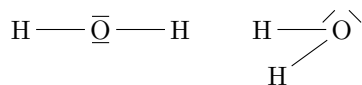


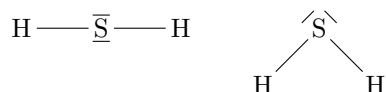
TD N° 1 : STRUCTURE DES ENTITÉS CHIMIQUES, LIAISONS MOLÉCULAIRES
CORRIGÉ

1 Liaisons simples

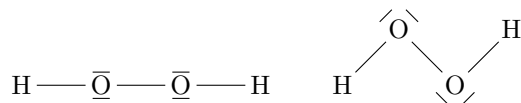
1. L'eau H_2O : $n_v = 2 \times 1 + 6 = 8$ $P_v = 4$



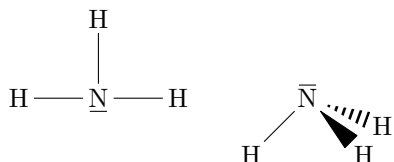
le sulfure d'hydrogène H_2S : $n_v = 2 \times 1 + 6 = 8$ $P_v = 4$



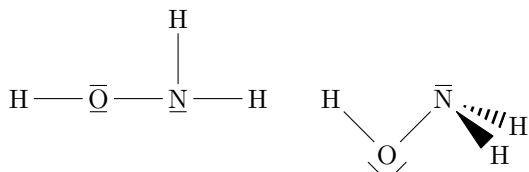
le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 : $n_v = 2 \times 1 + 2 \times 6 = 14$ $P_v = 7$



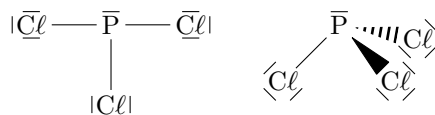
2. L'ammoniac NH_3 : $n_v = 3 \times 1 + 5 = 8$ $P_v = 4$



l'hydroxylamine NH_2OH : $n_v = 3 \times 1 + 6 + 5 = 14$ $P_v = 7$



le trichlorure de phosphore PCl_3 : $n_v = 3 \times 7 + 5 = 26$ $P_v = 13$

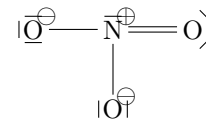


3. Le chlorure d'hydrogène et le chlorure d'iode.

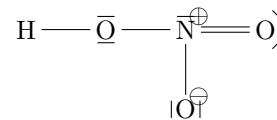


2 Oxydes d'azote

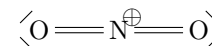
NO_3^-



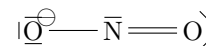
HNO_3



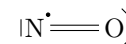
NO_2^+



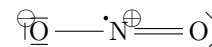
NO_2^-



NO



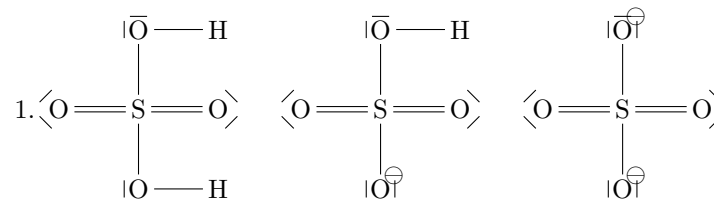
NO_2

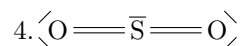
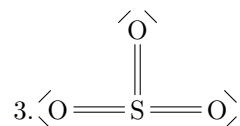
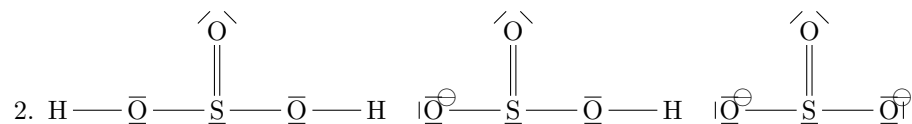


NO^+

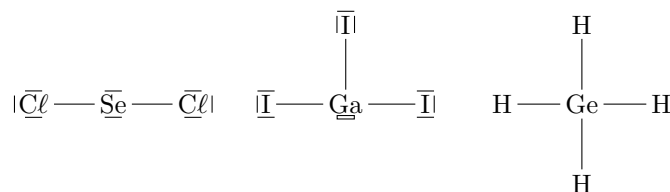


3 Oxydes de soufre

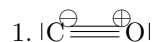




4 Composés dérivés



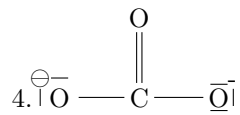
5 Monoxyde de carbone



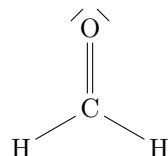
2. L'oxygène étant plus électronégatif que le carbone (voir tableau périodique), le vecteur moment dipolaire pointe de l'oxygène vers le carbone. L'oxygène porte une charge fractionnaire négative, l'oxygène une charge fractionnaire positive, **ce qui est en contradiction avec la structure de Lewis et montre les limites de cette représentation.**

3.

$$\delta = \frac{\|\vec{p}\|}{ed_{\text{CO}}} = \frac{0,13 \times \frac{1}{3} 10^{-29}}{1,6 \times 10^{-19} \times 113 \cdot 10^{-12}} = 2,4\%$$



6 Méthanal



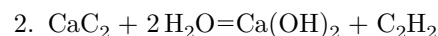
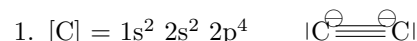
La structure est triangulaire (plane), les angles entre liaisons sont donc de 120° .

