

TD χ 2 – 3 : Architecture moléculaire – Liaisons chimiques

Données pour la résolution des exercices : $1 \text{ D} = 0,33 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$; $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Relier cours et exercices

Capacités et compétences du cours ...

- ▶ Déterminer la structure de Lewis d'une entité minérale.
- ▶ Écrire toutes les formules mésomères probables d'une structure.
- ▶ Dédurre de la structure de Lewis la géométrie VSEPR de la molécule.

... à appliquer dans ...

- ▶ Exercices n° 2, 3, 4, 5 et 6
- ▶ Exercices n° 3, 4, 5 et 6
- ▶ Exercices n° 4, 5 et 6

Conseils à suivre, erreurs à éviter

- ▶ Lorsque vous établissez une structure de Lewis, n'oubliez pas de vérifier que vous avez bien mis le bon nombre de doublets! Cette vérification n'est pas inutile, parce qu'en cas d'erreur, la géométrie que vous allez proposer ensuite risque d'être fautive!
- ▶ Rappelez-vous que les atomes de la 2^{ème} période du tableau périodique *ne peuvent pas dépasser l'octet*. Un carbone « à 5 pattes » fait toujours *très mauvais effet*. L'hypervalence ne concerne que les éléments de la fin de la 3^{ème} période.
- ▶ Assurez-vous également qu'une structure neutre présente autant de charges négatives que positives! Plus généralement que les charges formelles qui apparaissent dans la formule de Lewis sont en accord avec la charge globale de la molécule ou de l'ion. S'il manque une charge, la structure est fautive.
- ▶ N'oubliez pas qu'« écrire la structure de Lewis » signifie qu'il faut également donner toutes les formules mésomères (qui ont un poids statistique non négligeable).
- ▶ Lorsque vous passez d'une formule limite à une autre, vous devez faire apparaître la ou les paire(s) d'électrons délocalisés : cela se représente par une flèche courbe, qui part *toujours* d'un doublet (liant ou non liant).

Tester sa connaissance du cours

Exercice n° 1 : Vrai ou faux ? 🕒 ★

1. Un atome qui respecte la règle de l'octet ne porte pas de charge formelle.
2. Le nombre maximal de liaisons covalentes qu'un atome peut former est égal à son nombre d'électrons de valence.
3. La somme des charges formelles est la même pour toutes les formes mésomères d'une espèce chimique.
4. Dans une espèce chimique neutre, aucun atome ne porte de charge formelle.
5. Une liaison double est plus courte qu'une liaison simple.
6. Le moment dipolaire d'une liaison covalente est orienté de l'atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif.
7. Le butadiène $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ est un système conjugué.
8. Dans la molécule d'éthène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, l'angle HCH est supérieur à 120° .
9. Un doublet non liant exerce un effet répulsif plus fort qu'un doublet de liaison.
10. Le tétrachlorométhane CCl_4 est une molécule polaire.

Exercice n° 2 : Halogénure d'hydrogène 🕒 ★

1. Donner la représentation de Lewis des molécules de fluorure d'hydrogène HF et d'iodure d'hydrogène HI. Expliquer pourquoi ces deux molécules sont polaires, et déterminer le sens de leur moment dipolaire.
2. Le moment dipolaire de HF vaut 1,82 D. Sachant que la distance H–F dans la molécule est de 91,8 pm, calculer les charges partielles portées par chaque atome.
3. Le moment dipolaire de HI vaut 0,38 D. Sachant que la distance H–I dans la molécule est de 162 pm, calculer les charges partielles portées par chaque atome.
4. Comparer et commenter les résultats obtenus pour HF et HI.

Exercice n° 3 : Formules mésomères 🕒 ★

1. Pour les espèces suivantes, donner une représentation de Lewis où tous les atomes respectent la règle de l'octet, puis identifier les électrons délocalisés, en déduire l'ensemble des formules mésomères représentatives : ozone O_3 , ion carbonate CO_3^{2-} , ion nitrate NO_3^- .
2. Comparer les deux longueurs O–O de l'ozone, les trois longueurs C–O du carbonate et les trois longueurs N–O du nitrate.

Savoir appliquer son cours

Exercice n° 4 : Composés soufrés ⌚★★

- Donner la structure de Lewis et la géométrie de la molécule H_2S (on précise S : $Z = 16$).
Quel est le moment dipolaire de H_2S à l'état gazeux? On donne la valeur de l'angle $\widehat{\text{HSH}} = 92^\circ$ et la valeur du moment dipolaire de la liaison SH : $\mu_{\text{SH}} = 0,7 \text{ D}$.
- Donner les structures de Lewis ainsi que la géométrie VSEPR des composés suivants : SO_2 ; SO_3 ; SO_3^{2-} ; SO_4^{2-} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$; SF_4 et SF_6 .

Exercice n° 5 : Molécules de formule brute $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ⌚★

On cherche à recenser toutes les molécules dont la formule est $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ et telles que la règle de l'octet soit satisfaite sur chaque atome.

- Donner la structure de Lewis et la géométrie des 2 molécules correspondant à l'enchaînement C–C–O.
- Même question pour une molécule cyclique.
- Donner une structure correspondant à l'enchaînement C–O–C. Montrer qu'elle ne peut être décrite qu'avec une séparation de charges. Compléter la description de la molécule en sachant que les 2 liaisons C–O sont égales. Quelle est la géométrie de cette molécule?

