreux dentifrices. Suivant les marques, il est sous forme  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  ou  $\text{NaF}$ .

Cependant, ces composés sont extrêmement toxiques, c'est pourquoi il ne faut surtout pas avaler le dentifrice. De nombreux cas d'intoxications, notamment chez les enfants, sont relevés chaque année. C'est pourquoi certains médecins préconisent l'abandon total de ces composés fluorés dans les dentifrices.

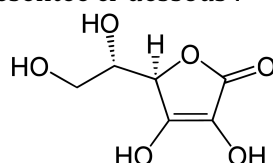
- 1) À partir du numéro atomique du fluor,  $Z = 9$ , donner la configuration électronique d'un atome de fluor dans son état fondamental et en déduire la période et la colonne du tableau périodique où se situe cet élément. À quelle famille d'éléments appartient-il ?
- 2) La masse molaire de l'élément fluor est de  $M = 18,998 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Un seul isotope du fluor se trouve dans la nature. En déduire la composition du noyau de cet isotope.
- 3) Le spin du noyau de cet isotope est de  $I = \frac{1}{2}$ . Peut-on étudier le fluor par spectroscopie de RMN ? Expliquer en quelques lignes le principe de cette spectroscopie (pourquoi a-t-on absorption de photons ?).
- 4) Le fluor est l'élément possédant l'électronégativité de Pauling la plus élevée du tableau périodique. Interpréter, en comparant avec l'électronégativité des éléments de la même ligne et de la même colonne (justifier les évolutions, utiliser la notion de numéro atomique effectif). En déduire l'ion monoatomique le plus courant du fluor, que l'on trouve dans les composés  $\text{SnF}_2$  et  $\text{NaF}$ .
- 5) Déterminer la formule de l'anion et du cation contenu dans chacun des composés fluorés des dentifrices :  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{NaF}$ .
- 6) Écrire l'anion contenu dans  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  selon la méthode de Lewis. On indique que l'atome central est l'atome de phosphore, et que les trois longueurs de liaison P – O sont identiques.
- 7) En utilisant la théorie VSEPR, déterminer la géométrie de cet anion. Donner les mesures des angles le plus précisément possible.
- 8) Le corps pur HF est un gaz à pression atmosphérique et à une température supérieure à  $20^\circ\text{C}$ . Comment nomme-t-on le corps pur HF ? Comment peut-on expliquer une température d'ébullition aussi élevée, par comparaison à HCl, qui, lui, est gazeux au-dessus de  $-85^\circ\text{C}$  ?
- 9) Le gaz HF est très soluble dans l'eau. Interpréter.

- 10) À concentration élevée de HF dans l'eau, on constate l'apparition d'ions  $\text{HF}_2^-$ , selon l'équation :  $2\text{HF} + \text{H}_2\text{O} = \text{HF}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ . L'entité  $\text{HF}_2^-$  peut être vue comme un complexe linéaire, où l'atome d'hydrogène central est équidistant des deux atomes de fluor. À partir d'une association plausible de deux molécules HF et d'une molécule d'eau et en utilisant des flèches courbes mécanistiques, expliquer la formation de l'ion  $\text{HF}_2^-$  et en proposer une écriture de Lewis.
- 11) Le difluor est un gaz jaunâtre extrêmement comburant. Décrire ce qui se passe lorsque ce gaz entre en contact d'un morceau de fusain (carbone) ou d'un morceau de soufre. Écrire l'équation des réactions chimiques observées.
- 12) La réaction du difluor avec les ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  en solution aqueuse basique conduit au composé de formule  $\text{F}_2\text{O}$ . Écrire l'équation de la réaction.
- 13) Proposer une structure de Lewis et une géométrie pour  $\text{F}_2\text{O}$ .
- 14) Comparer le moment dipolaire des molécules  $\text{F}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (direction, sens et norme).

## II) Acidité et basicité de molécules organiques

### Acide ascorbique (vitamine C)

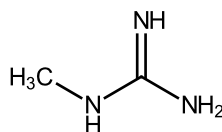
La molécule d'acide ascorbique est représentée ci-dessous :



- 1) Donner un encadrement du  $\text{p}K_a$  pour un couple alcool/alcoolate aliphatique usuel.
- 2) Écrire les quatre bases conjuguées que l'on pourrait envisager pour l'acide ascorbique selon le groupe hydroxyle qui est déprotonné.
- 3) L'acide ascorbique est un acide relativement fort, puisque son  $\text{p}K_a$  est de 4,2. Trouver quel est le proton responsable de cette acidité, et donc quelle est la base conjuguée de l'acide ascorbique parmi les quatre envisagées à la question précédente.

### Basicité d'une molécule azotée

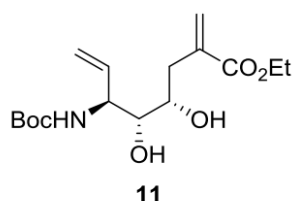
- 4) Donner un encadrement du  $\text{p}K_a$  pour un couple ammonium/amine usuel.
- 5) Écrire les trois acides conjugués que l'on pourrait a priori obtenir par fixation d'un proton sur la molécule ci-dessous :



- 6) Trouver le site le plus basique de la molécule précédente, et donc quel est son acide conjugué, parmi les trois envisagés à la question précédente.

