

LE PYRROLE

Données :

Formule empirique de calcul des rayons de covalence :

$$R (\text{Å}) = 0,215 n^2/Z^* + 0,148 n + 0,225 \quad (\text{pour H on prendra } R = 0,346 \text{ Å})$$

Formule empirique de calcul des longueurs de liaisons :

$$d_{A-B} (\text{Å}) = 1,11 (R_A + R_B) - 0,203$$

$$\text{double} = 0,86 * \text{simple} \quad \text{et} \quad \text{triple} = 0,78 * \text{simple}$$

Energies de dissociation des liaisons :

<i>CC simple</i>	<i>CC double</i>	<i>CH</i>	<i>CN simple</i>	<i>HH</i>	<i>NH</i>	<i>NN triple</i>
348	615	413	292	435	391	945

Enthalpie standard de formation à 298 K :

$$\text{CO}_2(\text{g}) : \Delta_f H_{298}^0 = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) : \Delta_f H_{298}^0 = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Enthalpie standard de vaporisation à 298 K :

$$\text{C}(\text{s, graphite}) : \Delta_{\text{vap}} H_{298}^0 = 718 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{pyrrole} : \Delta_{\text{vap}} H_{298}^0 = 45 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Enthalpie standard de combustion du pyrrole liquide} : \Delta_{\text{comb}} H_{298}^0 = -2351 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

ENNONCE :

Le pyrrole est un composé organique liquide à température ambiante, contenant en pourcentage massique :

71,6 % de carbone

7,46% d'hydrogène

1) Quelle est sa formule brute ?

Soit x atome de carbone et y atomes d'hydrogène pour le pyrrole.

On peut écrire :

$$0,716 = 12 x / M \quad \text{soit} \quad M = 12 x / 0,716$$

$$0,0746 = y / M \quad \text{soit} \quad M = y / 0,0746$$

$$\text{Soit} \quad 12 x / 0,716 = y / 0,0746$$

$$y = 12 * 0,0746 / 0,716 x = 1,25 x$$

Il faut que x et y soient des entiers.

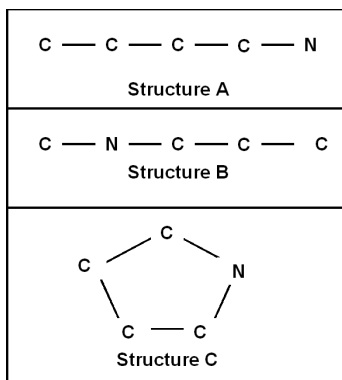
La solution la plus simple est x = 4 et y = 1,25 * 4 = 5

La masse molaire est alors M = 12*4/0,716 = 5/0,0746 = 67 g.mol⁻¹

C₄H₅ = 4*12+5 = 53 g, il manque donc 67-53=14 g soit un atome d'azote.