Exercice n° 6 : Comparaison azote-phosphore ⌚★★

- Sachant que pour l'atome d'azote, $Z = 7$, préciser sa structure électronique.
- Écrire les structures de Lewis de l'ammoniac NH_3 , de l'hydroxylamine NH_2OH , du chlorure de nitrosyle ClNO et de l'acide nitrique HNO_3 . Dans tous ces édifices, l'azote est l'atome central.
- En utilisant la méthode VSEPR, donner la géométrie de toutes ces molécules.
- Le phosphore appartient à la même colonne que l'azote et peut conduire à l'ion PF_6^- . Déduire sa structure et sa géométrie.
Pourquoi l'analogie n'existe pas dans la chimie de l'azote.

Données : ${}_8\text{O}$, ${}_9\text{F}$, ${}_{15}\text{P}$ et ${}_{17}\text{Cl}$

Exercice n° 7 : La chimie du chlore ⌚★

- Le chlore a pour numéro atomique $Z = 17$. À quoi correspond Z ? Donner la structure électronique de l'atome de chlore dans son état fondamental.
- Donne la structure de Lewis ainsi que la géométrie des entités suivantes : Cl_2 , ClO_4^- et ClO_3^- .

Exercice n° 8 : Angles de valence ⌚★

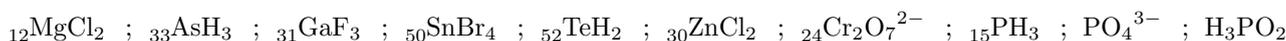
Interpréter les différences observées pour les angles de valence dans les composés suivants :

- NH_3 : 107° ; PH_3 : 93° ; AsH_3 : $91,58^\circ$
- PF_3 : angle inférieur à celui de PCl_3 .

S'entraîner

Exercice n° 9 : Entraînement sur les structures de Lewis ⌚★★

Déterminer les structures de Lewis ainsi que les géométries des entités suivantes :



Exercice n° 10 : Oxydes de métaux de transition ⌚★

- Donner la configuration électronique fondamentale du manganèse Mn ($Z = 25$), du chrome Cr ($Z = 24$) et de l'osmium Os ($Z = 76$), donner leur nombre d'électrons de valence.
- Représenter le schéma de Lewis de l'ion permanganate MnO_4^- , du trioxyde de chrome CrO_3 et du tétraoxyde d'osmium OsO_4 .
- Quel est le principal défaut de la représentation de Lewis pour ces composés métalliques?

Exercice n° 11 : La molécule d'eau ⌚★★

- Donner la structure de Lewis de la molécule d'eau.
- Indiquer à l'aide de la théorie VSEPR, la géométrie de cette molécule. Quelle est la valeur de l'angle (HOH), noté θ , prévue par la méthode VSEPR?
- Déterminer la valeur exacte de θ , sachant que le moment dipolaire de la liaison O–H s'élève à 1,51 D et que le moment dipolaire résultant de la molécule d'eau vaut 1,85 D.
- Expliquer pourquoi la liaison O–H est polarisée. Déterminer le pourcentage de caractère ionique de cette liaison.

Donnée : $d_{\text{O-H}} = 96 \text{ pm}$.

Exercice n° 12 : La molécule de peroxyde d'hydrogène ☹️★★

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est caractérisée par des longueurs de liaison : $d_{\text{O}-\text{O}} = 149 \text{ pm}$; $d_{\text{O}-\text{H}} = 101 \text{ pm}$ et par deux angles entre les liaisons $\theta(\widehat{\text{OOH}}) = 101,5^\circ$ et entre les deux plans $(\text{OOH}) \varphi = 94^\circ$.

1. Donner la structure de Lewis puis la géométrie selon la méthode VSEPR de la molécule de peroxyde d'hydrogène. La représenter dans l'espace en faisant apparaître les deux angles θ et φ .
2. Proposer une explication qualitative à l'empêchement à la libre rotation des groupements $\text{O}-\text{H}$ autour de l'axe de la liaison $\text{O}-\text{O}$.
3. Évaluer le moment dipolaire de la molécule. On rappelle que pour l'eau, $\mu = 1,85 \text{ D}$ et $\widehat{\text{HOH}} = 105^\circ$

Exercice n° 13 : Étude de quelques composés de la colonne 15 ☹️★★

1. Donner une structure de Lewis de la molécule de phosphine PH_3 . En déduire la géométrie de cette molécule.
2. Justifier la diminution du moment dipolaire μ pour la série suivante.

Molécule	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
$\mu \text{ (D)}$	1,47	0,58	0,20	0,12

3. Expliquer la différence entre les angles valenciel dans l'ammoniac ($\widehat{\text{HNNH}} = 107,5^\circ$) et dans la phosphine ($\widehat{\text{HPH}} = 93,3^\circ$).
4. Interpréter l'évolution du moment dipolaire dans la série suivante.

