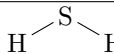
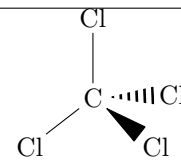
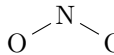
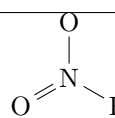
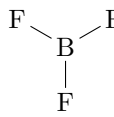
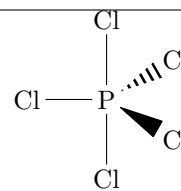


PH247 - Molécules et Cristaux - TD 2

Exercice 1 : Polarité de molécules

On a schématisé ci-dessous la géométrie de certains édifices moléculaires et ioniques (on a seulement fait apparaître les doublets de liaison, en omettant les éventuels doublets non liants et lacunes électroniques).

Pour chacun de ces composés, indiquer si l'édifice est polaire. Si c'est le cas, représenter le vecteur moment dipolaire correspondant.

(a)	H ₂ S		(e)	NO ₂ ⁺	O=N=O
(b)	CS ₂	S=C=S	(f)	CCl ₄	
(c)	NO ₂ ⁻		(g)	NO ₂ F	
(d)	BF ₃		(h)	PCl ₅	

Corrigés :

1. Rappel de cours :

- Polarité d'une liaison covalente
- Polarité d'une molécule
- Méthode pour déterminer la polarité d'une molécule

2. (a) H₂S : polaire

Formules de Lewis H—S—H

VSEPR : AX₂E₂, molécule coudée.

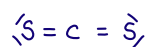
$$\chi(\text{S}) > \chi(\text{H})$$



$$\vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \neq \vec{0}$$

$$\text{avec } \|\vec{p}_1\| = \|\vec{p}_2\|$$

(b) CS₂ : molécule linéaire, liaisons équivalentes, apolaire

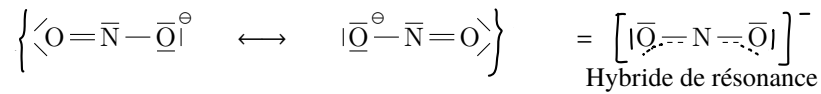


$$\chi(\text{C}) \approx \chi(\text{S})$$

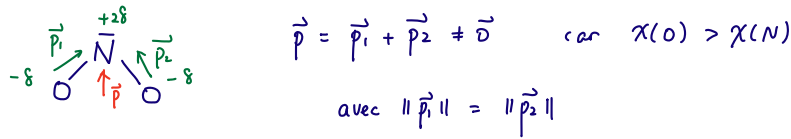
les liaisons sont très peu polarisées, $\vec{p} = \vec{0}$.

En effet, $\chi(\text{C})$ est légèrement plus petit que $\chi(\text{S})$, mais cette molécule est apolaire car molécule linéaire et symétrique.

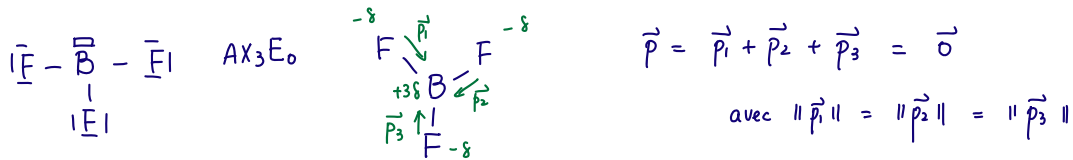
(c) NO_2^- : polaire



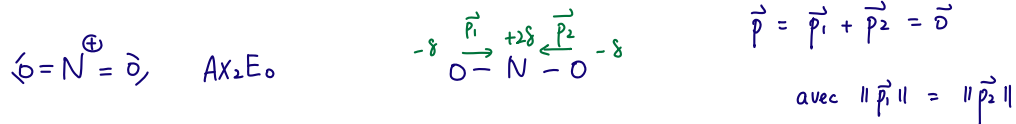
VSEPR : AX_2E_1 , molécule coudée.



