

Correction du TD d'application



I Moment dipolaire et charges partielles

Données : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, et $1 \text{ D} = \frac{1}{3} \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$

- 1 Pour la molécule HF, le moment dipolaire vaut $p = 1,83 \text{ D}$, et la longueur de liaison est de 92 pm . Calculer les charges partielles portées par chaque atome.

Réponse

$\chi_{\text{H}} < \chi_{\text{F}}$, donc H porte la charge $+q$ et F la charge $-q$, avec $p = q\ell_{\text{H-F}}$; ainsi

$$q = \frac{p}{\ell_{\text{H-F}}} = 6,6 \times 10^{-20} \text{ C} \approx 0,4 \times e$$

- 2 Pour la molécule LiF, la longueur de liaison vaut 152 pm . La charge partielle positive est $q = 0,9 \times e$. Calculer le moment dipolaire de cette molécule p et préciser son orientation.

Réponse

$\vec{p}$ est le long de la liaison covalente et dirigé de F vers Li. Son moment dipolaire p est :

$$p = q\ell_{\text{Li-F}} = 6,57 \text{ D}$$



II Monoxyde de carbone

La molécule de monoxyde de carbone est constituée d'un atome d'oxygène ($Z = 8$) et d'un atome de carbone ($Z = 6$).

- 1 Donner le nombre d'électrons de valence des atomes d'oxygène et de carbone.

Réponse

C : 2^e colonne du bloc p, donc 4 électrons de valence.

O : 4^e colonne du bloc p, donc 6 électrons de valence.

- 2 Expliquer pourquoi le carbone est tétravalent (susceptible de former 4 liaisons covalentes).

Réponse

Le carbone est tétravalent puisqu'il appartient à la deuxième période, et donc respecte forcément la règle de l'octet : comme il compte quatre électrons de valence, il peut former 4 liaisons pour s'entourer d'un octet.

L'étude précise de sa configuration électronique donne cependant un état de base avec un doublet non-liant et 2 électrons célibataires (HUND) ; il se trouve qu'on le trouve le plus souvent sous une forme excitée $1s^2 2s^1 2p^3$ où tous les spins sont parallèles et tous les électrons sont célibataires, d'où les 4 liaisons (hors programme).

- 3 Proposer une représentation de LEWIS de monoxyde de carbone.

Réponse

Nombre total d'électrons de valence : $4 + 6 = 10$ soit 5 doublets. On a forcément une liaison simple au moins, et il resterait 4 doublets à placer. S'ils étaient tous non liants, il en faudrait 3 sur C et 3 sur O pour leur faire respecter l'octet : c'est 2 de plus que disponible. Il y a donc une **liaison triple**, et finalement :



- 4 La formule de LEWIS proposée est-elle alors en accord avec les électronégativités du carbone et de l'oxygène ?

Réponse

La formule proposée n'est pas en accord avec les électronégativités puisque $\chi_{\text{O}} > \chi_{\text{C}}$, mais c'est C qui porte la charge moins (excès d'électrons). Il n'est pas possible de construire un schéma de LEWIS respectant à la fois la règle de l'octet et l'électronégativité, c'est ici la règle de l'octet qui s'impose.



III Caractéristiques de quelques solvants

On s'intéresse aux solvants suivants :

Nom	Eau	Méthanol	Hexane	DMF ¹	Acétonitrile
Représentation	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{H}$	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \diagup \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{N}$
Moment dipolaire	1,8 D	1,65 D	0 D	3,8 D	3,9 D
Permittivité relative (ϵ_r)	78,5	32,6	2,0	36,7	37,5

¹ DMF est l'abréviation de diméthylformamide.

- 1 Identifier les solvants polaires et apolaires.

Réponse

Tous sont polaires, sauf l'hexane.



- 2 Identifier les solvants protiques et aprotiques.

Réponse

L'eau et le méthanol sont protiques, pas les autres.



- 3 Identifier les solvants peu dispersifs, dispersifs, fortement dispersifs.

Réponse

L'hexane n'est pas dispersif, le méthanol, le DMF et l'acétonitrile sont dispersifs, l'eau est fortement dispersive.



- 4 Tous ces solvants sont miscibles entre eux, à l'exception de l'hexane. Expliquer pourquoi.

Réponse

La présence d'un moment dipolaire sur chacune de ces molécules permet des interactions attractives de VAN DER WAALS. L'hexane ne présente pas ces propriétés et ne se mélange donc pas bien aux autres.