Molécule	NF_3	PF_3	AsF_3
$\mu \text{ (D)}$	0,235	1,03	2,59

5. Quelle est la charge partielle de l'atome de fluor dans les composés suivants? Justifier l'évolution observée.

Molécule MF_3	NF_3	PF_3	AsF_3
Angle $\widehat{\text{FMF}}$ ($^\circ$)	102,5	100	102
Distance $\text{M}-\text{F}$ (pm)	136	153,5	171,2

Exercice n° 14 : Parlons mésométrie ⌚ ★★

Dans un nombre important de composés chimiques, l'explication correcte des longueurs de liaisons expérimentales fait appel au concept de mésomérie. Les distances d_{A-B} , relatives aux trois éléments carbone, azote et oxygène, sont données ci-après en fonction du caractère simple, double ou triple de la liaison A–B :

A–B	d_{A-B} (pm)	$d_{A=B}$ (pm)	$d_{A\equiv B}$ (pm)
C–C	154	134	120
C–N	147	126	116
C–O	143	120	113
N–N	145	125	110
N–O	145	120	-
O–O	147	121	-

- Le protoxyde d'azote, longtemps utilisé comme gaz anesthésique, a pour formule N_2O .
 - Écrire toutes les formules mésomères possibles pour N_2O selon que l'atome central est un atome d'azote ou l'atome d'oxygène.
 - Rechercher, parmi toutes les formules de Lewis possibles, celle(s) susceptible(s) de décrire le plus correctement le protoxyde d'azote N_2O .
 - Sachant que les longueurs réelles des liaisons sont $d_{N-N} = 113$ pm et $d_{N-O} = 119$ pm, commenter ce résultat.
- L'ion azoture N_3^- présente une structure linéaire ; une seule longueur de liaison $d_{N-N} = 116$ pm est expérimentalement observée dans ce composé.
 - Établir les différentes formules mésomères de cet ion.
 - Commenter sa structure en liaison avec l'hybride de résonance.
 - Le méthylazoture CH_3-N_3 dérive de l'ion azoture. Rechercher les différentes formules de résonance et expliquer pourquoi l'une d'entre elles n'a qu'une contribution limitée à l'hybride de résonance.

Exercice n° 15 : Interactions entre gaz rares ⌚ ★

- Sachant que $Z(Ne) = 10$, $Z(Ar) = 18$, $Z(Kr) = 36$ et $Z(Xe) = 54$, classer ces gaz rares par ordre croissant de rayon atomique.
- Quelles sont les interactions susceptibles d'intervenir entre les atomes d'un gaz rare ?
- En déduire une explication de l'évolution de la température d'ébullition dans la colonne des gaz rares :

Élément	Ne	Ar	Kr	Xe
$T_{éb}$ (K)	27	87	120	165

Exercice n° 16 : Isomères du dichloroéthène ⌚ ★★

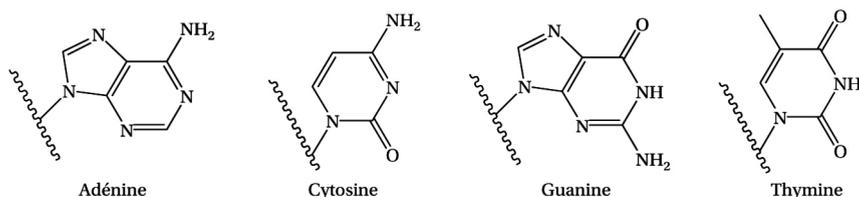
On considère l'isomère *Z* et l'isomère *E* du 1,2-dichloroéthène : la température d'ébullition sous 1 atm de l'isomère *Z* est $T_{éb}(Z) = 60^\circ C$ et celle de l'isomère *E* est $T_{éb}(E) = 40^\circ C$.



- Comparer le volume des molécules de l'isomère *Z* et des molécules de l'isomère *E*. Que peut-on en déduire quant à l'intensité des interactions de London d'une part entre les molécules de l'isomère *Z* et d'autre part entre les molécules de l'isomère *E* ?
- Déterminer pour chacun des deux isomères si la molécule est polaire ou non, et si elle est protique ou non.
- Expliquer l'évolution de la température d'ébullition pour ces deux molécules.

Exercice n° 17 : Bases de l'ADN ⌚ ★

Sachant que les paires de bases de l'ADN s'apparient par liaisons hydrogène, expliquer quels nucléotides sont complémentaires.



Le symbole  représente l'armature de phosphate-ribose de l'ADN.

Exercice n° 18 : Évolution des propriétés des alcools et des éthers 🕒★★

Comparer et expliquer l'évolution des propriétés des alcools et des éthers suivants :

Nom	Représentation	T_{vap} sous 1 atm	Solubilité dans l'eau
éthanol		78 °C	infinie
méthoxyéthane		-24 °C	très soluble
hexan-1-ol		157 °C	peu soluble
1-propoxypropane		90 °C	très peu soluble

Exercice n° 19 : Acides fumarique et maléique 🕒★★

Nom	Représentation	T_{fus} sous 1 atm	Solubilité dans l'eau
acide maléique		130 °C	788 g · L ⁻¹
acide fumarique		286 °C	7 g · L ⁻¹

- Donner la forme de Lewis la plus représentative des molécules d'acide maléique et d'acide fumarique. En déduire le sens de leur moment dipolaire et comparer leur norme.
- Quels sont les deux types d'interactions faibles intermoléculaires et intramoléculaires susceptibles d'intervenir pour ces deux molécules ?
- Commenter et expliquer l'évolution des propriétés des deux molécules. En déduire quelle est l'interaction prépondérante à l'état solide et l'interaction prépondérante en solution dans l'eau dans le cas de ces deux espèces chimiques.

