

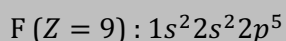
# PCSI 2017/2018

## option PC

### Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

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

1) Par application de la règle de Klechkowski, on trouve :



La configuration électronique du fluor se termine par  $p^5$  : le fluor est donc situé dans la 5<sup>ème</sup> colonne du bloc  $p$ . Ce bloc étant précédé des 2 colonnes du bloc  $s$  et des 10 colonnes du bloc  $d$ , il s'agit de la colonne numéro  $2 + 10 + 5 = 17$  du tableau périodique.

Le nombre quantique principal maximal rencontré dans la configuration électronique est  $n_{max} = 2$  : le fluor est donc dans la 2<sup>ème</sup> ligne (période).

Le fluor est situé (ligne 2, colonne 17) dans la classification périodique.

La colonne n°17 rassemble les éléments de la **famille des halogènes**.

Le fluor est un halogène.

2) Comme il n'y a qu'un seul isotope naturel du fluor, la masse molaire de l'élément est la masse molaire de cet isotope :  $M(^A\text{F}) = 18,998 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Or on sait que la masse molaire d'un nucléide de nombre de masse  $A$  est :  $M(^A\text{X}) = (A \pm 0,1)\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Le seul entier compatible avec la masse molaire expérimentale est donc :  $A = 19$ .

L'isotope naturel du fluor est  $^{19}\text{F}$ . Son noyau contient  $Z = 9$  protons et  $N = A - Z = 10$  neutrons.

3) Les noyaux actifs en RMN sont ceux qui possèdent un spin  $I$  non nul, ce qui est le cas pour  $^{19}\text{F}$ .

Le fluor peut être étudié par spectroscopie de RMN.

Comme le proton, le noyau  $^{19}\text{F}$  possède un spin  $I = \frac{1}{2}$ .

En plaçant un échantillon contenant ces noyaux dans un champ magnétique  $H$ , il se produit une levée de dégénérescence des deux états de spin  $m_I = +\frac{1}{2}$  et  $m_I = -\frac{1}{2}$ , qui se retrouvent séparés d'un écart énergétique  $\Delta E$ . Cet écart est à l'origine de l'absorption de photons à des fréquences  $\nu$  bien déterminées, telles que :  $\Delta E = h\nu$ .

$\Delta E$  dépend du champ appliqué  $H$ , mais aussi des effets de blindage et de couplages dans la molécule. L'analyse du spectre RMN (fréquences absorbées) donne donc des informations sur la structure des molécules contenant ces noyaux  $^{19}\text{F}$ .

4) Selon un modèle simplifié, on peut considérer qu'un électron de valence donné se comporte

comme s'il était l'unique électron présent, soumis à l'attraction d'un noyau qui aurait un **numéro atomique effectif**  $Z^* = Z - \sigma$ , où  $Z$  est le numéro atomique réel et  $\sigma$  **l'effet d'écran** des électrons situés entre le noyau et l'électron considéré (principalement les électrons de cœur).

- Ainsi, quand on se déplace **de gauche à droite dans une ligne** du tableau périodique (du lithium au fluor ici), le numéro atomique  $Z$  augmente mais l'effet d'écran  $\sigma$  varie peu car tous les éléments d'une ligne ont le même nombre d'électrons de cœur. Le numéro atomique effectif  $Z^* = Z - \sigma$  augmente donc. **L'attraction nucléaire ressentie par les électrons périphériques est donc plus forte**, ce qu'on relie à une plus forte électronégativité.

- **De bas en haut dans une colonne** (de l'iode au fluor ici), les éléments ont le même nombre d'électrons de valence. Donc la diminution de  $Z$  correspond exactement à la diminution du même nombre d'électrons de cœur donc de  $\sigma$ . Donc  $Z^*$  varie peu dans une colonne. L'électronégativité augmente de bas en haut dans une colonne car, à noyau ressenti identique, **les électrons de valence sont plus proches du noyau quand le nombre quantique principal  $n$  de la couche de valence diminue**.

