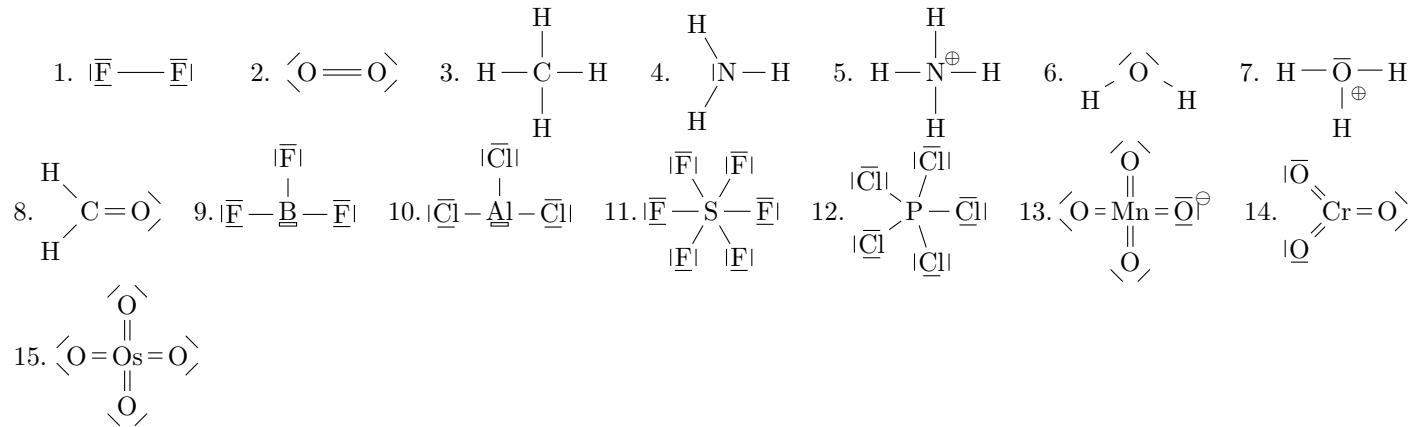


TD7 : Structure et propriétés des entités chimiques – corrigé

Exercice 1 : FORMULES DE LEWIS



Exercice 2 : LES SILICATES

1. Configuration $_{14}\text{Si} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 \rightarrow \text{Si}^\bullet$.
2. $\bullet \underline{\text{O}}^\bullet$.
3. $N = \underbrace{4}_{\text{Si}} + \underbrace{6 \times 4}_{\text{O}_4} + \underbrace{4}_{4-} = 32$ électrons de valence. Il faut donc placer 16 doublets.

$$\begin{array}{c} |\underline{\text{O}}|^\ominus \\ | \\ \text{Si}^\ominus \end{array}$$
4. Silicate : $|\underline{\text{O}}|^\ominus - \text{Si} - |\underline{\text{O}}|^\ominus$

$$\begin{array}{c} |\underline{\text{O}}|^\ominus \\ | \\ \text{Si}^\ominus \end{array}$$

Exercice 3 : COMBUSTION DU CARBONE

- $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$
 - $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

La réaction de formation du dioxygène.
- $\text{CO} : \text{O} \equiv \text{C} : \text{Cl}^-$
 - $\text{CO}_2 : \text{O} = \text{C} = \text{O}$

Exercice 4 : OXYDES D'AZOTE

- $\text{NO}_2 : \text{O}=\text{N}=\text{O}$ (On ne peut pas satisfaire la règle de l'octet)
- $\text{NO}_2^- : \text{O}=\text{N}-\text{O}^-$
- $\text{NO}_3^- : \text{O}=\text{N}(\text{O})-\text{O}^-$
- $\text{NO}_2^+ : \text{O}=\text{N}^+=\text{O}$

Exercice 5 : TEMPÉRATURES DE TRANSITION DE PHASE

1. Les composés hydrogénés de la colonne 14 (CH_4 , SiH_4 , ...) ont une géométrie tétraédrique, ces molécules ne sont donc pas polaires contrairement aux composés de la colonne 17 (HF , HCl , ...). À période identique les composés de ces deux colonnes ont des masses molaires similaires et donc des polarisabilités similaires. La présence d'interactions de type Debye et Keesom dans les halogénures explique leur température d'ébullition plus élevée.
2. Lorsqu'on passe de HCl à HI , la masse molaire et donc la polarisabilité des molécules augmente. On augmente alors les interactions de type London entre les molécules et donc leur température d'ébullition.
3. Le fluorure d'hydrogène HF peut en plus former des liaisons hydrogène qui augmentent considérablement sa température d'ébullition.

Exercice 6 : EXTRACTION PAR SOLVANT

1. L'eau et l'éthanol sont protiques. L'eau, l'éthanol, l'éther et le chloroforme sont polaires. Le cyclohexane est apolaire.
2. L'éthanol est miscible avec l'eau car il est très polaire et peut former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.
3. Le solvant le plus adapté est l'éther car il n'est pas miscible avec l'eau et dissout fortement le diiode. Expérimentalement, il faut introduire dans une ampoule à décanter la solution aqueuse de diiode, une petite quantité d'éther et agiter. On laisse ensuite l'éther et l'eau se séparer et on retire la phase aqueuse qui se trouvera au fond de l'ampoule (la densité de l'éther est inférieure à celle de l'eau).

