

Devoir surveillé de chimie n°5

Classe de PCSI 7 option PC

Durée de l'épreuve : 1 heure

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision).

I) L'ion dichromate

Dans les stations-service ou en pharmacie, on peut acheter des alcootests jetables. Ils sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool, par réduction des ions dichromate en ions Cr^{3+} . L'automobiliste souffle dans le ballon et fait passer l'air à travers le tube. Si la coloration verte dépasse le trait témoin sur le tube, le seuil d'alcoolémie autorisé est dépassé.

On souhaite écrire l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ selon la méthode de Lewis.

On commence pour cela par quelques questions concernant l'élément chrome.

- 1) Proposer une configuration électronique pour le chrome, dont le numéro atomique est $Z = 24$, en appliquant strictement la règle de Klechkowski (*on ne demande pas d'énoncer cette règle*).
- 2) En réalité, la configuration électronique du chrome comporte 6 électrons célibataires. Écrire cette configuration électronique, sachant qu'on l'obtient à partir de la précédente par déplacement d'un unique électron d'une OA à une autre de la configuration, d'énergie immédiatement voisine.
- 3) Localiser le chrome dans la classification périodique (numéro de ligne, numéro de colonne).
- 4) Combien le chrome possède-t-il d'électrons de valence ?

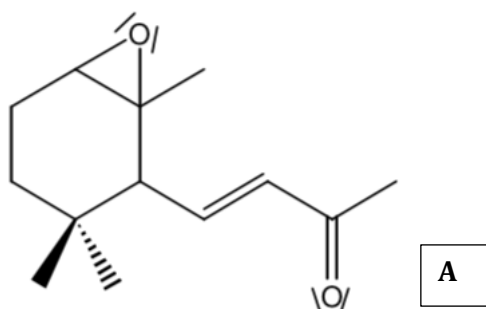
Dans l'ion $Cr_2O_7^{2-}$, les deux atomes de chrome ont le même environnement spatial et sont de plus reliés par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène. On a donc l'enchaînement $Cr - O - Cr$ au centre de l'ion.

De plus, on mentionne que dans cet ion, on ne mesure que deux longueurs de liaison différentes : 163 pm et 179 pm.

- 5) D'après ces informations, écrire l'ion dichromate selon Lewis ; attribuer les longueurs de liaison.
- 6) L'angle $\widehat{CrO}Cr$ mesure 126° . Commenter cette valeur.

II) Analyse d'un intermédiaire de synthèse

Lors de la synthèse d'un médicament, on forme l'espèce moléculaire **A** suivante :



Le **spectre IR** de ce composé **A** présente les bandes remarquables suivantes :

- bande large vers 2960 cm^{-1} ;
- bande fine vers 1680 cm^{-1} ;
- bande fine vers 1630 cm^{-1} ;
- bande vers 1220 cm^{-1} .

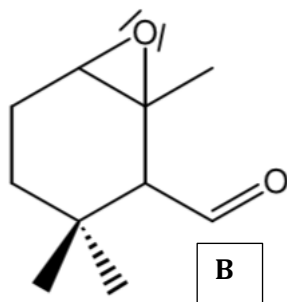
Le **spectre RMN ¹H** de **A** présente, **entre autres**, les signaux suivants :

Déplacement chimique en ppm du signal	Intensité relative du signal	Multiplicité des raies
2,1	1	doublet ($J = 10\text{ Hz}$)
2,2	3	singulet
3,6	1	triplet
6,0	1	doublet ($J = 16\text{ Hz}$)
6,7	1	Voir question 6)

- 1) Combien la molécule **A** possède-t-elle d'atomes de carbone ?
- 2) Quelles fonctions chimiques reconnaît-on dans **A** ? Combien **A** possède-t-elle de liaisons pi ? de cycles ? Quel est son degré d'insaturation ?
- 3) En déduire, sans les compter un par un, le nombre d'atomes d'hydrogène que **A** contient, puis donner la formule brute de **A**.
- 4) Attribuer les bandes observées sur le spectre IR de **A**. Pourquoi qualifie-t-on la liaison C=O de « conjuguée » ? Quelle influence cela a-t-il sur le nombre d'onde de la bande IR ?
- 5) Attribuer les différents signaux du spectre RMN qui figurent dans le tableau ci-dessus. Justifier la multiplicité des quatre premiers signaux.
- 6) Quelle est l'allure du signal observé à 6,7 ppm ? Faire un schéma, en indiquant les intensités relatives des pics, et la distance entre eux en Hz, en expliquant soigneusement.
- 7) Selon que le spectre RMN a été mesuré sur un appareil de fréquence de fonctionnement 50 MHz ou bien 200 MHz, que deviennent les distances entre les pics du signal précédent si on les exprime maintenant en ppm ?

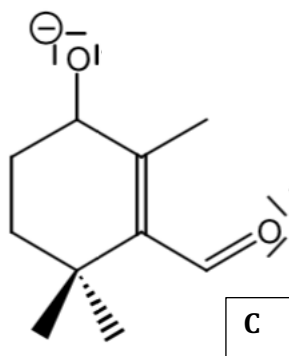
Quel est l'intérêt d'utiliser un appareil de fréquence 200 MHz plutôt que 50 MHz ?

Dans la suite de la synthèse, la molécule **A** est transformée en **B** :



B possède un atome d'hydrogène avec une acidité particulière. Ainsi, lorsqu'on la traite par une base, **B** se transforme en sa base conjuguée, que l'on notera **B'**.

- 8) Quel est l'atome d'hydrogène de **B** particulièrement acide ? Écrire la structure de **B'** pour justifier.
- 9) L'espèce **B'** se transforme spontanément en l'espèce **C** suivante. Expliquer le passage de **B'** à **C** avec des flèches courbes montrant le déplacement des doublets. Pourquoi, selon vous, la transformation de **B'** en **C** se fait-elle aussi facilement ?



Données spectroscopiques :

RMN ¹H : gamme de déplacements chimiques

	CH ₃ -C	-CH ₂ -C-	-CH ₂ -CO-	R-OH-	-CH ₂ OR	-HC=C
δ ppm	0,6-1,1	1,2-1,9	2,1-2,5	0,6-6,0	3,5-4,5	4,5-6,8

Infra-Rouge : nombres d'onde σ de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	OH	CH	C=C	C=O non conjuguée	C=O conjuguée	C-O éther-oxycyclique
σ (cm ⁻¹)	3200-3600	2910-2970	1630-1670	1720-1750	1670-1700	1200-1250