Le fluor étant l'élément le plus en haut et à droite du tableau périodique (hormis hélium et néon qui ne forment pas de liaison), les deux arguments précédents permettent d'interpréter que ce soit **l'élément le plus électronégatif**. Par ailleurs, étant situé en colonne 17, il lui manque **un seul électron** pour compléter sa couche de valence. On en conclut :

L'ion le plus courant du fluor est l'ion fluorure  $F^-$ . C'est cet ion qu'on trouve dans  $SnF_2$  et  $NaF$ .

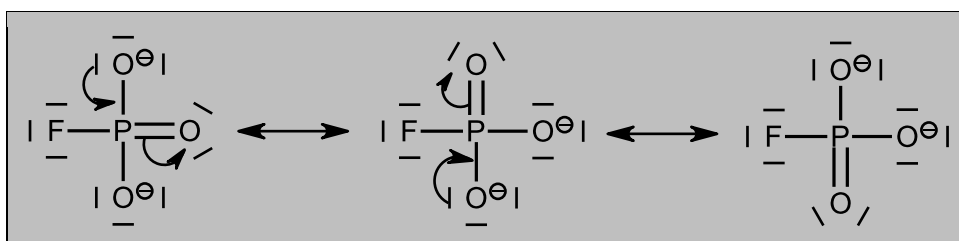
5) D'après la question précédente et l'électroneutralité des composés ioniques :

$SnF_2$  contient l'anion  $F^-$  et le cation  $Sn^{2+}$ .  
 $NaF$  contient l'anion  $F^-$  et le cation  $Na^+$ .

Dans  $Na_2PO_3F$ , le cation ne peut être que l'ion  $Na^+$ , le sodium étant un élément alcalin, beaucoup moins électronégatif que les autres éléments P, O et F, qui sont tous trois des non-métaux et forment entre eux un anion moléculaire. D'après l'électroneutralité, on en déduit que la formule de cet anion est :  $PO_3F^{2-}$ .

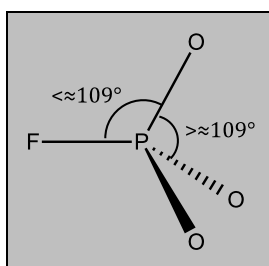
$Na_2PO_3F$  contient l'anion  $PO_3F^{2-}$  et le cation  $Na^+$ .

6) Il faut dessiner trois formules mésomères équivalentes, pour rendre compte de l'égalité des trois longueurs de liaisons P-O :



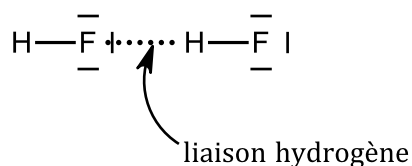
7) L'atome de phosphore est lié à 4 atomes et ne porte pas de doublet non liant, le type VSEPR est donc  $AX_4$ . La géométrie dérive donc du **tétraèdre** régulier avec angles voisins de  $109^\circ$ .

Les liaisons PO sont hybrides entre liaisons simple et double. Elles ont donc un caractère plus répulsif que la liaison simple PF, d'où le léger élargissement de l'angle  $\overline{OPO}$  par rapport à l'angle  $\overline{OPF}$  :

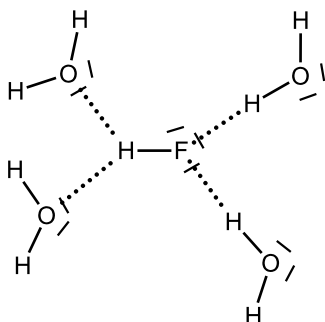


8) HF est le **fluorure d'hydrogène**.

