

Chapitre STR 01

Structure d'une entité chimique

Enoncés

Entraînement 1

Compléter le tableau suivant, sans disposer de classification périodique! "Config. élec. EF" est la configuration électronique à l'état fondamental, "Conf. val." la partie de la configuration électronique précédente qui concerne les électrons de valence, Z est le numéro atomique.

Config. élec. EF	Num. ligne	Num. col.	Conf. val.	Élément	Z
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	4	8	$4s^2 3d^6$	Fe	26
				C	
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$				Ca	
				Ni	28
	3	2			
	2		$2s^2 2p^6$		
			$4s^2 3d^2$	Ti	
$1s^2 2s^2 2p^4$					
				Al	
					16
			$3s^2 3p^3$		

Entraînement 2

Qui suis-je? (à faire sans classification périodique :-))

1. Je suis l'élément au-dessus du gallium, dont la configuration termine en $4p^1$.
2. Mon numéro atomique est égal au numéro de la colonne à laquelle j'appartiens, et mon numéro atomique est la carré d'un nombre entier, différent de 1.
3. Je suis l'atome le plus électronégatif, la colonne 18 (gaz rares) étant exclue.
4. Je suis l'intrus dans ma colonne, du point de vue de la configuration électronique de valence.
5. Je suis l'élément entre l'aluminium et le phosphore.

Entraînement 3

Représenter un schéma de Lewis pour chacune des entités suivantes : HBr (Br est en-dessous de Cl dans la CPE), CH_4 , BeH_2 , H_3CMgCl , BF_3 , SF_6 , H_3CNH_2 , F_2 , NO, CO.

Entraînement 4

Représenter toutes les formes mésomères et commenter leurs poids relatifs, pour les entités suivantes : ion phosphate PO_4^{3-} , ion éthanoate H_3CCO_2^- , urée H_2NCONH_2 (l'atome de carbone est relié à chaque atome d'azote, et à l'atome d'oxygène, et porte une liaison double), azoture N_3^- , ozone O_3 (pas de cycle).

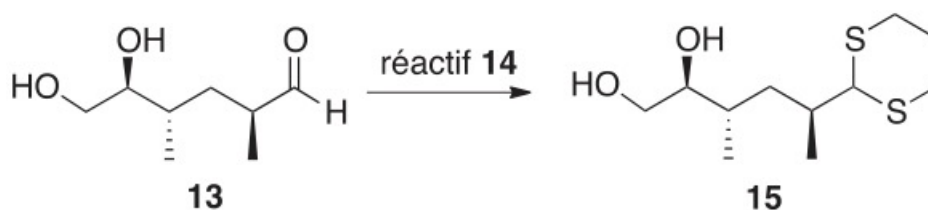
Entraînement 5

Représenter les entités suivantes, si possible en formule topologique, hybridée si nécessaire avec la représentation de Cram. Préciser pour chaque atome son type VSEPR. Si un nom peut correspondre à plusieurs entités par manque de précision, dans ce cas l'indiquer, et les représenter toutes.

- 2,2-diméthylbutane,
- butan-1-ol,
- butan-2-ol,
- propan-1-ol,
- propan-2-ol,
- pentan-2-one,
- pentanal,
- 3-méthylpentan-1-ol,
- sulfure d'hydrogène H_2S ,
- dioxyde de soufre SO_2 ,
- dioxyde de sélénium SeO_2 ($Z(\text{Se}) = 34$),
- trioxyde de soufre SO_3 ,
- DMSO (solvant organique) H_3CSOCH_3 (l'atome de soufre est central, relié à l'atome d'oxygène et aux atomes de carbone),
- ion permanganate MnO_4^- ($Z(\text{Mn}) = 25$).

Entraînement 6 *Extrait de e3a-Polytech PC 2019*

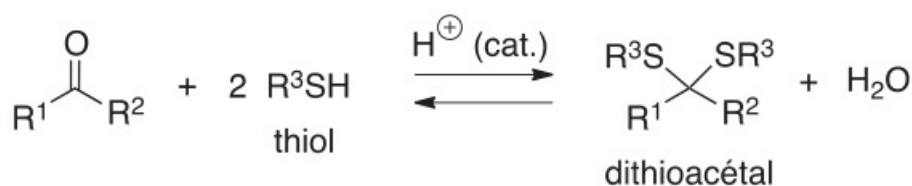
1. Donner une représentation de Lewis et la géométrie selon la théorie VSEPR de l'ion sulfate SO_4^{2-} .
2. Dans la littérature on trouve que la longueur des liaisons SO dans l'ion SO_4^{2-} est 149 pm. Interpréter ce résultat, sachant que la longueur de la liaison double S=O vaut 143 pm et celle de la liaison simple S-O vaut 158 pm.