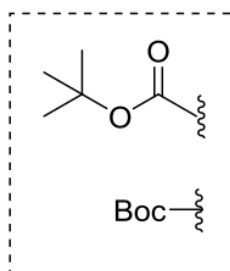
## III) Étude d'un spectre RMN

On s'intéresse au spectre RMN d'une molécule précurseur de médicament, représentée ci-dessous :



(le numéro « 11 » désignant cette molécule vient de la numérotation des molécules dans le problème d'origine, dont est extrait cet exercice).

La notation Boc désigne un groupe protecteur de la fonction amine, dont la structure est :



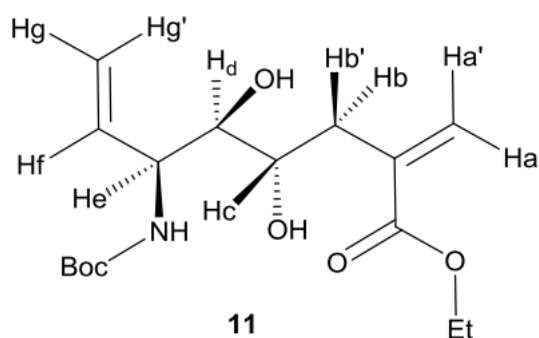
Le composé **11** est caractérisé par sa RMN du proton (spectre relevé sur un spectromètre fonctionnant à 400 MHz). Les signaux obtenus sont donnés dans le tableau 1 ci-dessous. Les protons des groupes hydroxyle et amine ne sont pas observés.

Proton	Déplacement en ppm	Multiplicité	Couplage en Hz	Intégration
3H	1,25	Triplet	7,1	3
9H	1,39	Singulet	-	9
H <sub>1</sub>	2,45	Doublet de doublet	14,5 et 7,6	1
H <sub>1</sub> '	2,74	Doublet de doublet	14,5 et 3,0	1
H <sub>2</sub>	3,35	Doublet de doublet	8,8 et 2,0	1
H <sub>3</sub>	3,52	Multiplet	-	1
2H	4,17	Quadruplet	7,1	2
H <sub>4</sub>	4,47	Multiplet	-	1
H <sub>5</sub>	5,16	Doublet de doublet	10,5 et 1,3	1
H <sub>5</sub> '	5,22	Doublet de doublet	17,4 et 1,3	1
H <sub>6</sub>	5,74	Doublet	1,5	1
H <sub>7</sub>	5,85	Doublet de doublet de doublet	17,4 et 10,5 et 5,2	1
H <sub>6</sub> '	6,23	Doublet	1,5	1

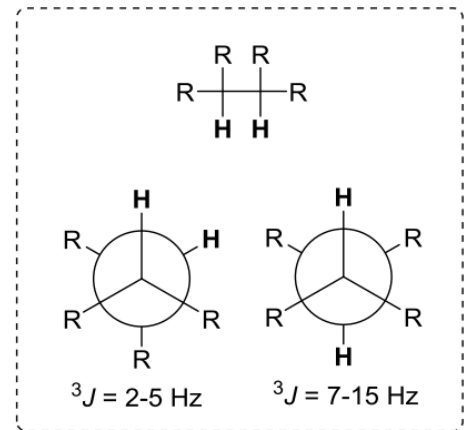
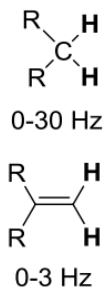
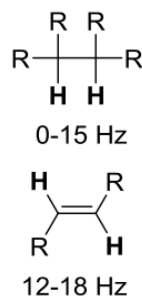
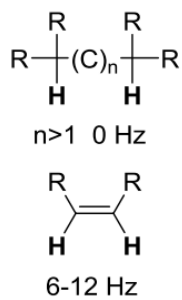
Tableau 1 : RMN du proton du composé 11.

- 1) Donner la définition du déplacement chimique d'un proton dans un spectre RMN. À quel écart de fréquence en Hz correspond 1 ppm sur le spectromètre RMN utilisé ici ?
- 2) Identifier les signaux correspondant aux protons des groupes « Et » et « Boc » en justifiant leur multiplicité et leur déplacement chimique.

On souhaite par la suite identifier certains des signaux des protons H<sub>a</sub> à H<sub>g</sub>' du composé **11** représenté sur la figure ci-dessous dans la conformation la plus stable de la molécule, et les relier aux protons H<sub>1</sub> à H<sub>7</sub> du spectre RMN (exemple : H<sub>c</sub> = H<sub>3</sub>).



On donne pour cela les valeurs usuelles des constantes de couplage en RMN du proton dans diverses situations :



- 3) Identifier les signaux correspondant aux protons éthyléniques ( $H_a, H_a', H_f, H_g$  et  $H_g'$ ) en attribuant autant que possible les déplacements chimiques, les multiplicités et les couplages sur un schéma pour ces protons.
- 4) Les protons  $H_b, H_b'$  et  $H_d$  correspondent respectivement à  $H_1, H_1'$  et  $H_2$ . En s'appuyant sur des projections de Newman adéquates, justifier la multiplicité et le couplage de ces signaux.

ANNEXE : Table de déplacements chimiques en ppm en RMN du proton