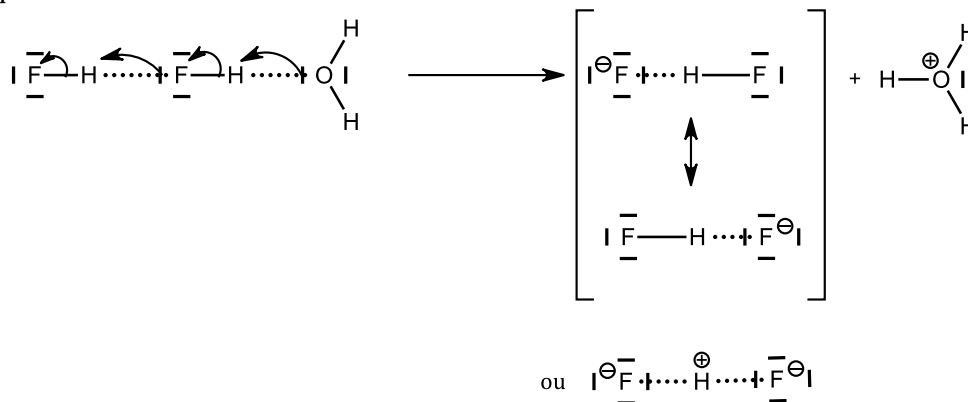
Les molécules HF sont liées les unes aux autres par des **liaisons hydrogène** en phase liquide, c'est pourquoi il est difficile de les séparer et que la température de fusion est bien plus élevée que pour le chlorure d'hydrogène, où les molécules HCl ne sont liées que par des forces de van der Waals.



9) HF est à la fois protophile (donneur de liaison hydrogène) et protogène (accepteur de liaison hydrogène), tout comme l'eau. Il s'établit donc beaucoup de liaisons hydrogène entre HF et l'eau, c'est une molécule très **hydrophile**.

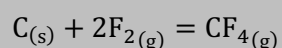


10) À forte concentration, les molécules HF commencent à s'associer entre elles par liaison hydrogène. On peut alors envisager les flèches mécanistiques ci-dessous. L'ion  $\text{HF}_2^-$  est difficile à représenter selon Lewis ; on peut l'envisager comme un hybride où les deux liaisons seraient intermédiaires entre la liaison covalente et la liaison hydrogène... ou bien comme un complexe entre entités ioniques :

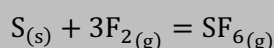


11) Le fusain ou le soufre s'enflamment spontanément dès que le gaz difluor entre en contact avec eux. Ceci illustre le caractère très comburant, c'est-à-dire oxydant, de ce gaz, qui est lié à la forte électronégativité du fluor et à sa tendance à capter un électron pour devenir  $\text{F}^-$ .

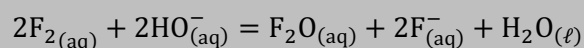
Le produit de la réaction avec le carbone est un **fluorure de carbone**, où F a le n.o.  $-I$  (ion formel  $\text{F}^-$ ) et où le carbone est oxydé à son n.o. maximal  $+IV$  (ion formel  $\text{C}^{4+}$ ). D'où la formule du produit :  $\text{CF}_4$ . L'équation de la réaction de combustion du fusain est donc :



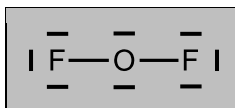
Le produit de la réaction avec le soufre est un **fluorure de soufre**, où F a le n.o.  $-I$  (ion formel  $\text{F}^-$ ) et où le soufre est oxydé à son n.o. maximal  $+VI$  (ion formel  $\text{S}^{6+}$ ). D'où la formule du produit :  $\text{SF}_6$ . L'équation de la réaction de combustion du soufre est donc :



12) Dans la réaction décrite, les réactifs sont  $F_2$  et  $HO^-$ . Le produit est  $F_2O$ , mais il faut nécessairement également une formation d'anions pour équilibrer en charges. Ces anions ne peuvent être que les ions  $F^-$ , stables dans l'eau, d'où l'équation :

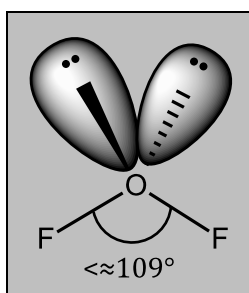


13) Structure de Lewis :



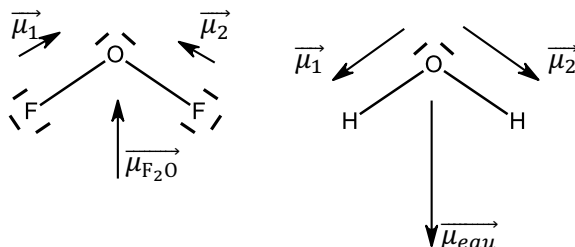
L'atome d'oxygène formant deux liaisons et portant deux doublets non liants, le type VSEPR est  $AX_2E_2$ . La géométrie dérive donc du tétraèdre régulier, donc avec des angles voisins de  $109^\circ$ .