Entraînement 7 *Extrait de CCINP PC 2019*

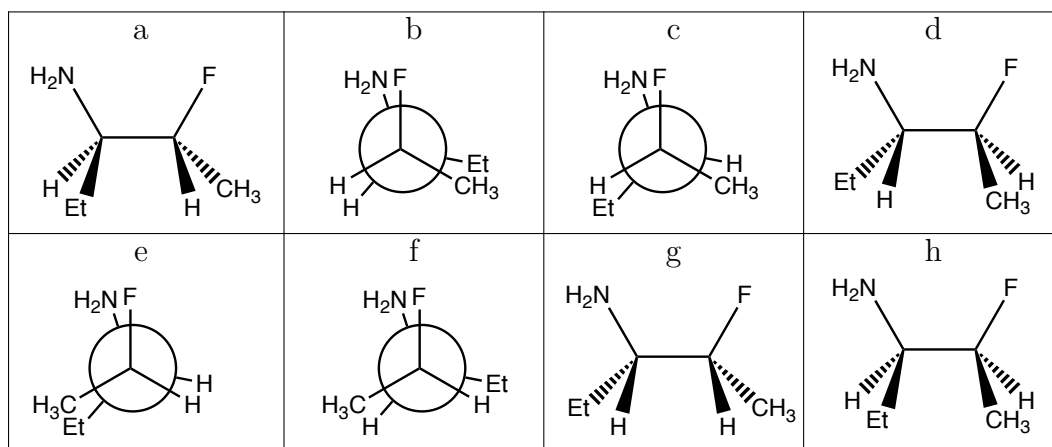
1. Indiquer la géométrie qui peut être déduite de la méthode VSEPR autour de chacun des atomes de soufre ($Z = 16$) du 1,3-dithiane **15**.
2. Commenter la valeur mesurée expérimentalement de 99° pour l'angle valenciel C-S-C dans le 1,3-dithiane.
3. À l'aide du document suivant, proposer un réactif **14** et des conditions opératoires pour obtenir le 1,3-dithiane **15**.


Document

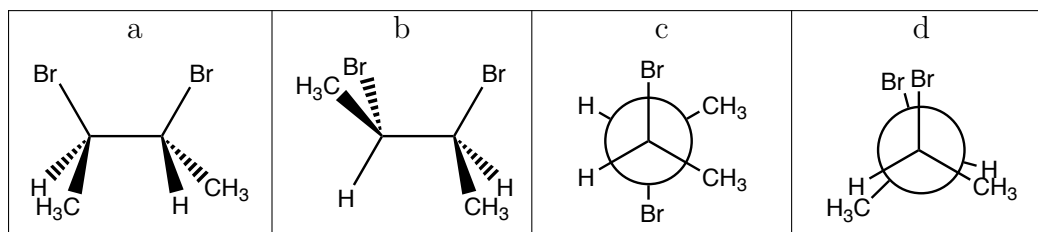
Les dithioacétals sont obtenus par réaction d'un aldéhyde ou d'une cétone avec un thiol, en présence d'une quantité catalytique d'acide, en éliminant l'eau du milieu afin de déplacer l'équilibre de la réaction.


Entraînement 8

Rechercher les molécules identiques parmi les représentations suivantes.


Entraînement 9

Trouver l'intrus.


Entraînement 10

Anciennement utilisé comme additif dans l'essence au plomb et comme pesticide, le 1,2-dibromoéthane reste utilisé dans la fumigation contre les nuisibles, malgré sa toxicité avérée.

1. Représenter le 1,2-dibromoéthane en représentation topologique puis en représentation de Newman suivant la liaison C-C.

2. Représenter (et justifier) l'allure de la courbe d'énergie potentielle du 1,2-dibromoéthane en fonction de l'angle dièdre de torsion ω défini entre les deux liaisons C–Br dans la représentation de Newman.
3. Sous la courbe précédente, représenter en projection de Newman les conformations particulières de cette molécule en précisant leur nom.