Exercice 7 : ISOMÈRES DE POSITION

Les groupements OH de l'hexane-2,4-diol sont suffisamment proches l'un de l'autre pour former une liaison hydrogène interne à la molécule, ce qui réduit les interactions par liaisons hydrogène avec les autres molécules. Les groupements OH de l'hexane-2,6-diol sont trop éloignés pour former une liaison hydrogène.

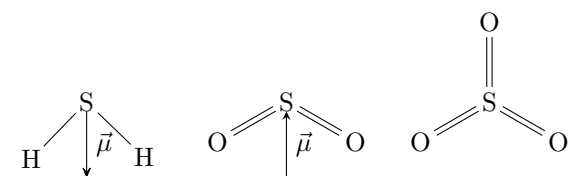
On retiendra qu'une liaison hydrogène est environ deux fois plus grande qu'une liaison covalente, il faut donc que les groupes OH soient éloignés de moins de deux liaisons covalentes pour former une liaison interne.

Exercice 8 : OXYDES DE SOUFRE

1. $\text{H} - \underline{\text{S}} - \text{H} \quad \langle \text{O} = \underline{\text{S}} = \text{O} \rangle \quad \langle \text{O} = \text{S} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \rangle$
2. On peut classer les électronégativités des différents éléments

$$\chi(\text{H}) < \chi(\text{S}) < \chi(\text{O}) \quad (1)$$

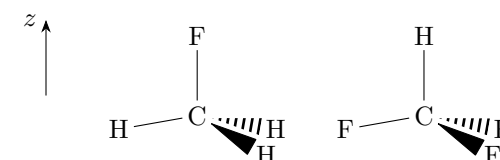
Et on déduit l'existence des moments dipolaires suivants :



La molécule de SO_3 étant symétrique, elle ne possède pas de moment dipolaire.

Exercice 9 : MOMENT DIPOLAIRE

Les molécules de CH_3F et CHF_3 ont les structures tétraédriques suivantes :



Notons α l'angle formé par une liaison C–H avec l'axe z . On note également p_{CH} le moment dipolaire d'une liaison C–H et p_{CF} le moment dipolaire d'une liaison C–F.

On peut déterminer simplement la valeur de l'angle α en considérant que les moments dipolaires de toutes les liaisons sont identiques égaux à p (comme dans la molécule de CH_4). Dans ce cas, de par la symétrie de la molécule, le moment dipolaire total doit être nul et on doit avoir

$$p - 3p \cos(\alpha) = 0 \Leftrightarrow \cos(\alpha) = \frac{1}{3} \quad (1)$$

Dans ces conditions, on peut écrire le moment dipolaire de la molécule de CH_3F comme

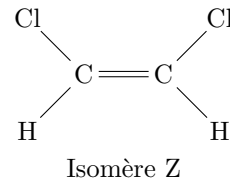
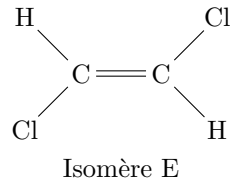
$$p_{\text{CH}_3\text{F}} \vec{e}_z = (p_{\text{CF}} - 3 \cos(\alpha) p_{\text{CH}}) \vec{e}_z = (p_{\text{CF}} - p_{\text{CH}}) \vec{e}_z \quad (2)$$

Le moment dipolaire de la molécule de CHF_3 est

$$p_{\text{CHF}_3} \vec{e}_z = (p_{\text{CH}} - 3 \cos(\alpha) p_{\text{CF}}) \vec{e}_z = (p_{\text{CH}} - p_{\text{CF}}) \vec{e}_z = -p_{\text{CH}_3\text{F}} \vec{e}_z \quad (3)$$

On en déduit donc que les deux molécules possèdent le même moment dipolaire (si on les oriente dans le bon sens).

Exercice 10 : PROPRIÉTÉS D'ISOMÈRES



1. Les deux isomères sont composés des mêmes atomes, ils ont donc des masses identiques et des polarisabilités similaires. Les interactions de London seront donc similaires pour les isomères Z et E.
2. L'isomère E possède une symétrie de rotation autour d'un axe perpendiculaire à son plan, elle ne peut donc pas posséder de moment dipolaire. Par contre, l'isomère Z possède un moment dipolaire dirigé du côté des Cl vers le côté des H (car $\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{H})$). Aucune des deux molécules n'est protique car elles ne possèdent pas les éléments O, N ou F.
3. On a vu que la molécule Z possède un moment dipolaire, il y aura donc, en plus des interactions de London, des interactions de Debye et Keesom. On s'attend donc à des interactions plus importantes entre deux molécules Z qu'entre deux molécules E. Ceci explique que la température d'ébullition de