Comme les doublets non liants sont plus répulsifs que les doublets liants, la molécule est coudée, avec l'angle  $F\widehat{O}F$  mesurant un peu moins de  $109^\circ$  :



14) Le fluor est plus électronégatif que l'oxygène et l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène. Les liaisons F-O et H-O sont donc polarisées en inverse ce qui implique que les deux molécules aient des **moments dipolaires de sens opposés** (mais de même direction, celle de la bissectrice de l'angle  $F\widehat{O}F$  ou  $H\widehat{O}H$ ).

De plus, F et O sont situés juste à côté l'un de l'autre dans le tableau périodique, donc la différence d'électronégativité entre eux est plus faible qu'entre O et H. La norme du moment dipolaire de  $F_2O$  est donc plus faible que celle de l'eau.



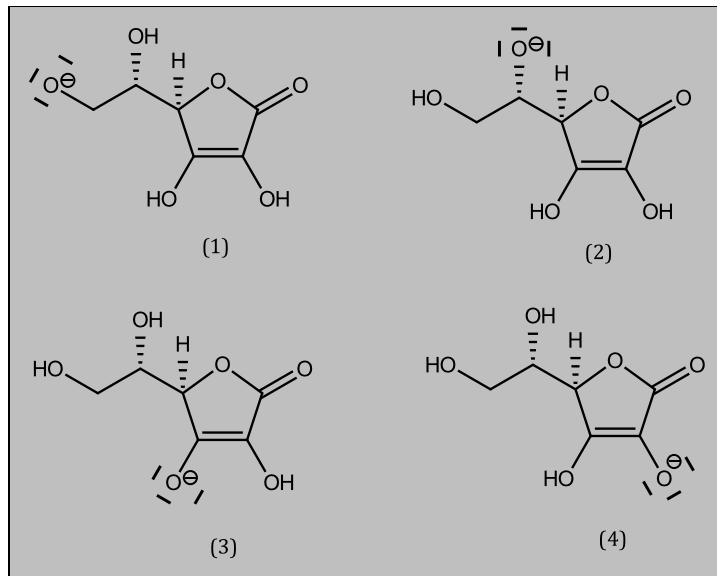
## II) Acidité et basicité de molécules organiques

### Acide ascorbique (vitamine C)

1) Pour un couple  $R-OH/R-O^-$  où R est un groupe aliphatique (non aromatique), on a généralement :

$$15 < pK_a < 19$$

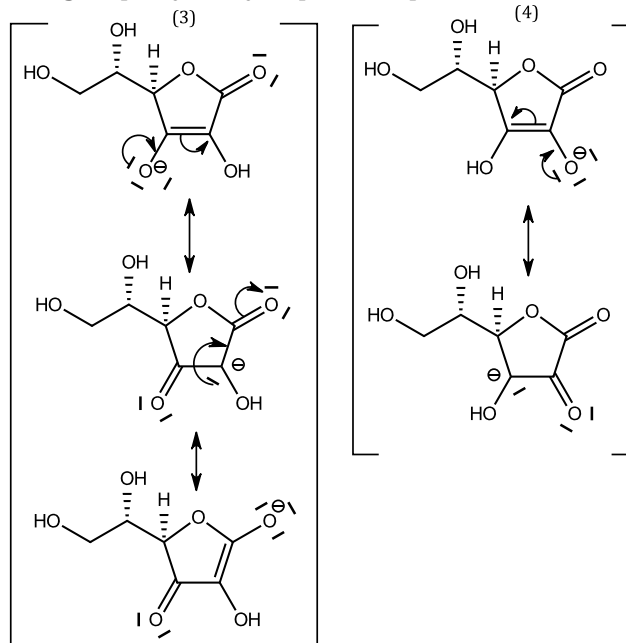
2) Chaque groupe hydroxyle de l'acide ascorbique peut a priori être déprotonné, ce qui conduit à quatre bases conjuguées envisageables :



