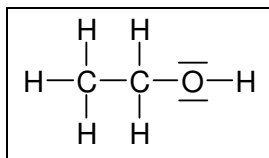


# Corrigé problème 4

## ALCOOLS...

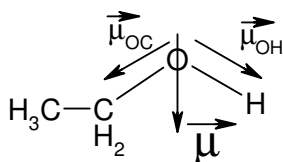
### L'éthanol

1) Formule de Lewis de l'éthanol :



2) L'oxygène étant d'électronégativité assez nettement supérieure à celle du carbone et de l'hydrogène qui, eux, sont d'électronégativités voisines, seules les liaisons O – C et O – H sont nettement polarisées dans cette molécule (on néglige les moments dipolaires des liaisons C – H). Le moment dipolaire  $\vec{\mu}$  de l'éthanol est donc sensiblement la somme vectorielle des moments dipolaires de ces deux liaisons :  $\vec{\mu} \approx \vec{\mu}_{\text{OC}} + \vec{\mu}_{\text{OH}}$ .

Il faut donc déterminer la géométrie autour de l'atome d'oxygène par la méthode VSEPR. Le type VSEPR est  $\text{AX}_2\text{E}_2$  : on prévoit donc une géométrie coudée, avec un angle  $\widehat{\text{COH}}$  voisin de  $109^\circ$  (légèrement inférieur).



On trouve donc un moment dipolaire résultant assez élevé, comparable à celui de l'eau (eau : 1,8 D ; éthanol : 1,7 D), à peu près bissecteur de l'angle  $\widehat{\text{COH}}$  :

L'éthanol est une molécule polaire.

3) L'éthanol et le méthoxyméthane ont la même formule brute  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  et un enchaînement des atomes différents, ce sont donc des isomères de structure (ou de constitution) ; de plus, la fonction chimique est différente (alcool et éther-oxyde) :

Ce sont des isomères de structure, plus précisément des isomères de fonction.

4) Le propane est une molécule très peu polaire (moment dipolaire seulement 0,08 D) car elle ne comporte que des liaisons C – C et C – H.

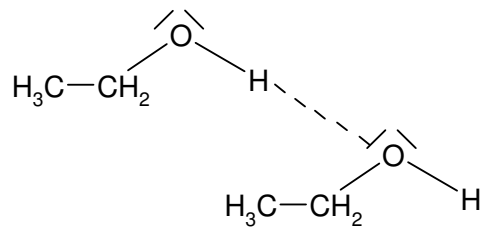
Ainsi, entre les molécules de propane n'interviennent quasiment que des **forces de van der Waals de type London** (moment dipolaire instantané – moment dipolaire induit).

Les forces de London sont similaires dans le cas du propane, du méthoxyméthane et de l'éthanol, car toutes ces molécules ont à peu près la même taille et donc la même polarisabilité. En revanche, méthoxyméthane et éthanol sont des molécules de moments dipolaires très proches (la géométrie autour de l'atome d'oxygène est la même, voir question 2) et **relativement élevés** (1,7 à 1,8 D). Ainsi, entre molécules de méthoxyméthane (et entre molécules d'éthanol), il s'établit, en plus des forces de London, des forces de **van der Waals de type Keesom et Debye** (moment dipolaire permanent – moment dipolaire permanent et moment dipolaire permanent – moment dipolaire induit). C'est pourquoi ces deux corps ont des températures d'ébullition plus élevées que le propane.

L'éthanol possède, de plus, un atome d'hydrogène lié à un atome d'oxygène, donc fortement polarisé  $+\delta$  et donc capable de former des **liaisons hydrogène**.

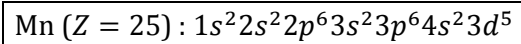
Les liaisons hydrogène étant des forces intermoléculaires très intenses, cela explique que l'éthanol ait une température d'ébullition beaucoup plus élevée que le méthoxyméthane.

