

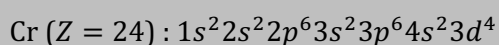
PCSI 2018/2019

option PC

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

I) L'ion dichromate

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



2) Les OA pleines n'ont que des électrons appariés. Dans la configuration électronique précédente, les électrons célibataires ne peuvent donc se trouver que dans les OA $3d$. Selon la règle de Hund, appliquée à la configuration précédente, **il y aurait donc 4 électrons célibataires** dans l'état le plus stable (les électrons se répartissant à spins parallèles dans les 5 OA $3d$).

Ceci est contredit par l'expérience, qui montre que le chrome a en fait 6 électrons célibataires dans son état fondamental. Or l'ordre énergétique croissant des OA étant : $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s$, en faisant passer un électron de l'OA de valence $4s$ à une OA de valence $3d$, on obtient 5 électrons dans $3d$, tous célibataires selon la règle de Hund, et un électron célibataire dans $4s$, ce qui correspond bien à un total de 6 électrons célibataires.



3) Pour localiser le chrome dans le tableau périodique, on utilise la configuration électronique écrite à la question 1, car **le tableau périodique est construit selon la règle de Klechkowski appliquée strictement**.

Le nombre quantique principal le plus élevé est $n_{max} = 4$: le chrome est donc dans la période n°4.

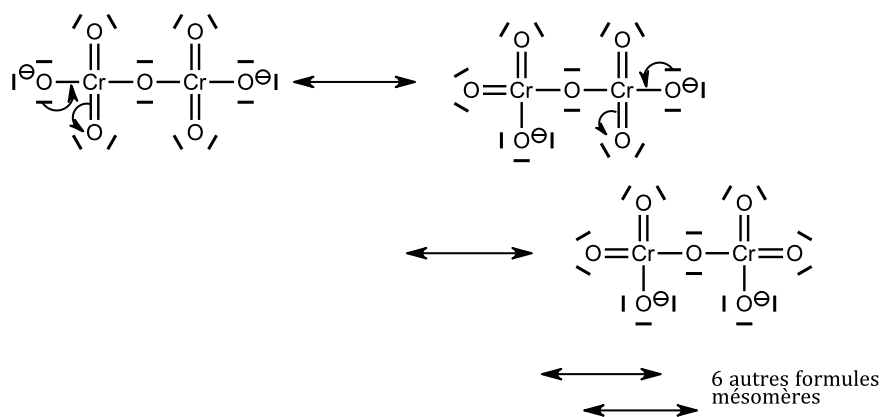
La configuration électronique se termine par $3d^4$ selon la règle de Klechkowski : le chrome est donc dans la 4^{ème} colonne du bloc d , soit la colonne n°6 de la classification, car le bloc d est précédé des deux colonnes du bloc s .

Le chrome est situé : (période 4 ; colonne 6)

4) Les OA de valence sont $4s$ (OA de $n_{max} = 4$) et $3d$ (OA de n inférieur mais incomplètes) :

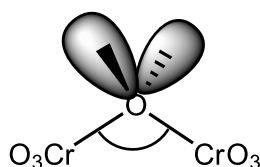
Le chrome a donc 6 électrons de valence.

5) Structure de Lewis : il est nécessaire d'écrire plusieurs formules mésomères pour montrer que les **six liaisons Cr-O terminales sont équivalentes** donc de même longueur. On en a représenté trois ci-dessous ; il y en a neuf au total :



Les deux liaisons Cr-O centrales sont de vraies liaisons simples. Elles sont donc plus longues (179 pm) que les six liaisons Cr-O terminales qui sont des liaisons hybrides entre liaison simple et liaison double (163 pm).

6) Le type VSEPR est AX_2E_2 . La géométrie dérive donc du tétraèdre régulier. On prévoit donc une géométrie **coudée**, avec un angle de mesure voisine de 109° .



tétraèdre régulier : 109° ; mesure expérimentale : 126°

En principe, les doublets non liants sont plus répulsifs que les doublets liants, l'angle $\widehat{CrO}Cr$ devrait donc mesurer légèrement moins de 109° . Un angle de 126° paraît donc a priori surprenant. On peut l'expliquer par l'éventuelle répulsion stérique entre les groupes CrO_3^- et/ou par leur répulsion électrostatique, due au fait qu'ils sont tous les deux chargés négativement. Ces répulsions l'emportent visiblement sur la répulsion qu'exercent les doublets non liants entre eux.

II) Analyse d'un intermédiaire de synthèse

1) Par lecture de la représentation topologique, on trouve :

A comporte 13 atomes de carbone.