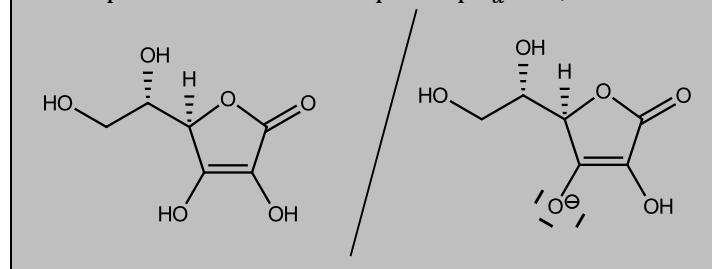
3) Dans (1) et (2), les doublets non liants portés par l'atome d'oxygène de la fonction alcoolate ne sont conjugués avec aucun autre doublet. La charge négative n'est donc pas délocalisable.

(4) admet une autre formule mésomère (voir ci-dessous) mais très peu représentative car la charge négative est portée par un atome de carbone. La charge négative est donc peu délocalisée.

Dans (3) on peut écrire trois formules mésomères, dont deux où la charge négative est portée par un atome d'oxygène. **La charge est donc délocalisée quasi équitablement sur ces deux atomes O.** On peut donc prévoir que cette base est la plus stable, la moins forte, des quatre bases envisagées. C'est donc le proton qui était sur ce groupe hydroxyle qui est le plus acide de l'acide ascorbique.



Le couple de l'acide ascorbique de  $pK_a = 4,2$  est donc :

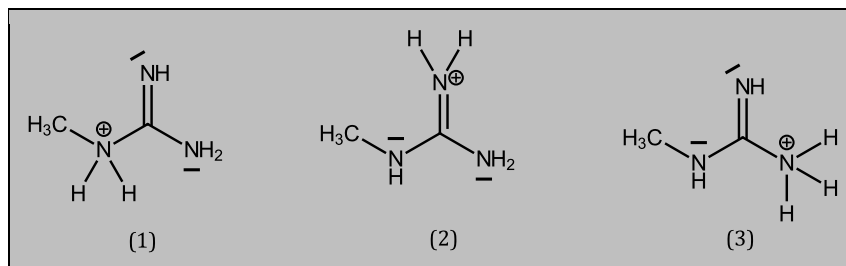


## Basicité d'une molécule azotée

4) Pour un couple  $R-NH_3^+/R-NH_2$ , où R est un groupe aliphatique (non aromatique), on a généralement :

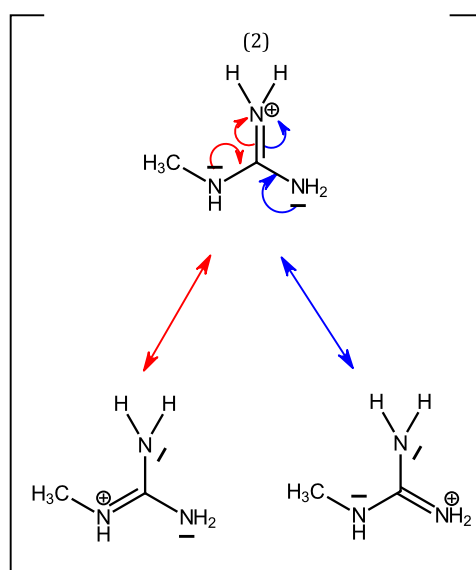
$$9 < pK_a < 11$$

5) Chaque atome d'azote est porteur d'un doublet non liant, qui peut a priori fixer un proton. On en déduit les trois acides conjugués envisageables :

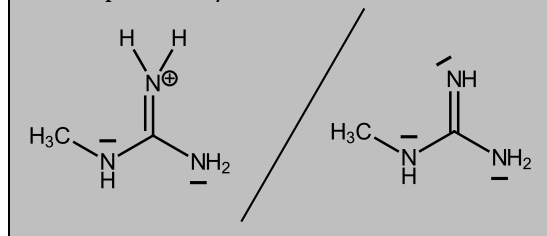


6) Dans (2) la charge positive est délocalisée sur tous les atomes d'azote, comme le montrent les formules mésomères ci-dessous. Il n'est pas possible de délocaliser ainsi la charge dans (1) ni dans (3).