Par symétrie de la molécule, les composantes horizontales des moments des liaisons CH vont s'annuler.

On peut alors ajouter les projections verticales des trois liaisons, ce qui donne :

$$p_{\text{tot},y} = -2,3 - 2 \times 0,4 \times \cos(60^\circ) = -2,7 \text{ D}$$

7 Ion carbure



3. Le composé A est l'éthyne (ou acétylène) :



4. Il s'agit d'un type particulier de réaction acido-basique où des ions hydroxydes HO^- ont été échangés.

8 Moments dipolaires

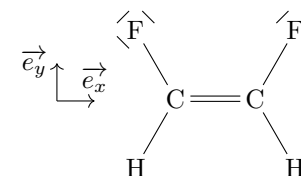
1. Dans la molécule de méthane, apolaire (par symétrie tétraédrique), les moments de CH et de CH_3 doivent nécessairement se compenser : ces deux groupements ont donc le même moment dipolaire.

On peut le voir par le calcul direct : en raison de la structure tétraédrique du groupement $-\text{CH}_3$, il y a un angle $\alpha = 109^\circ$ entre les différentes liaisons. Pour projeter le moment d'une liaison CH selon la verticale, il faut réaliser deux projections d'angle $\alpha/2$. Ainsi, on a un moment vertical résultant $p_{\text{CH}_3} = 3 \times \cos^2(\frac{\alpha}{2}) p_{\text{CH}} = p_{\text{CH}}$ car $\cos^2(\frac{\alpha}{2}) = 1/3$.

Dans tout alcane, ces annulations se propagent le long de la structure de la chaîne carbonée : les alcanes sont apolaires.

2. Avec le même raisonnement que précédemment, on montre que $-\text{CF}_3$ et CF ont le même moment dipolaire. Les deux molécules proposées ont donc un moment équivalent à l'addition (vectorielle) des vecteurs moments dipolaires de CH et de CF.

3. Le Z-difluoroéthène a pour formule :



On convertit en Debye : les moments des liaisons valent 0,39 D et 1,38 D.

On considère la base (\vec{e}_x, \vec{e}_y) . On calcule les composantes (en Debye) des 4 vecteurs. Noter qu'autour de chaque carbone la géométrie est triangulaire plane, les angles de liaison valent tous 60° . Avec un peu de trigonométrie pour les projections, on obtient :

$$\vec{p}_{\text{CF,gauche}} = \begin{pmatrix} 1,38 \cos(60^\circ) \\ -1,38 \cos(30^\circ) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,69 \\ -1,20 \end{pmatrix} \quad \vec{p}_{\text{CF,droite}} = \begin{pmatrix} -1,38 \cos(60^\circ) \\ -1,38 \cos(30^\circ) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0,69 \\ -1,20 \end{pmatrix}$$

$$\vec{p}_{\text{CH,gauche}} = \begin{pmatrix} -0,39 \cos(60^\circ) \\ -0,39 \cos(30^\circ) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0,195 \\ -0,34 \end{pmatrix} \quad \vec{p}_{\text{CH,droite}} = \begin{pmatrix} 0,39 \cos(60^\circ) \\ -0,39 \cos(30^\circ) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,195 \\ -0,34 \end{pmatrix}$$

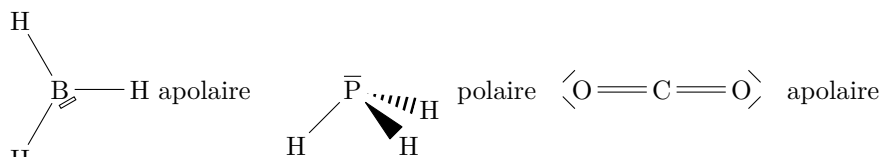
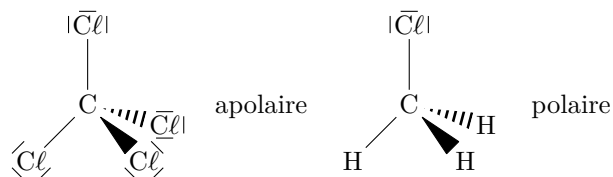
Et donc finalement :

$$\vec{p}_{\text{tot}} = -3,08 \vec{e}_y$$

On obtient un moment dipolaire vertical, ce qui n'est pas surprenant vue la symétrie de la molécule.

9 Interactions de Van der Waals

1. $|\text{N} \equiv \text{N}|$ apolaire $|\text{Br} - \text{Br}|$ apolaire $\text{H} - \text{I}$ polaire

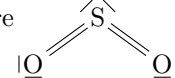


2. (a) L (b) KDL (c) L (d) L (e) L (f) DL
(g) L (h) DL (i) KDL (j) DL (k) KDL

10 Solubilité des gaz

1. On a ici des molécules apolaires de taille croissante, dont la stabilisation énergétique due aux interactions de Debye/London engagées avec les molécules d'eau augmente avec la taille. Ce qui stabilise les molécules en solution améliore leur solubilité, d'où l'ordre des solubilités.