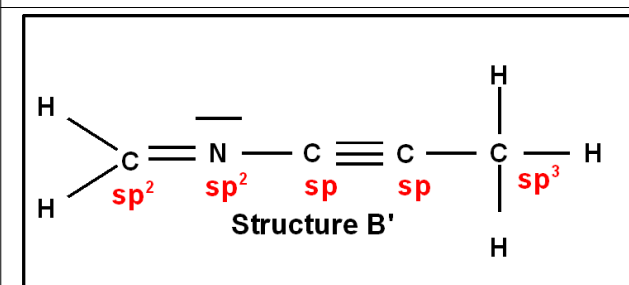
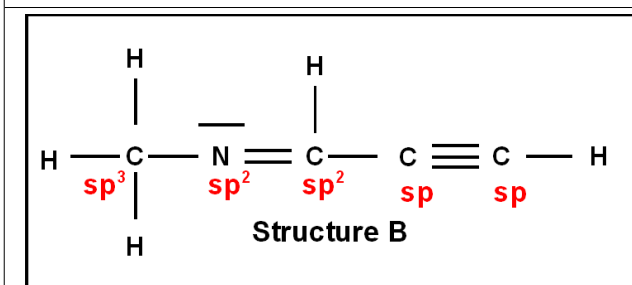
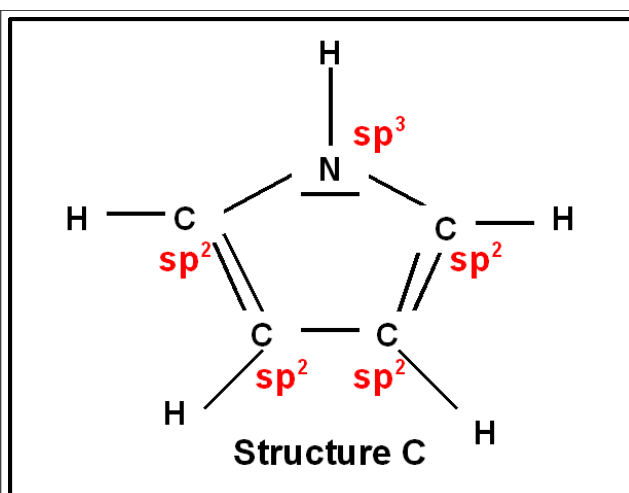
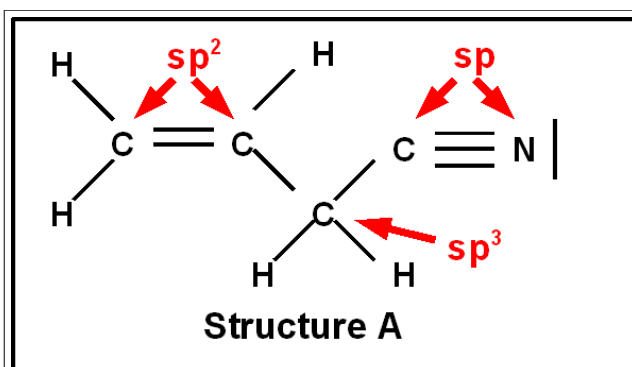
La formule cherchée est donc probablement : **C₄H₅N**.

On propose les enchaînements suivants :*



2) Completez les schémas de Lewis correspondant à ces trois structures.

3) Donnez l'état d'hybridation de chaque atome.



4) Prévoir les longueurs de liaison pour chaque structure A,B et C.

Calcul des Z^* de Slater :

$$\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2 : Z^* = 6 - 3 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 3,25$$

$$\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3 : Z^* = 7 - 4 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 3,9$$

Calcul des rayons de covalence :