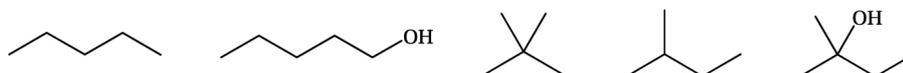
Exercice n° 20 : Solubilité des alcools 🕒★

Expliquer l'évolution de la solubilité de ces alcools dans l'eau :

Nom	Représentation	Solubilité dans l'eau
éthanol		infinie
propan-1-ol		infinie
butan-1-ol		80 g · L ⁻¹
pentan-1-ol		22 g · L ⁻¹
hexan-1-ol		7 g · L ⁻¹
heptan-1-ol		3 g · L ⁻¹

Exercice n° 21 : Analyse de structures 🕒★

- Pour chacune des espèces suivantes, déterminer si la molécule est polaire ou non, et si elle est protique ou non.



- Quelles sont les interactions intermoléculaires susceptibles d'intervenir pour chacune de ces espèces ?
- Pour les espèces qui appartiennent à la même famille de composés chimiques, classer les molécules par ordre croissant de volume.
- En déduire un classement de ces cinq espèces chimiques par ordre de température d'ébullition croissante.

Corrections



Correction de l'exercice n° 1 « Vrai ou faux ? » :

1. Faux. Par exemple dans l'ion H_3O^+ , l'atome O respecte la règle de l'octet et porte une charge positive.
2. Faux. Par exemple le bore a trois électrons de valence et peut former quatre liaisons covalentes comme dans l'ion BH_4^- .
3. Vrai.
4. Faux. Par exemple dans la molécule d'ozone O_3 qui est neutre, un atome O porte une charge +1 et un atome O porte une charge -1.
5. Vrai.
6. Faux. Le moment dipolaire est orienté de la charge - vers la charge +, c'est-à-dire de l'atome le plus électro-négatif vers l'atome le moins électro-négatif.
7. Vrai.
8. Faux. Dans la molécule d'éthène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, les atomes C sont de géométrie triangulaire avec des angles d'environ 120° : comme une liaison double est plus répulsive qu'une liaison simple, l'angle HCH est légèrement inférieur à 120° .
9. Vrai.
10. Faux. Les liaisons C-Cl sont polarisées mais comme la molécule de tétrachlorométhane CCl_4 est de la forme d'un tétraèdre régulier, la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons est nulle.



Correction de l'exercice n° 2 « Halogénure d'hydrogène » :

1. Les molécules de fluorure d'hydrogène HF et d'iodure d'hydrogène HI sont polaires parce que H est moins électro-négatif que F et que I :

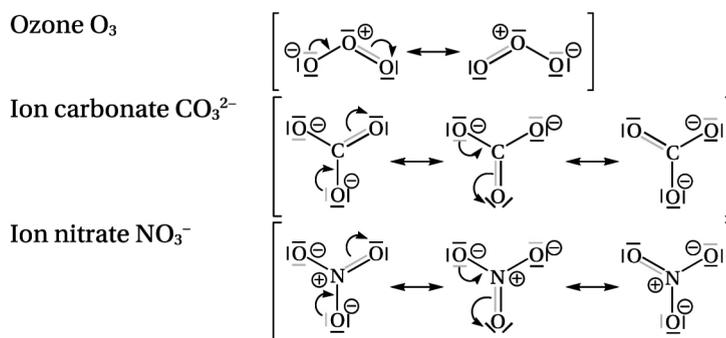


2. La norme du moment dipolaire est : $p = q_1 \times d_{\text{HF}}$, on en déduit : $q_1 = p/d_{\text{HF}} = 6,54 \times 10^{-20} \text{ C}$.
L'atome F porte une charge $-6,54 \times 10^{-20} \text{ C}$, l'atome H porte une charge $+7,19 \times 10^{-20} \text{ C}$.
3. La norme du moment dipolaire est : $p = q_2 \times d_{\text{HI}}$, on en déduit : $q_2 = p/d_{\text{HI}} = 7,82 \times 10^{-21} \text{ C}$.
L'atome I porte une charge $-7,82 \times 10^{-21} \text{ C}$, l'atome H porte une charge $+7,82 \times 10^{-21} \text{ C}$.
4. Les charges partielles sont environ 10 fois plus faibles dans le cas de HI que dans le cas de HF, en effet HF est très polarisée parce que H et F ont des électro-négativités très différentes, au contraire HI est peu polarisée car H et I ont des électro-négativités assez proches.



Correction de l'exercice n° 3 « Formules mésomères » :

1. Représentations de Lewis (les électrons délocalisés sont représentés en gris) :

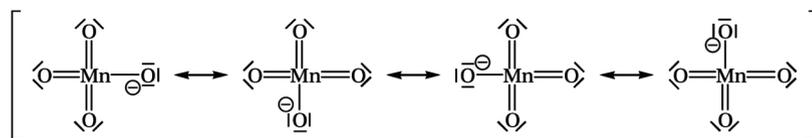


2. Dans la molécule d'ozone, les deux formules mésomères sont équivalentes, donc les deux longueurs O-O sont égales, intermédiaires entre la longueur d'une liaison simple et d'une liaison double. De même, dans les ions carbonate et nitrate, les trois formules mésomères sont équivalentes, donc les trois longueurs C-O sont égales et les trois longueurs N-O sont égales, intermédiaires entre la longueur d'une liaison simple et d'une liaison double.