Entraînement 11

Commenter la polarité de ses différentes molécules : dichlorométhane CH_2Cl_2 , heptane, acétate d'éthyle $\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{CH}_3$, méthanol, toluène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (contient un cycle à 6 atomes de carbone).

Entraînement 12

PF_3 possède un moment dipolaire égal à 1,03 D alors que BF_3 est apolaire. Expliquer.

Corrections

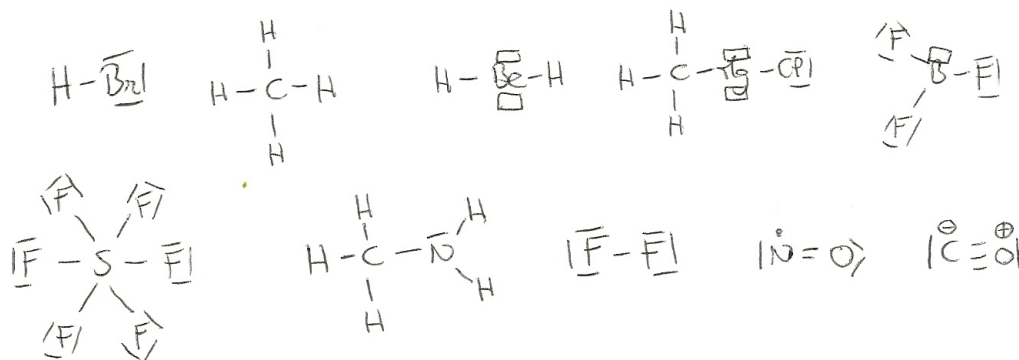
Entraînement 1

Config. élec. EF	Num. ligne	Num. col.	Conf. val.	Elément	Z
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	4	8	$4s^2 3d^6$	Fe	26
$1s^2 2s^2 2p^2$	2	14	$2s^2 2p^2$	C	6
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	4	2	$4s^2$	Ca	20
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$	4	10	$4s^2 3d^8$	Ni	28
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	3	2	$3s^2$	Mg	12
$1s^2 2s^2 2p^6$	2	18	$2s^2 2p^6$	Ne	10
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$	4	4	$4s^2 3d^2$	Ti	22
$1s^2 2s^2 2p^4$	2	16	$2s^2 2p^4$	O	8
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	3	13	$3s^2 3p^1$	Al	13
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	3	16	$3s^2 3p^4$	S	16
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	3	15	$3s^2 3p^3$	P	15