On schématise la liaison hydrogène :

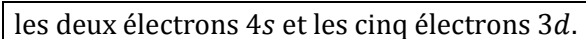


## Oxydation des alcools

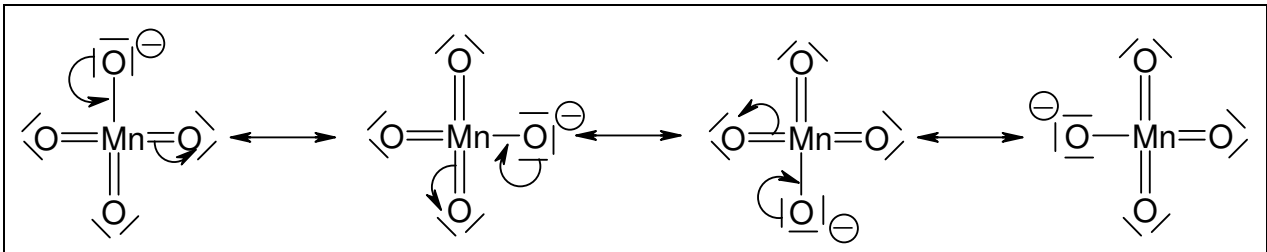
5) Configuration électronique du manganèse dans son état fondamental :



Le manganèse possède 7 électrons de valence :

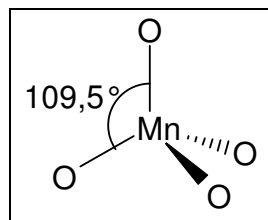


6) Il faut écrire quatre formes mésomères équivalentes pour décrire l'ion permanganate selon Lewis :



NB. Le manganèse peut être hypervalent car il est dans la quatrième période de la classification, ce qui permet de limiter à une le nombre de charges formelles. Cette charge doit être portée par l'oxygène, plus électronégatif que le manganèse.

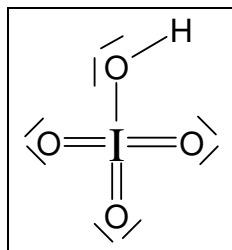
7) L'atome de manganèse possède quatre directions liantes (simples ou doubles) autour de lui et aucun doublet non liant : le type VSEPR est donc  $AX_4E_0$ . L'ion permanganate forme donc un **tétraèdre régulier** :



L'ion permanganate réel étant l'hybride de résonance des quatre formes mésomères équivalentes, on en déduit que les quatre liaisons Mn – O sont rigoureusement équivalentes, donc que :



8) Acide periodique :



9) Le type VSEPR autour de l'atome d'iode est, comme pour l'ion permanganate,  $AX_4E_0$ . La géométrie de référence est donc à nouveau le **tétraèdre régulier** et on s'attend à des angles voisins de

109,5°. Cependant, on voit sur la structure de Lewis que les doublets ne sont pas équivalents autour de l'iode, à la différence de l'ion permanganate. En effet, il y a trois liaisons doubles et une liaison simple **localisées**.

Les trois liaisons doubles I = O sont d'égale longueur, mais plus courtes que la liaison simple I – O. De plus, une liaison double est plus répulsive qu'une simple ; on s'attend donc à

des angles  $O=I=O$  légèrement supérieurs à 109,5°  
et des angles  $O=I-O$  légèrement inférieurs à 109,5°

### Transformation d'un alcool en chloroalcane

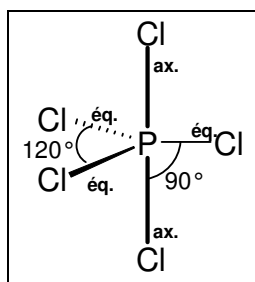
10) On écrit la structure de Lewis de ces deux composés :



Dans les deux cas, le phosphore est entouré de cinq doublets (liants ou non liants) : en VSEPR, on dit que le nombre de coordination est de  $n = 5$ . Dans ce cas, les deux composés **dérivent de la même géométrie de base** :

la bipyramide à base triangulaire.