(2) est donc l'acide le plus stable, le moins fort, parmi les trois envisagés et c'est donc l'atome d'azote correspondant qui est le site basique le plus fort de la molécule de l'énoncé.



Le couple acide/base recherché est donc :



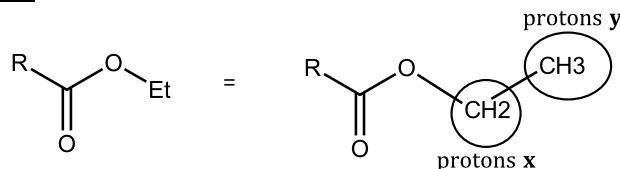
## III) Étude d'un spectre RMN

1) Par définition, le *déplacement chimique*  $\delta$  d'un signal en RMN est l'écart entre la fréquence de résonance  $\nu$  de ce signal et la fréquence de résonance des protons du tétraméthylsilane (TMS,  $(CH_3)_4Si$ )  $\nu_{TMS}$  qui sert de référence, rapporté à la fréquence fondamentale de l'appareil  $\nu_0$  (ici 400 MHz) soit, en ppm :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu_0} \times 10^6$$

Ainsi, un déplacement chimique de  $\delta = 1$  ppm correspond sur cet appareil à un écart de fréquence de  $\frac{\nu_0 \times \delta}{10^6} = 400$  Hz.

## 2) Groupe éthyle « Et » :



On peut prévoir :

- pour les deux protons isochrones **x** : intégration 2H ; déplacement chimique entre 3,5 et 4,4 ppm selon la table (C-CH<sub>2</sub>-O) ; multiplicité **quadruplet** car couplage avec les trois protons isochrones **y**.
- pour les trois protons isochrones **y** : intégration 3H ; déplacement chimique entre 1,1 et 1,5 ppm selon la table (CH<sub>3</sub>-C-O) ; multiplicité **triplet** car couplage avec les deux protons isochrones **x**.

On peut donc attribuer :

- le signal à  $\delta = 1,25$  ppm aux 3 protons **y** ;
- le signal à  $\delta = 4,17$  ppm aux 2 protons **x**.

Le fait que ces protons couplent ensemble est également confirmé par le fait que ces deux signaux possèdent la même constante de couplage  $^3J = 7,1$  Hz.

## Groupe « Boc » :

Ce groupe contient un groupe tertibutyle (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-, donc comporte 9 protons isochrones. On attend donc un signal d'intégration 9H. De plus, ce signal doit être un **singulet** puisqu'il n'y a pas de proton avec lequel ces protons pourraient coupler. Le déplacement chimique devrait se situer entre 1,1 et 1,5 ppm selon la table (CH<sub>3</sub>-C-O).

Ces éléments permettent d'attribuer sans ambiguïté le signal à  $\delta = 1,39$  ppm aux protons du groupe Boc.

## 3) Protons éthyléniques :

D'après la table, les déplacements chimiques des protons éthyléniques sont tous au-delà de 4,5 ppm (entre 4,5 et 6,3 ppm pour C=CH<sub>2</sub> et entre 4,5 et 8,0 ppm pour -CH=CH-). On s'intéresse donc aux signaux situés dans la dernière partie du tableau, entre 4,47 et 6,23 ppm.

### Protons Ha et Ha' :

Ces deux protons couplent uniquement l'un avec l'autre. On recherche donc deux **doublets** de même constante de couplage.

Par ailleurs, les informations fournies indiquent que la constante de couplage  $^2J$  entre protons éthyléniques situés sur le même atome de carbone est comprise entre 0 et 3 Hz.