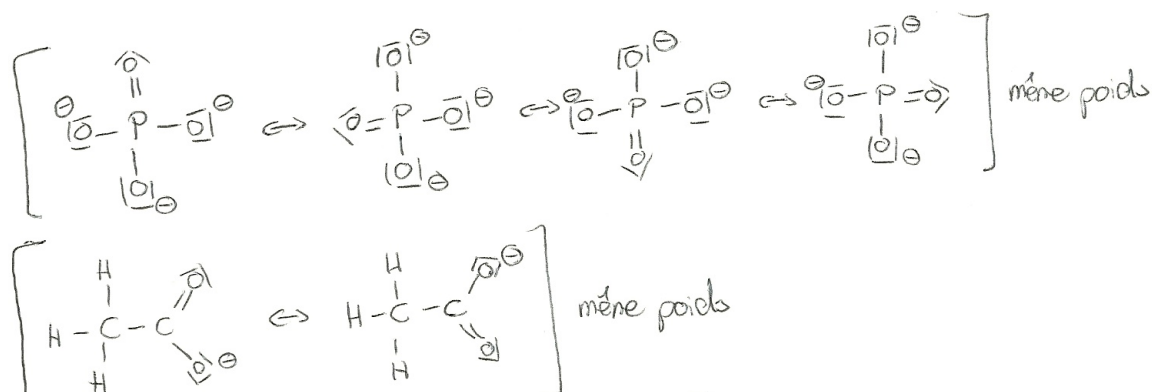
Entraînement 2

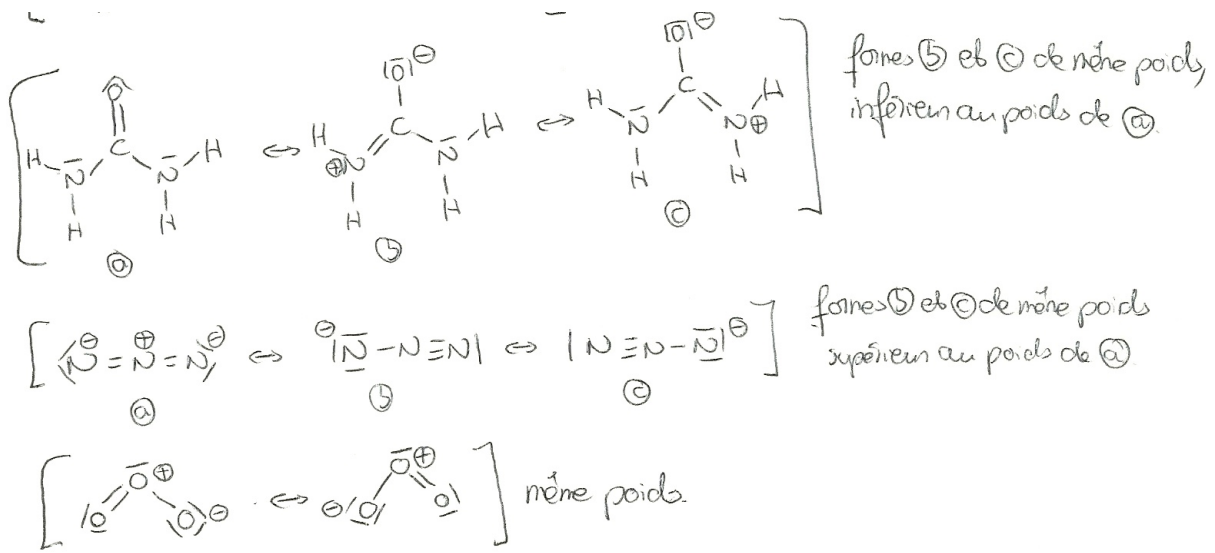
1. Aluminium Al (en $3p^1$).
2. Soufre S ($Z = 16$)
3. Fluor F
4. Helium He (en s^2 alors que les autres sont en p^6)
5. Silicium Si

Entraînement 3





Entraînement 4








Entraînement 5

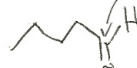
2,2-diméthylbutane  chaque atome de carbone est de type AX₄E₀ (géom. tétraédrique)

butan-1-ol  C: AX₄E₀ O: AX₂E₂ (géom. courbée)

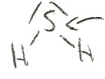
butan-2-ol  Idem

propan-1-ol  Idem propan-2-ol 

pentan-2-one  C: AX₃E₀ trigonale plane autres C: AX₄E₀

pentanal 

3-méthylpentan-1-ol   deux entités différentes
Rq: "CH₃" peut être omis

sulfure d'hydrogène  AX₂E₂: courbée

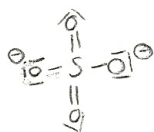
dioxyde de soufre  AX₂E₁: courbée

dioxyde de sélénium  Z(Se) = 34 = Z(S) + 18.

trioxyde de soufre  AX₃E₀: trigonale plane ion permanganate  AX₃E₁ pyramidale
AX₄E₀ tétraédrique

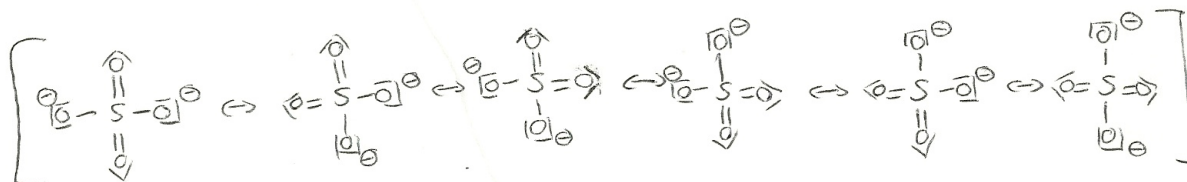
Entraînement 6

1. Schéma de Lewis :



Atome de soufre de type AX_4E_0 donc de géométrie tétraédrique

2. Mésonérie :



Les quatre formes précédentes ont le même poids, toutes les liaisons soufre-oxygène ont donc la même longueur, intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double.

Entraînement 7

- Chaque atome de soufre est de type VSEPR AX_2E_2 (2 doublets non liants) donc de géométrie coudée.
- L'angle est inférieur à $109,5^\circ$, angle de référence provenant d'un tétraèdre régulier, car les doublets non liants ont un pouvoir de répulsion plus important que les doublets liants.