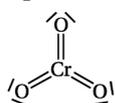


Correction de l'exercice n° 10 « Oxydes de métaux de transition » :

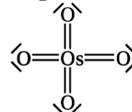
- ${}_{25}\text{Mn}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ 7 électrons de valence
 ${}_{24}\text{Cr}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ 6 électrons de valence
 ${}_{76}\text{Os}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^6$ 8 électrons de valence
- Ion permanganate MnO_4^- (valence 7 pour le manganèse) :



Trioxyde de chrome CrO_3
(valence 6 pour le chrome) :



Tétra-oxyde d'osmium OsO_4
(valence 8 pour l'osmium) :



- Dans ces trois composés, le centre métallique est beaucoup moins électronégatif que l'oxygène, la liaison est donc en réalité de nature ionique plutôt que de nature covalente comme le laisse penser la représentation de Lewis.



Correction de l'exercice n° 11 « La molécule d'eau » :

- cf cours
- AX_2E_2 donc la valeur théorique de $\theta = 109,5^\circ$.
- On obtient assez rapidement :

$$\theta = 2 \arccos \left(\frac{\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{O-H}}} \right) \stackrel{\text{A.N.}}{=} 104^\circ$$

- La polarisation de la liaison est due à la différence d'électronégativité entre O et H.

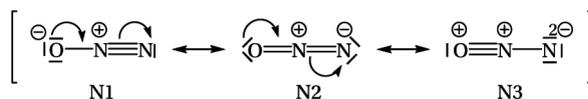
$$\mu_{\text{O-H}} = \delta \times e \times d_{\text{O-H}} \Rightarrow \delta = \frac{\mu_{\text{O-H}}}{e \times d_{\text{O-H}}} \stackrel{\text{A.N.}}{=} \frac{1,51 \times 3,34 \times 10^{-30}}{1,6 \times 10^{-19} \times 96 \times 10^{-12}} = 0,33$$

La liaison O–H a un pourcentage d'ionicité de 33%.

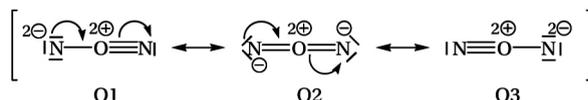


Correction de l'exercice n° 14 « Parlons mésomérie » :

- Première hypothèse, l'atome central est N :



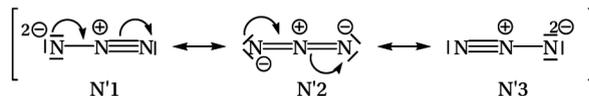
Deuxième hypothèse, l'atome central est O :



- Première hypothèse, l'atome central est N : les formes N1 et N2 présentent deux charges formelles, alors que la forme N3 en présente quatre : les formes N1 et N2 sont plus représentatives de la molécule réelle. Dans la forme N1 la charge négative est portée par l'oxygène, alors que dans la forme N2 la charge négative est portée par l'azote. L'oxygène étant plus électronégatif que l'azote, on en déduit que la forme N1 est plus représentative de la molécule réelle.
 - Deuxième hypothèse, l'atome central est O : dans les trois formes O1, O2 et O3, pour respecter la règle de l'octet on est obligé de faire apparaître 4 charges formelles (2 positives et 2 négatives) et de faire porter deux charges positives à l'oxygène alors qu'il est plus électronégatif que l'azote. On en déduit qu'aucune de ces trois formes ne peut décrire correctement la molécule réelle.
 - Conclusion : l'hypothèse où l'atome central est N est la plus réaliste (on retrouve ici le résultat du cours : l'atome central est généralement l'atome le moins électronégatif).
- Les longueurs réelles de liaison correspondent aux formes N1 et N2, avec un poids un peu plus fort pour la forme N1 :
 - La liaison N–N est intermédiaire entre une liaison double (125 pm) et une liaison triple (110 pm) : expérimentalement on mesure $d_{\text{NN}} = 113 \text{ pm}$.

— La liaison O–N est intermédiaire entre une liaison simple (145 pm) et une liaison double (120 pm) : expérimentalement on mesure $d_{\text{NO}} = 119 \text{ pm}$, ce qui montre que la forme N3 (où la liaison O–N est triple) a tout de même un petit poids dans la description de la molécule réelle.

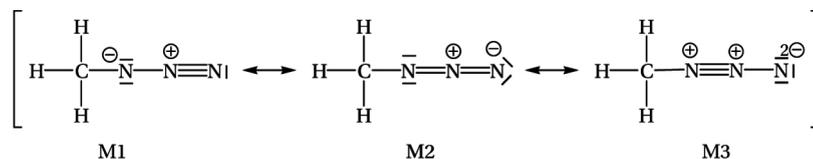
4. L'ion azoture N_3^- est isoélectronique de la molécule N_2O , il compte 16 électrons de valence à répartir dans la structure de Lewis : chaque formule mésomère de l'ion azoture fait apparaître trois charges formelles (une positive, deux négatives), les trois formules mésomères doivent donc avoir un poids similaire dans la description de l'ion réel. Les formes N'1 et N'3 sont rigoureusement équivalentes, elles ont donc exactement la même contribution à la description de l'ion.