$$R = 0,215 n^2 / Z^* + 0,148 n + 0,225$$

$$R_C = 0,215 \cdot 2^2/3,25 + 0,148 \cdot 2 + 0,225 = 0,786 \text{ \AA}$$

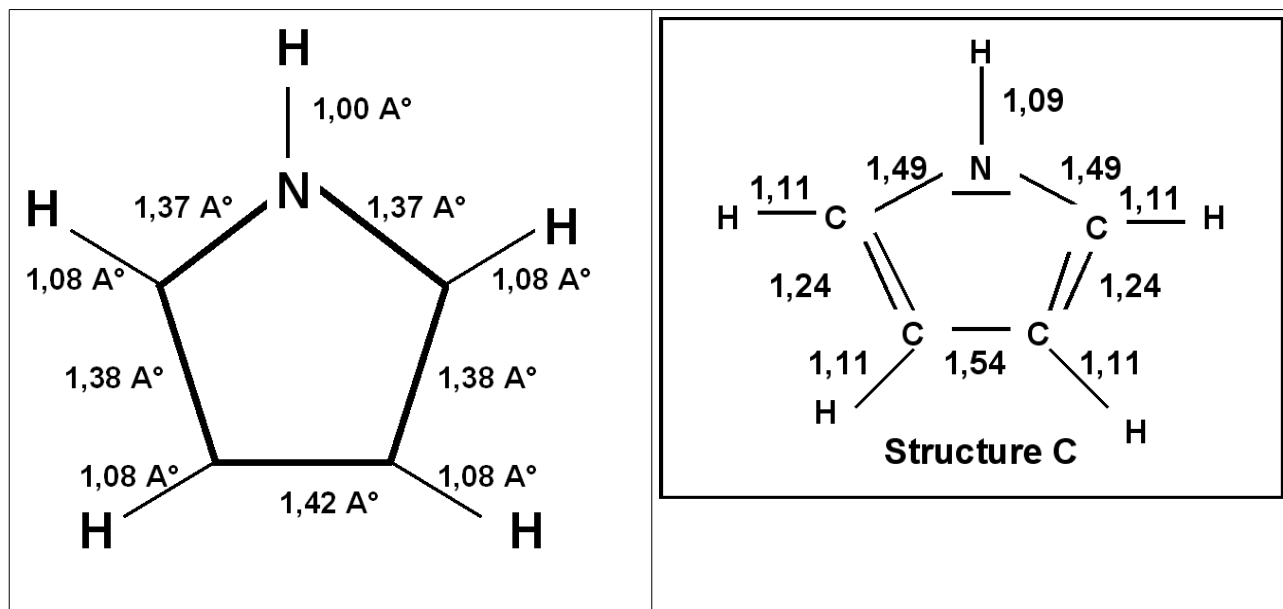
$$R_N = 0,215 \cdot 2^2/3,9 + 0,148 \cdot 2 + 0,225 = 0,742 \text{ \AA}$$

$$R_H = 0,346 \text{ \AA}$$

Calcul des longueurs de liaisons :

	CC	CN	CH	NH
simple	1,54	1,49	1,11	1,09
double	1,24	1,28		
triple	1,20	1,16		

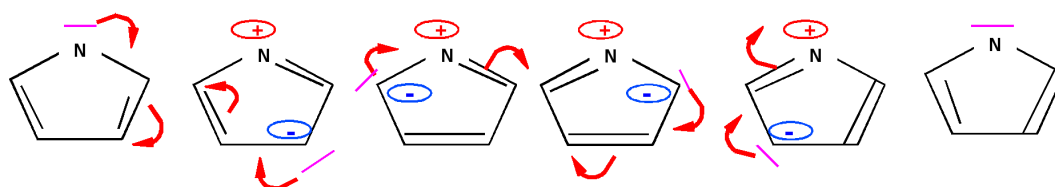
La molécule de pyrrole correspond en fait à la structure C et présente les longueurs de liaisons expérimentales données dans le schéma suivant.



5) Comparez les longueurs expérimentales aux longueurs prévues par le calcul.

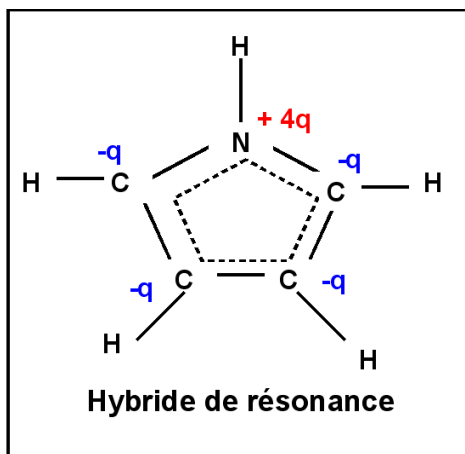
6) Expliquez les différences observées.

On voit que les longueurs expérimentales sont intermédiaires entre les valeurs calculées des liaisons simples et des liaisons doubles aussi bien pour les liaisons CC que pour les liaisons CN, cela est caractéristique du phénomène de mésomérie.