11) Pour  $PCl_5$ , tous les doublets sont liants, il s'agit donc du type VSEPR  $AX_5E_0$ , la géométrie est dans ce cas effectivement une bipyramide à base triangulaire :

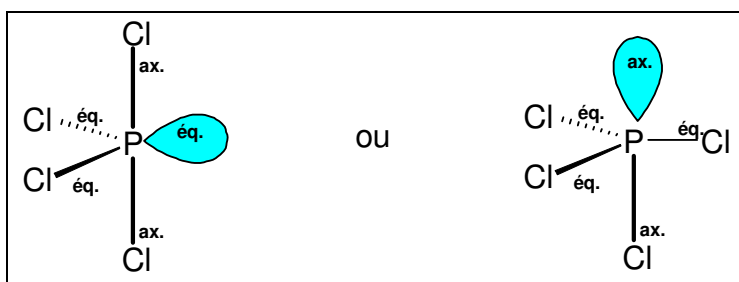


La molécule possède trois liaisons **équatoriales** (éq.) faisant entre elles des angles de 120°, et deux liaisons **axiales** (ax.) faisant un angle de 90° avec les liaisons équatoriales.

12) Les doublets les plus proches, donc subissant le plus de répulsion, sont ceux formant entre eux un angle de 90°. Comme une liaison axiale subit la répulsion à 90° de **trois** liaisons équatoriales, alors qu'une liaison équatoriale ne voit à 90° que **deux** liaisons axiales, on en déduit qu'une liaison axiale subit davantage de répulsion :

la liaison P – Cl axiale est donc plus longue que la liaison P – Cl équatoriale.

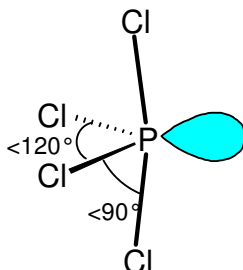
13) Pour  $PCl_4^-$ , le type VSEPR est  $AX_4E_1$ , c'est-à-dire que par rapport à  $PCl_5$ , il s'agit de remplacer un atome de chlore par un doublet non liant. Comme il y a deux types de liaison dans une bipyramide à base triangulaire, il y a deux positions possibles pour le doublet non liant : en équatorial ou en axial.



14) En position équatoriale, le doublet non liant, le plus répulsif, subit **deux répulsions à 90°** (avec les doublets liants axiaux), alors qu'en position axiale, il en subit **trois** (avec les doublets liants équatoriaux). La situation la plus stable pour le doublet non liant est donc la position équatoriale.

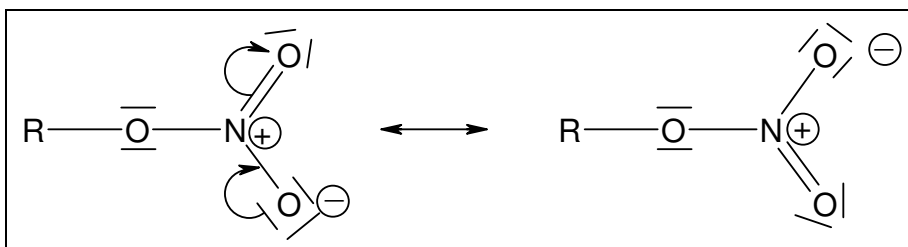
L'ion  $\text{PCl}_4^-$  adopte donc une géométrie de tétraèdre non régulier.

À noter que l'angle  $\widehat{\text{ClPCl}}$  entre liaisons équatoriales est légèrement inférieur à  $120^\circ$  et entre équatoriale et axiale légèrement inférieur à  $90^\circ$  en raison de la plus forte répulsivité du doublet non liant opposé :



### Une fin explosive !..

15) Il faut écrire deux formules mésomères :



Les deux liaisons N – O terminales sont équivalentes dans l'hybride de résonance. Elles sont donc rigoureusement de même longueur,  $l_1$ , comprise entre une liaison simple et une liaison double. En revanche la troisième liaison N – O, de longueur  $l_2$ , est une vraie liaison simple, donc plus longue :