2) On repère trois fonctions dans la molécule **A** :

- une fonction éther-oxyde cyclique (appelée « époxyde ») ;
- un groupe alcène ;
- une fonction cétone.

Notons que les fonctions alcène et cétone sont conjuguées (voir question 4).

La structure de **A** montre la présence de **2 liaisons pi** et **2 cycles**. Le degré d'insaturation de **A** est donc : $2 + 2 = 4$.

A a un degré d'insaturation de $DI = 4$.

3) Une molécule saturée avec 13 atomes de carbone comporterait : $2 \times 13 + 2 = 28$ atomes d'hydrogène.

Chaque degré d'insaturation retire deux atomes H par rapport à ce nombre : il faut donc en retirer $2 \times 4 = 8$... et A comporte donc : $28 - 8 = 20$ atomes d'hydrogène.

Formule brute de A : $C_{13}H_{20}O_2$

4) On se rapporte à la table fournie pour attribuer les bandes.

Il s'agit de bandes de vibration d'élongation :

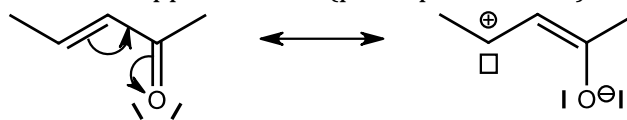
- liaisons C-H (entre 2910 et 2970 cm^{-1}) : la **bande large à 2960 cm^{-1}** est donc à attribuer à toutes les liaisons C-H de la molécule, vibrant à des fréquences très proches les unes des autres et se chevauchant donc en une bande large.

- liaisons C=O conjuguées (entre 1670 et 1700 cm^{-1}) : la **bande fine à 1680 cm^{-1}** correspond donc à la liaison C=O de A, effectivement conjuguée avec la fonction alcène (voir ci-après).

- liaisons C=C (entre 1630 et 1670 cm^{-1}) : la **bande à 1630 cm^{-1}** correspond donc à la liaison C=C de A. Comme elle est conjuguée avec la fonction cétone, la fréquence est dans la partie inférieure de l'intervalle.

- liaisons C-O d'éther cyclique (entre 1200 et 1250 cm^{-1}) : la **bande vers 1220 cm^{-1}** correspond donc à ces liaisons.

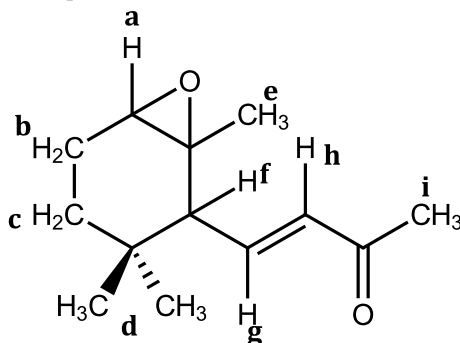
Les liaisons de pi de C=C et C=O sont conjuguées car séparées par une seule liaison simple. On peut donc écrire une formule mésomère supplémentaire (peu représentative) :



Ceci montre que les liaisons doubles ont un léger caractère de liaison simple, d'où leur affaiblissement. Si on les modélise comme des ressorts, cela correspond à leur attribuer une constante de raideur k

plus faible. Leur fréquence propre de vibration $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ est donc diminuée, de même que leur nombre d'onde en IR : $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$.

5) On attribue à chaque groupe de protons isochrones une lettre ci-dessous :



Il y a quatre signaux d'intensité relative 1 non isochrones. Il s'agit donc nécessairement des protons isolés a, f, g, h.

Protons vinyliques (de 4,5 à 6,8 ppm selon la table) : protons g et h.

Il s'agit donc des signaux à 6,0 et 6,7 ppm, que l'on attribue grâce à la nature du signal :

- le **proton g** couple avec h et f, il ne peut donc pas donner un doublet : **signal à 6,7 ppm** (voir sa structure de couplage dans la question suivante).

- le **proton h** couple avec g : c'est donc lui qui donne le doublet du **signal à 6,0 ppm**.

Les protons a et f se distinguent par leur déplacement chimique et la multiplicité du signal :

- le **proton a** est proche d'un atome d'oxygène (-CH₂OR de 3,5 à 4,5 ppm selon la table) et couple avec les deux protons b isochrones, il donne donc un triplet : **signal à 3,6 ppm**.

- le **proton f** ne peut alors qu'être le **signal à 2,1 ppm**. Il donne un doublet par couplage avec g. Le déplacement chimique de la table correspondant le mieux est -CH₂-C- entre 1,2 et 1,9 ppm, mais il y a un léger déblindage supplémentaire, dû à la proximité de la liaison double.