Remarque

L'existence d'un cycle peut également contraindre les angles entre liaisons.

- Le réactif **14** est le propane-1,3-dithiol $HS(CH_2)_3SH$. La réaction est effectuée avec une catalyse acide, en éliminant l'eau du milieu réactionnel.

Entraînement 8

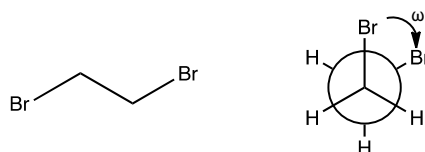
a et c, b et g, d et f, e et h.

Entraînement 9

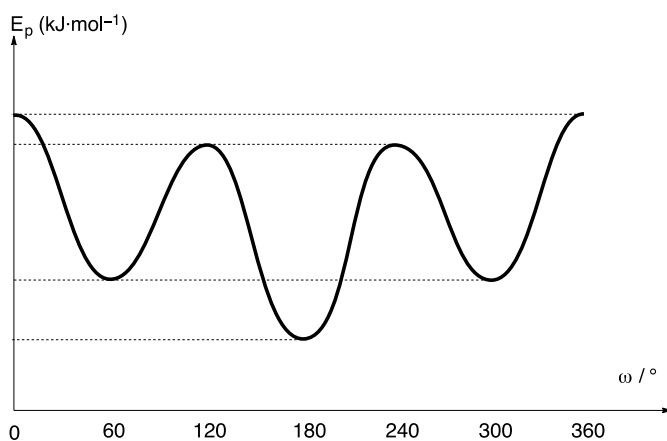
b : a, c et d sont des conformations d'une même molécule.

Entraînement 10

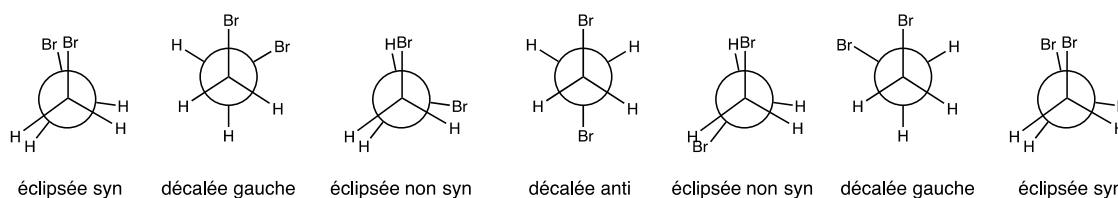
- 1.



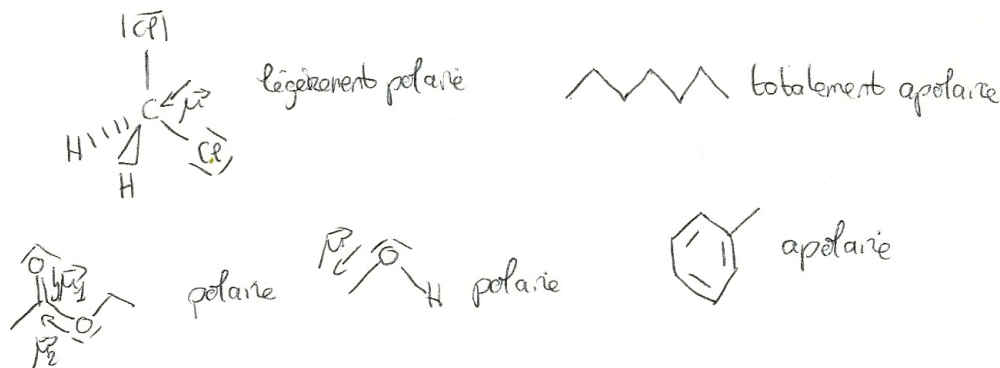
- Les conformations éclipsées possèdent une énergie maximale, la syn ayant de plus une gêne stérique supplémentaire. La décalée anti est celle qui minimise la répulsion entre atomes de brome et est donc le minimum global.



3. Représentations par pas de 60° à partir de 0°



Entraînement 11



Entraînement 12

PF₃ est de géométrie pyramidale alors que BF₃ est trigonale plane. Les moments dipolaires des liaisons se compensent dans BF₃, ce qui la rend apolaire.