2. CO_2 est apolaire $\langle \text{O} = \text{C} = \text{O} \rangle$
 SO_2 est polaire



CO_2 engage des liaisons de type London/Debye avec l'eau, alors que SO_2 engage en plus des liaisons de type Keesom, d'où une meilleure stabilisation en solution et donc une meilleure solubilité.

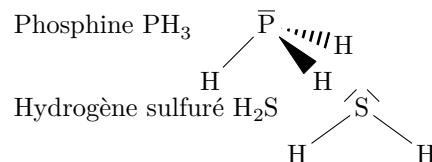
3. L'ammoniac est polaire et peut engager avec l'eau des liaisons hydrogène intermoléculaires, ce qui renforce sa stabilisation en solution, d'où une bien meilleure solubilité.

11 Températures de changement d'état

1. Ces corps sont diatomiques : ils sont donc apolaires. Les liaisons intermoléculaires au sein d'un corps seront donc de type London. La stabilisation énergétique due à celle-ci augmente avec la polarisabilité des édifices, donc avec leur taille.

Ainsi, les plus gros corps diatomiques (de Z croissants) sont plus stables et nécessitent donc un apport d'énergie plus important pour être vaporisés : leur température d'ébullition est plus élevée.

2. Phosphine PH_3



La structure spatiale de ces deux molécules justifie leur polarité (non-compensation géométrique des différents moments dipolaires).

Ces molécules engagent donc des liaisons de type Keesom entre elles, dont la stabilisation énergétique croît avec la valeur du moment dipolaire. H_2S est donc d'avantage stabilisé, résultant en une température d'ébullition plus élevée.

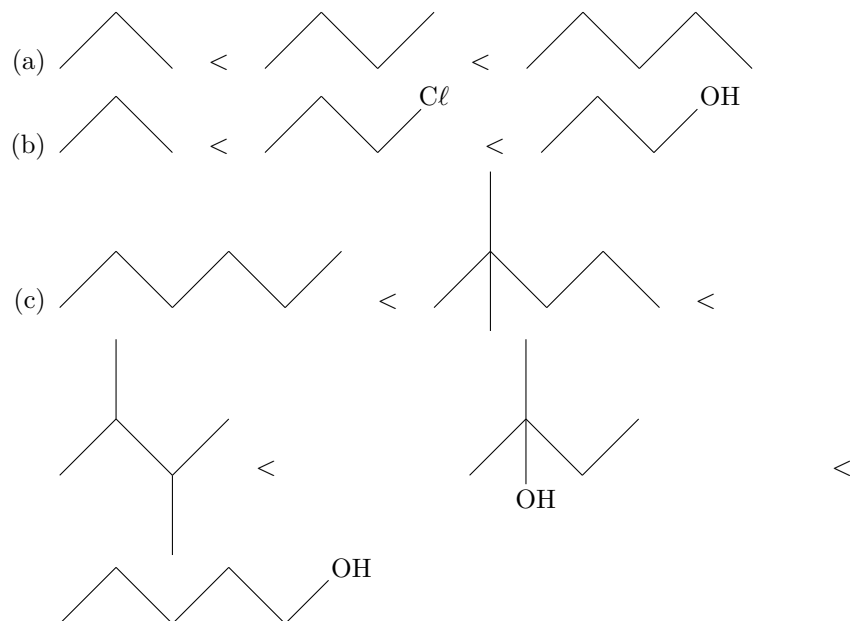
Remarque : on ne peut pas invoquer les liaisons hydrogène ici, car P et S ne sont pas fortement électronégatifs.

3. L'hélium est un petit atome qui n'interagit que *via* une interaction de type London de faible énergie. Il possède donc la plus faible température d'ébullition.

L'acide éthanóïque est polaire et peut établir des liaisons H intermoléculaires. Sa stabilisation énergétique est importante, d'où la température d'ébullition la plus élevée.

Il n'est pas possible de comparer les cas de l'argon et du méthane, on n'a pas d'idée claire de leurs tailles respectives. En pratique, $T_{\text{eb}}(\text{Ar}) = -186^\circ\text{C}$ et $T_{\text{eb}}(\text{CH}_4) = -162^\circ\text{C}$.

4. On utilise ici la notation topologique : les carbones ne sont pas représentés, les liaisons CH non-plus. On note "<" la relation "avoir une température d'ébullition inférieure à".



Justification : les chaînes carbonées avec des ramifications (= non linéaires) sont plus volumineuses : stabilisation par interactions de London.

Les alcools (groupement $-\text{OH}$) sont plus hauts en température d'ébullition en raison de la stabilisation par liaisons hydrogène. L'alcool linéaire possède une meilleure stabilisation car le doublet de l'oxygène est plus disponible que dans le cas de l'alcool ramifié (on parle de *gène stérique*).