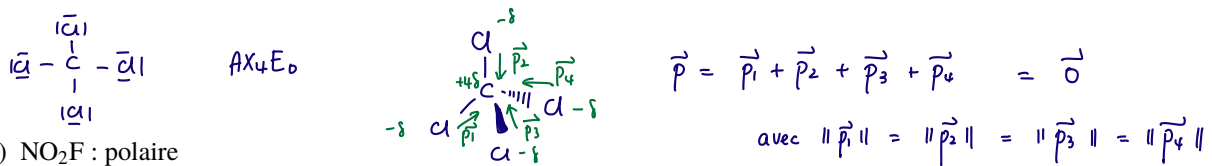
(d) BF_3 : molécule triangulaire plane régulière, liaisons équivalentes, apolaire



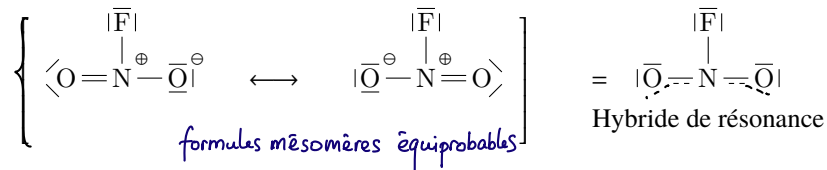
(e) NO_2^+ : molécule linéaire, liaisons équivalentes, apolaire



(f) CCl_4 : molécule tétraédrique régulière, liaisons équivalentes, apolaire

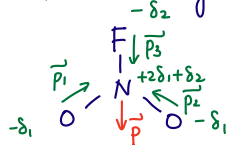


(g) NO_2F : polaire
Formules de Lewis



AX_3E_0 : molécule triangulaire plane

Ici le moment dipolaire total \vec{p} indique seulement la direction, il ne présente pas la position absolue des barycentres des charges.

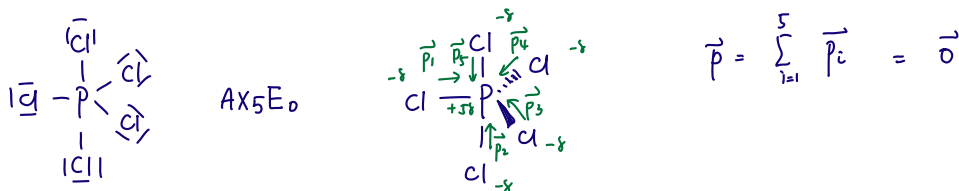


$$\vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3 \neq \vec{0}$$

avec $\|\vec{p}_1\| = \|\vec{p}_2\| < \|\vec{p}_3\|$ car $\chi(\text{F}) > \chi(\text{O}) > \chi(\text{N})$
donc $\|\vec{p}_1 + \vec{p}_2\| < \|\vec{p}_3\|$

On a supposé que l'angle ONO est 120° pour ce calcul ; en réalité, ONO est 118° , qui correspond bien à l'hypothèse.

(h) PCl_5 : molécule bipyramidale à base triangulaire, liaisons équivalentes, apolaire



Exercice 2 : Température de changement d'état des halogènes

Justifier l'évolution des températures d'ébullition des dihalogènes.

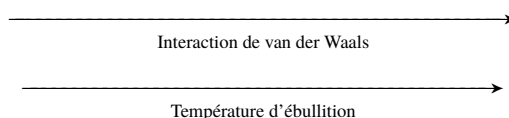
	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
$\theta_{\text{ébullition}} (^{\circ}\text{C})$	-188	-35	59	184

Corrigés :

Tous les dihalogènes sont des molécules apolaires. Leur interactions sont de type London. Cette interaction est d'autant plus forte que les molécules sont polarisables.

Plus la molécule est grosse, plus elle est polarisable. Plus le numéro atomique de l'halogène est grand, plus la molécule dihalogène possède des interactions fortes avec les molécules de même type, et plus il sera difficile de vaincre ces interactions pour passer du liquide au gaz :

$$Z(\text{F}) = 9 < Z(\text{Cl}) = 17 < Z(\text{Br}) = 35 < Z(\text{I}) = 53$$



Remarques : à l'état standard ($T = 298 \text{ K}$),

- difluor : gaz (jaune verdâtre clair);
- dichlore : gaz (vert jaunâtre);
- dibrome : liquide (brun rougeâtre);
- diiode : solide (gris foncé violacé).