Les deux formes de même poids N'1 et N'3 sont symétriques l'une de l'autre par rapport à l'atome central, de plus la forme N'2 est symétrique par rapport à l'atome central. On en déduit que l'ion azoture réel est lui-même symétrique par rapport à l'atome central, donc que les deux distances N–N doivent être égales. Expérimentalement, on mesure bien deux distances N–N égales.

La distance mesurée est $d_{\text{NN}} = 116 \text{ pm}$, intermédiaire entre une liaison double (125 pm) et une liaison triple (110 pm), ce qui montre qu'il faut bien tenir compte des trois formules mésomères pour décrire correctement l'ion azoture.

5. Le méthyl-azoture $\text{CH}_3\text{--N}_3$ dérive de l'ion azoture :



La forme M3 fait apparaître 4 charges formelles, alors que les formes M1 et M2 n'en font apparaître que 2. On en déduit que seules les formes M1 et M2 ont une contribution importante à la description de l'hybride de résonance, et que la forme M3 a une contribution très faible.



Correction de l'exercice n° 15 « Interactions entre gaz rares » :

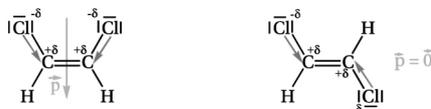
- Les atomes Ne, Ar, Kr et Xe apparaissent dans cet ordre dans la 18^e colonne du tableau périodique. En descendant dans une colonne de la classification périodique, le rayon atomique augmente, donc $r(\text{Ne}) < r(\text{Ar}) < r(\text{Kr}) < r(\text{Xe})$.
- Les atomes de gaz rares sont apolaires et ne peuvent pas engager de liaisons H, donc les forces de Van der Waals de type dipôle instantané – dipôle induit (forces de London) sont les seules interactions susceptibles d'assurer la cohésion entre les atomes de gaz rare.
- Plus le volume d'un atome est grand, plus il est polarisable : d'après la question 1, on en déduit que Ne est moins polarisable que Ar, qui est moins polarisable que Kr, qui est moins polarisable que Xe. Les interactions de London augmentent avec la polarisabilité des atomes, c'est-à-dire que la cohésion entre les atomes augmente avec la polarisabilité des atomes, c'est pourquoi la température d'ébullition augmente quand on descend dans la 18^e colonne de la classification périodique.



Correction de l'exercice n° 16 « Isomères du dichloroéthène » :

- Les deux isomères *Z* et *E* ont approximativement le même volume, donc ils ont environ la même valeur de polarisabilité. Les interactions de London augmentent avec la polarisabilité des espèces chimiques, on en déduit que l'intensité des interactions de London est du même ordre de grandeur pour l'isomère *Z* et pour l'isomère *E*.
- Le chlore est plus électronégatif que le carbone, on en déduit que les liaisons C–Cl sont polarisées de Cl vers C. En revanche, la différence d'électronégativité est très faible entre C et H, on considère en général que les liaisons C–H ne sont pas polarisées.

Le moment dipolaire d'une molécule est en première approximation égal à la somme des moments dipolaires des liaisons covalentes polarisées de la molécule. On en déduit que l'isomère *Z* est polaire alors que l'isomère *E* est apolaire.



Les atomes H de ces deux molécules sont portés par des atomes C, aucun des deux isomères ne peut donc établir de liaisons hydrogène, ils sont tous les deux aprotiques.

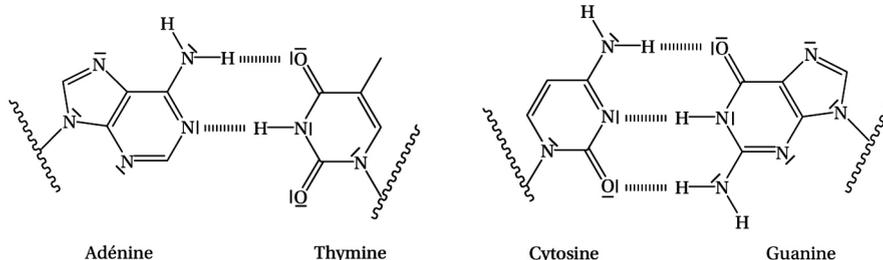
3. Les interactions de London sont du même ordre de grandeur pour les deux isomères, mais les interactions de Debye et de Keesom sont non nulles pour l'isomère qui est polaire alors qu'elles sont nulles pour l'isomère qui est apolaire. On en déduit que les forces de cohésion de Van der Waals sont plus importantes entre les molécules de l'isomère *Z* qui est polaire qu'entre les molécules de l'isomère *E* qui est apolaire, c'est pourquoi la température de fusion de l'isomère *Z* est supérieure à celle de l'isomère *E*.



Correction de l'exercice n° 17 « Bases de l'ADN » :

Les paires de bases de l'ADN s'apparient par liaisons hydrogène :

- Le couple A-T s'associe par 2 liaisons H : l'adénine donne une liaison H et accepte une liaison H, la thymine accepte une liaison H et donne une liaison H (elle accepte une troisième liaison H, mais cette position n'est pas utilisée).
- Le couple C-G s'associe par 3 liaisons H : la cytosine donne une liaison H et en accepte deux, la guanine accepte une liaison H et en donne deux.