Mésomérie du pyrrole

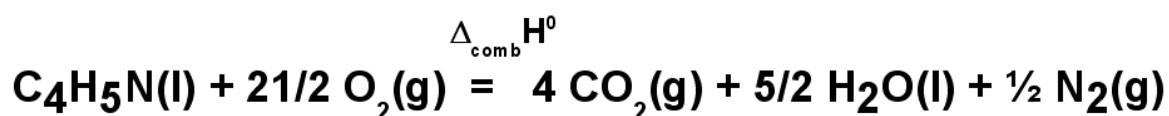
7) Proposez une structure pour l'hybride de résonance.



8) Donner l'état d'hybridation de chaque atome pour l'hybride de résonance.

On peut supposer une hybridation sp^2 pour tous les atomes.

9) Evaluer l'énergie de résonance du pyrrole.



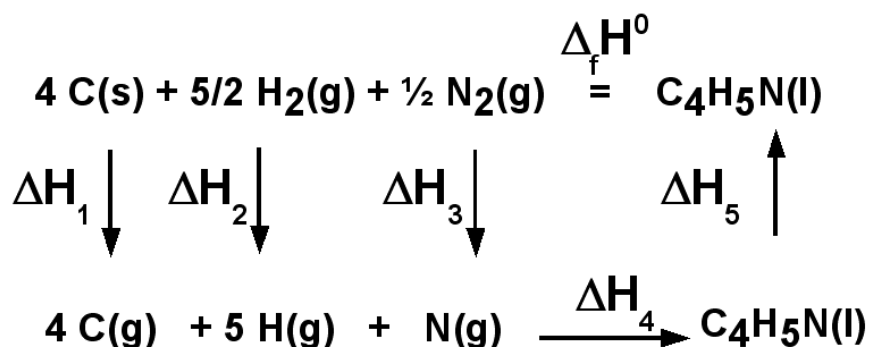
Combustion du pyrrole

$$\Delta_{\text{comb}} H^0 = 4 \Delta_f H^0 \text{CO}_2(\text{g}) + 5/2 \Delta_f H^0 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 1/2 4 \Delta_f H^0 \text{N}_2(\text{g}) - \Delta_f H^0 \text{C}_4\text{H}_5\text{N}(\text{l}) - 21/2 \Delta_f H^0 \text{O}_2(\text{g})$$

$$\Delta_{\text{comb}} H^0 = 4 \Delta_f H^0 \text{CO}_2(\text{g}) + 5/2 \Delta_f H^0 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta_f H^0 \text{C}_4\text{H}_5\text{N}(\text{l})$$

$$\Delta_f H^0 \text{C}_4\text{H}_5\text{N}(\text{l}) = 4 \Delta_f H^0 \text{CO}_2(\text{g}) + 5/2 \Delta_f H^0 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta_{\text{comb}} H^0$$

$$\Delta_f H^0 \text{C}_4\text{H}_5\text{N}(\text{l}) = 4 * -393 + 5/2 * -286 + 2351 = 64 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$



Cycle thermodynamique de formation du pyrrole

$$\Delta_f H^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$\Delta H_1 = 4 * 718 = 2872 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = 5/2 * 435 = 1087,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = 1/2 * 945 = 472,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = - (EN-H + 4 EC-H + 2 EC=C + EC-C + 2 EN-C)$$

$$\Delta H_4 = - (391 + 4 \cdot 413 + 2 \cdot 615 + 348 + 2 \cdot 292) = -4205 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_5 = - 45 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0 = 182 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de formation du composé réel à liaisons localisée est de :

$$\Delta_f H^0 \text{ réel} = + 64 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de formation du composé hypothétique à liaisons délocalisées est de :

$$\Delta_f H^0 \text{ hypothétique} = + 182 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Le composé réel est donc plus stable que le composé hypothétique.

L'écart entre ces deux valeurs est son énergie de résonance :

$$E_R = 182 - 64 = 118 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$