Ces renseignements permettent d'attribuer les signaux  $\delta = 5,74$  ppm (H<sub>6</sub>) et  $\delta = 6,23$  ppm (H<sub>6'</sub>) aux protons Ha et Ha', couplant avec la constante de couplage  $^2J = 1,5$  Hz.

*Note* : il n'est pas possible de préciser lequel de Ha ou Ha' donne le signal H<sub>6</sub> ou H<sub>6'</sub>.

### Protons Hf, g et g' :

Hg couple avec Hg' et Hf : on attend donc un doublet de doublet ;

Hg' couple avec Hg et Hf : on attend donc un doublet de doublet ;

Hf couple avec Hg, Hg' et He : on attend donc un doublet de doublet de doublet.

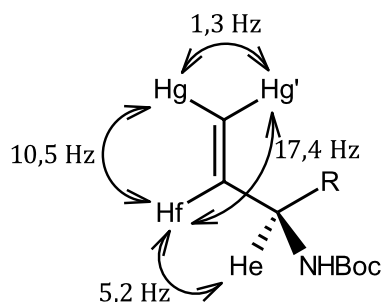
Par ailleurs, on constate :

- que les constantes de couplage  $^3J$  *trans* sont plus élevées que les *cis* dans les alcènes (12-18 Hz contre 6-12 Hz),

- qu'entre protons voisins séparés d'une liaison simple, elles sont comprises entre 0 et 15 Hz

- qu'entre protons éthyléniques sur le même atome C,  $^2J$  est comprise entre 0 et 3 Hz.

On peut alors attribuer toutes les constantes de couplage trouvées dans le tableau 1, ce qui est fait sur le schéma suivant :



L'attribution des signaux est alors sans ambiguïté :

- le signal à  $\delta = 5,16$  ppm ( $H_5$ ) : proton Hg ;
- le signal à  $\delta = 5,22$  ppm ( $H_5'$ ) : proton Hg' ;
- le signal à  $\delta = 5,85$  ppm ( $H_7$ ) : proton Hf.

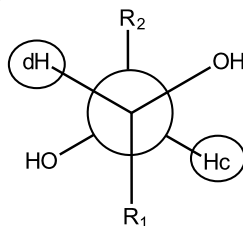
#### 4) Proton Hd :

On attribue le signal à  $\delta = 3,35$  ppm ( $H_2$ ) à ce proton.

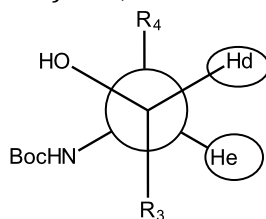
En effet, il couple avec le proton He et avec le proton Hc avec des constantes de couplage différentes puisque ces deux protons ne sont pas isochrones. D'où le fait que ce signal soit un **doublet de doublet**.

Les valeurs de constantes de couplage s'attribuent en représentant la molécule selon une perspective de Newman, afin de savoir s'il s'agit d'un couplage *gauche* (2-5 Hz) ou bien d'un couplage *anti* (7-15 Hz).

Couplage avec Hc : **couplage anti**, d'où  $^3J = 8,8$  Hz observé



Couplage avec He : **couplage gauche**, d'où  $^3J = 2,0$  Hz observé



#### Protons Hb et Hb' :

On attribue les signaux à  $\delta = 2,45$  ppm ( $H_1$ ) et à  $\delta = 2,74$  ppm ( $H_1'$ ) à Hb et Hb' respectivement.

Comme ces protons ne sont pas isochrones, ils couplent entre eux. Ils couplent également chacun avec le proton Hc. C'est pourquoi chacun de ces signaux est un **doublet de doublet**.

La constante de couplage entre Hb et Hb' est une constante  $^2J$  comprise entre 0 et 30 Hz.

Quant aux constantes de couplages entre Hb et Hc d'une part, entre Hb' et Hc d'autre part, tout dépend de la position *gauche* (2-5 Hz) ou *anti* (7-15 Hz).

On visualise ces couplages sur la perspective de Newman suivante :