Correction de l'exercice n° 18 « Évolution des propriétés des alcools et des éthers » :

Dans cet exercice, il s'agit de comparer des molécules présentant deux fonctions chimiques différentes : deux alcools (éthanol et hexanol) et deux éthers (méthoxyméthane et propoxypropane). Parmi ces molécules, deux possèdent deux atomes de carbone (éthanol et méthoxyméthane) et deux possèdent six atomes de carbone (hexanol et propoxypropane).

Température de vaporisation :

- Pour deux molécules qui présentent la même fonction chimique, la molécule qui a le plus de carbones a un volume plus grand, elle est donc plus polarisable : elle peut établir des interactions dipôle instantané – dipôle induit plus fortes (forces de London). La cohésion du liquide est donc plus forte pour la molécule qui a le plus grand volume :
 $T_{\text{vap}}(\text{éthanol}) < T_{\text{vap}}(\text{hexanol})$ et $T_{\text{vap}}(\text{méthoxyméthane}) < T_{\text{vap}}(\text{propoxypropane})$.
- Pour deux molécules avec le même nombre de carbones, donc approximativement le même volume, l'alcool présente une cohésion du liquide plus grande que l'éther car l'alcool est capable d'établir des liaisons hydrogène intermoléculaires alors que l'éther ne le peut pas :
 $T_{\text{vap}}(\text{éthanol}) > T_{\text{vap}}(\text{méthoxyméthane})$ et $T_{\text{vap}}(\text{hexanol}) > T_{\text{vap}}(\text{propoxypropane})$.

Solubilité dans l'eau :

La solubilité dans l'eau (solvant très polaire et protique) est d'autant meilleure que la molécule est polaire, qu'elle peut établir des liaisons hydrogène et qu'elle a peu de parties hydrophobes.

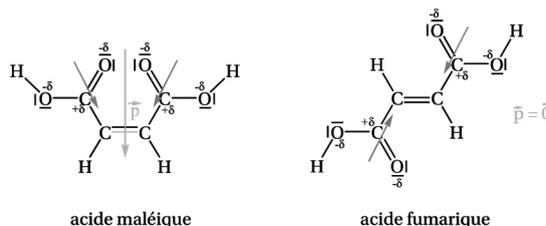
- Pour deux molécules qui sont polaires et qui peuvent établir des liaisons hydrogène, celle qui a la plus petite partie hydrophobe est la plus soluble dans l'eau : la solubilité de l'éthanol est très supérieure à celle de l'hexanol.
- De même pour deux molécules qui ne peuvent pas établir de liaisons hydrogène mais qui sont polaires, celle qui a la plus petite partie hydrophobe est la plus soluble dans l'eau : la solubilité du méthoxyméthane est très supérieure à celle du propoxypropane.



Correction de l'exercice n° 19 « Acides fumarique et maléique » :

1. L'oxygène est plus électronégatif que le carbone et que l'hydrogène, on en déduit que les liaisons C–O et O–H sont polarisées. En raison de la géométrie triangulaire de la fonction acide carboxylique (AX_3 , angle proche de 120°), on peut en déduire que les acides carboxyliques sont des fonctions polaires. En revanche, la différence d'électronégativité est très faible entre C et H, on considère en général que les liaisons C–H ne sont pas polarisées.

On en déduit que l'acide maléique possède un moment dipolaire parallèle à l'axe de symétrie de la molécule. Au contraire, l'acide fumarique possède un centre de symétrie, donc les moments dipolaires dus à chaque liaison se compensent et l'acide fumarique est quasiment apolaire.



2. (a) Interactions de Van der Waals :

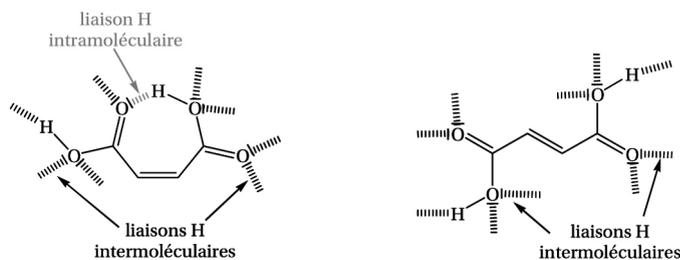
Les interactions de Van der Waals sont d'autant plus importantes que les moments dipolaires et la polarisabilité des molécules sont grands :

- l'acide maléique et l'acide fumarique ont sensiblement le même volume donc la même polarisabilité (l'acide fumarique est un peu plus volumineux, mais la différence n'est pas très grande), on en déduit que les interactions de London (dipôle instantané – dipôle induit) ont approximativement la même intensité pour les deux molécules,
- les interactions de Debye (dipôle permanent – dipôle induit) et de Keesom (dipôle permanent – dipôle permanent) sont non nulles pour l'acide maléique qui est polaire alors qu'elles sont nulles pour l'acide fumarique qui est apolaire.

(b) Liaisons hydrogène :

La fonction acide carboxylique comporte un atome H lié de manière covalente à un atome O et des atomes O qui possèdent des doublets non-liants : les acides carboxyliques peuvent établir des liaisons hydrogène, ils sont protiques.

L'acide fumarique est capable d'engager de nombreuses liaisons H intermoléculaires. Au contraire, l'acide maléique peut engager une liaison H intramoléculaire, donc beaucoup moins de liaisons H intermoléculaires.