Reste à attribuer le signal d'intégration 3 correspondant à l'un des groupes méthyle e ou i. Tous deux donnent un singulet, car il n'y a de proton sur leur C adjacent.

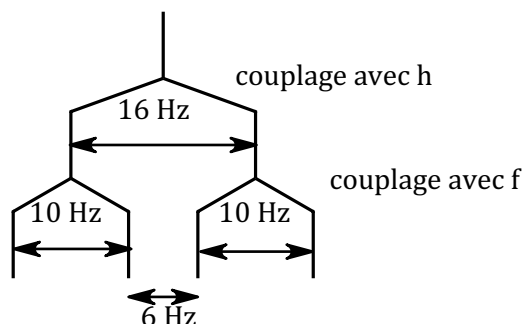
Grâce à la table, on voit que les protons à côté d'un groupe carbonyle sortent entre 2,1 et 2,5 ppm. Cela

semble donc correspondre à la valeur 2,2 ppm de la table.

Les **protons i** devraient donc correspondre au **signal à 2,2 ppm** (mais cela pourrait aussi être les protons e).

6) Le proton g couple avec le proton h avec une constante de couplage $J = 16$ Hz et avec le proton f avec une constante de couplage $J = 10$ Hz (ce qu'on lit dans le tableau pour les protons correspondants).

Le signal est donc un **doublet de doublet**, c'est-à-dire quatre pics d'intensité sensiblement égale, **séparés de 10, 6 et 10 Hz**, comme on le voit sur le schéma de couplage suivant :



7) Les constantes de couplage, exprimées en Hz, sont indépendantes de l'appareil.

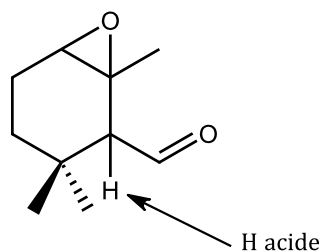
Si on exprime en ppm l'élargissement total du signal précédent (26 Hz), on trouve donc :

$$\text{- pour l'appareil à 50 MHz : } \Delta = \frac{26 \text{ Hz}}{50 \text{ MHz}} \times 10^6 \approx 0,5 \text{ ppm}$$

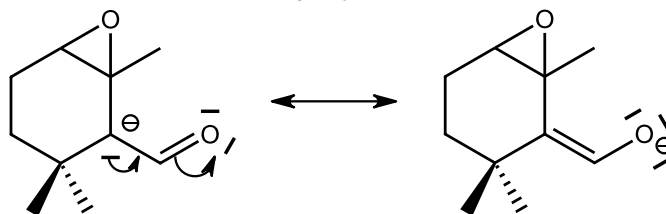
$$\text{- pour l'appareil à 200 MHz : } \Delta' = \frac{26 \text{ Hz}}{200 \text{ MHz}} \times 10^6 \approx 0,13 \text{ ppm}$$

Exprimé en ppm, le signal est 4 fois moins élargi pour l'appareil à 200 MHz. L'avantage est que, dans le cas de signaux de déplacements chimiques proches (par exemple ici les signaux à 2,1 et 2,2 ppm), ces signaux risquent moins de se chevaucher. Des signaux qui se chevauchent rendent l'interprétation du spectre beaucoup plus difficile.

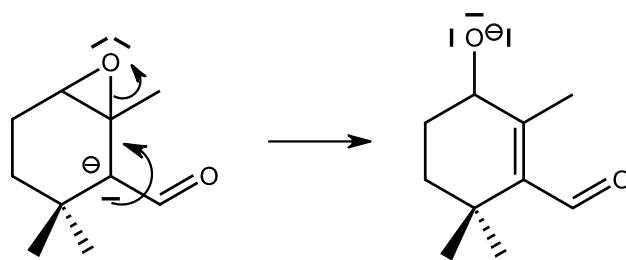
8) L'hydrogène de B particulièrement acide est celui dessiné ci-dessous :



En effet, lorsqu'on écrit la base conjuguée B', on s'aperçoit qu'elle est **stabilisée par mésomérie**, c'est-à-dire que la charge négative est **délocalisée sur deux atomes** (l'atome de carbone ayant perdu le proton et l'atome d'oxygène de la fonction aldéhyde) :



9) Le déplacement des doublets conduisant à l'ouverture du cycle est le suivant :



Pour interpréter la facilité de cette transformation, on peut évoquer le fait qu'elle provoque l'ouverture d'un cycle à trois atomes qui est un cycle très tendu. On peut également signaler qu'il se forme une liaison double conjuguée avec la liaison C=O.