F₂ (gaz jaunâtre)



Cl₂ (gaz jaunâtre)



Br₂ (liquide brun)



I₂ (solide gris violacé)

Exercice 3 : Solubilité dans l'eau

Expliquer la différence de solubilité dans l'eau entre :

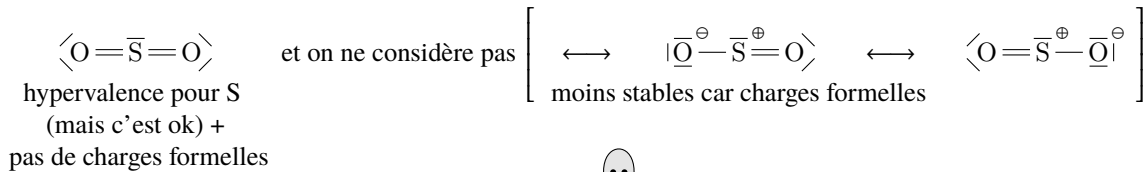
1. Le dioxyde de soufre $\text{SO}_{2(g)}$ ($94,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) et le dioxyde de carbone $\text{CO}_{2(g)}$ ($1,45 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$);
2. L'ammoniac $\text{NH}_{3(g)}$ ($480 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) et la phosphine $\text{PH}_{3(g)}$ ($0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

Corrigés :

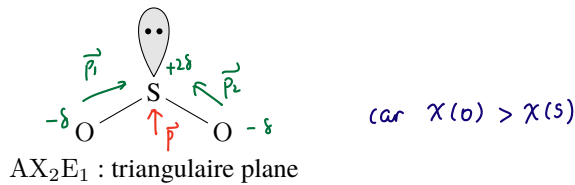
Les électronégativités dans l'échelle de Pauling :

$\chi(\text{O}) = 3,4$; $\chi(\text{S}) = 2,6$; $\chi(\text{C}) = 2,6$; $\chi(\text{P}) = 2,2$; $\chi(\text{H}) = 2,2$.

1. — SO_2 : Formule de Lewis



Théorie VSEPR, autour de S :



⇒ géométrie : molécule coudée

Les deux liaisons sont équivalentes, $\|\vec{p}_1\| = \|\vec{p}_2\|$

$$\vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \neq \vec{0}$$

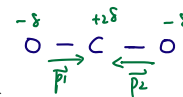
⇒ molécule **polaire**

- CO_2 : Formule de Lewis $\langle \text{O}=\text{C}=\text{O} \rangle$

Théorie VSEPR, autour de C : AX_2E_0 , géométrie : molécule linéaire;

Les deux liaisons sont équivalentes, $\|\vec{p}_1\| = \|\vec{p}_2\|$

$$\vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{0}$$



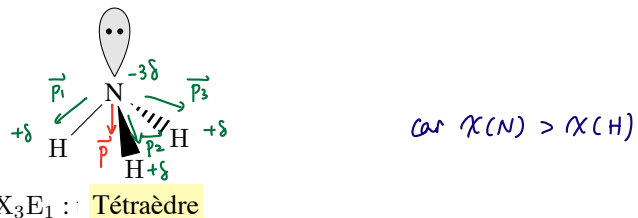
(car $\chi(\text{O}) > \chi(\text{C})$)

⇒ molécule **apolaire**

- L'eau est un solvant polaire, donc les molécules polaires y sont plus solubles : on comprend donc que la solubilité de $\text{SO}_{2(g)}$ qui est polaire dans l'eau est plus grande que celle de $\text{CO}_{2(g)}$ qui est apolaire. (L'interaction de Keesom est plus forte.)
2. — NH_3

Formule de Lewis : $\text{H}-\text{N}-\text{H}$

Théorie VSEPR, autour de N :



⇒ géométrie : molécule Les trois liaisons sont équivalentes, $\|\vec{p}_1\| = \|\vec{p}_2\| = \|\vec{p}_3\|$

pyramidal à base
triangulaire

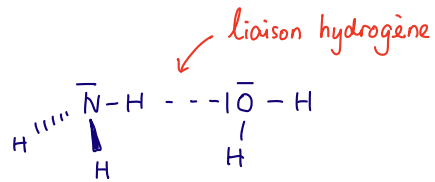
$$\vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3 \neq \vec{0}$$

- PH_3

Toutes les liaisons P-H sont **non polarisées** car $\chi(\text{P}) = \chi(\text{H})$, donc PH_3 est **apolaire**.

En effet, PH_3 est polaire car $\chi(\text{P})$ légèrement plus petit que $\chi(\text{H})$ avec $p = 0,58 \text{ D}$, ce qui est toujours faible par rapport à NH_3

- Pour les mêmes raisons qu'avant, NH_3 est soluble dans l'eau alors que PH_3 l'est très peu.
Le chiffre **très grand** de la solubilité de NH_3 dans l'eau s'explique par la formation de **liaison H** entre NH_3 et H_2O en plus des interactions de van der Waals.



et