3. D'un côté, les forces de cohésion de Van der Waals sont plus importantes entre les molécules d'acide maléique qui est polaire qu'entre les molécules d'acide fumarique qui est apolaire. Mais d'un autre côté, les liaisons hydrogène intermoléculaires sont plus nombreuses entre les molécules d'acide fumarique qui ne peut pas établir de liaison H intramoléculaire qu'entre les molécules d'acide maléique qui peut établir des liaisons H intramoléculaires. Ces deux effets sont antagonistes.

— Température de fusion :

On observe expérimentalement que la température de fusion de l'acide maléique est inférieure à celle de l'acide fumarique. On en déduit que dans le cas des acides maléique et fumarique, les liaisons H ont un effet prépondérant en phase solide, parce qu'elles participent à la structuration du cristal solide.

— Solubilité dans l'eau :

On observe expérimentalement que l'acide maléique est très soluble dans l'eau alors que l'acide fumarique est peu soluble dans l'eau. On en déduit que dans le cas de la solubilité des acides maléique et fumarique dans l'eau, les interactions dipolaires de Van der Waals (interactions de Keesom et Debye) ont un effet plus important que le nombre de liaisons H qu'un composé peut engager.



Correction de l'exercice n° 20 « Solubilité des alcools » :

On observe expérimentalement que la solubilité des alcools dans l'eau diminue quand la longueur de la chaîne carbonée augmente. En effet, les alcools sont composés de deux parties distinctes :

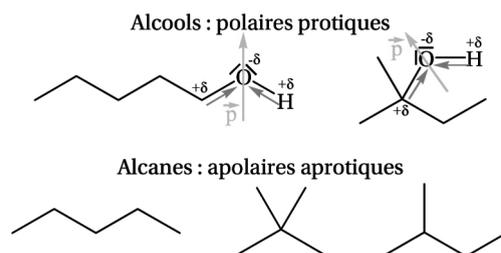
- Une partie polaire protique (la fonction OH) très soluble dans l'eau grâce aux interactions de Van der Waals de type dipôle permanent – dipôle permanent (forces de Keesom) et aux liaisons hydrogène, appelée partie hydrophile.
- Une partie apolaire aprotique (la chaîne carbonée) insoluble dans l'eau, appelée partie hydrophobe.

Lorsque la chaîne carbonée est courte, les interactions engagées par la fonction OH avec l'eau suffisent à assurer la solubilité de l'alcool dans l'eau (éthanol et propanol sont infiniment solubles dans l'eau). Mais lorsque la chaîne carbonée devient plus longue, l'effet hydrophobe augmente et l'alcool est de moins en moins soluble dans l'eau (seulement $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'heptanol dans 1 L d'eau).

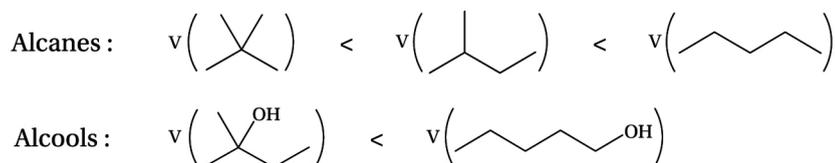


Correction de l'exercice n° 21 « Analyse de structures » :

1. L'oxygène est plus électronégatif que le carbone et que l'hydrogène, on en déduit que les liaisons C–O et O–H sont polarisées. En raison de la géométrie coudée de la fonction alcool (AX_2E_2 , angle proche de $109,5^\circ$), on peut en déduire que les alcools sont des molécules polaires. De plus, la fonction alcool comporte un atome H lié de manière covalente à un atome O et un atome O qui possède des doublets non-liants : les alcools peuvent établir des liaisons hydrogène, ils sont protiques. En revanche, la différence d'électronégativité est très faible entre C et H, on considère en général que les liaisons C–H ne sont pas polarisées. On en déduit que les alcanes sont des molécules apolaires. De plus, tous les atomes H des alcanes sont liés à des atomes C, les alcanes ne peuvent donc pas établir de liaisons hydrogène, ils sont aprotiques.



2. Pour les alcanes qui sont apolaires et aprotiques, les seules interactions susceptibles d'intervenir sont les forces de London (dipôle instantané – dipôle induit).
Pour les alcools qui sont polaires et protiques, il faut ajouter aux forces de London les forces de Debye (dipôle permanent – dipôle induit), de Keesom (dipôle permanent – dipôle permanent), et les liaisons hydrogène.
3. Pour des chaînes qui comptent le même nombre de carbone, plus la chaîne est ramifiée plus le volume de la molécule est petit. Classement par volume croissant :



4. Les interactions de cohésion intermoléculaires sont plus fortes pour les molécules polaires et protiques (London + Debye + Keesom + liaisons H) que pour les molécules apolaires et aprotiques (uniquement London) : on en déduit que les espèces protiques polaires ont toutes une température d'ébullition plus élevée que les espèces aprotiques apolaires.

À l'intérieur de chaque catégorie, les interactions de London augmentent avec la polarisabilité, c'est-à-dire avec le volume des molécules : on en déduit que les espèces les plus volumineuses ont des températures d'ébullition plus élevées que les espèces les moins volumineuses.

On obtient par ordre de température d'ébullition croissante :