IV Le phosphore

- 1 Donner le nombre d'électrons de valence du phosphore P.

Réponse

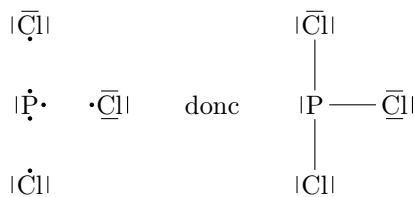
Famille de l'azote, 3^e colonne du bloc p, 15^e colonne du tableau : 5 électrons de valence.



- 2 Donner la représentation de LEWIS de la molécule PCl_3 .

Réponse

Le chlore est un halogène, d'où 7 électrons de valence. On met donc le phosphore au centre de l'édifice pour obtenir :

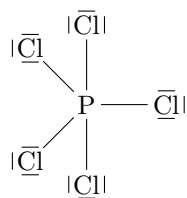


- 3 Le phosphore peut aussi former PCl_5 , pourquoi? Préciser sa structure de LEWIS.

Réponse

Le phosphore appartient à la troisième période, et peut donc être hypervalent (grâce à la sous-couche d non-remplie).

On obtient alors



Correction du TD d'entraînement



I Structures de LEWIS

1 Donner le schéma de LEWIS des espèces suivantes :



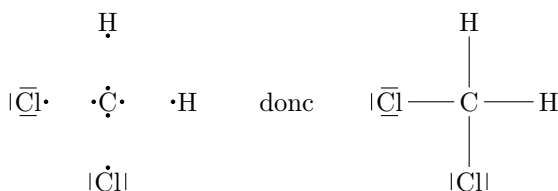
Réponse

◇ **Dichlorométhane CH_2Cl_2 :**

▷ Décompte des électrons :

- [H] : 1 électron de valence
- [C] : 2^e colonne bloc p, donc 4 électrons de valence
- [Cl] : halogène, 17^e colonne donc 7 électrons de valence.
- Total : $2 \times 1 + 4 + 2 \times 7 = 20$ électrons, 10 doublets.

▷ Méthode simple :

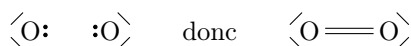


◇ **Dioxygène O_2 :**

▷ Décompte des électrons :

- [O] : 4^e colonne du bloc p, donc 6 électrons de valence
- Total : $2 \times 6 = 12$ électrons, 6 doublets.

▷ Méthode simple :

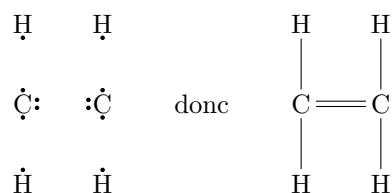


◇ **Éthène C_2H_4 :**

▷ Décompte des électrons :

- [H] : 1 électron de valence
- [C] : 14^e colonne donc 4 électrons de valence
- Total : $4 \times 1 + 2 \times 4 = 12$ électrons, 6 doublets.

▷ Méthode simple :



◇ **Ion oxonium H_3O^+ :**

▷ Décompte des électrons :

- [H] : 1 électron de valence
- [O] : 16^e colonne donc 6 électrons de valence
- Une charge $\oplus$, donc 1 électron en moins
- Total : $3 \times 1 + 6 - 1 = 8$ électrons, 4 doublets.

▷ Méthode simple : H est moins électronégatif que O, mais si la charge $\oplus$ était portée par un H il ne pourrait pas se lier : c'est forcément O qui la porte.



◇ **Ion hydroxyde HO^- :**

▷ Décompte des électrons :

- [H] donc 1 électron de valence
- [O] 4^e colonne bloc p donc 6 électrons de valence
- Une charge $\ominus$, donc 1 électron en plus
- Total : $1 + 6 + 1 = 8$ électrons, 4 doublets.

▷ Méthode simple :

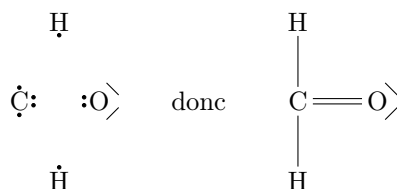


◇ **Méthanal H_2CO :**

▷ Décompte des électrons :

- [H] 1 électron de valence
- [C] 2^e colonne du bloc p donc 4 électrons de valence
- [O] 4^e colonne du bloc p donc 6 électrons de valence
- Total : $2 \times 1 + 4 + 6 = 12$ électrons, 6 doublets.

▷ Méthode simple : on a forcément une liaison C–O, mais il n'est pas évident de savoir où les H vont se lier. On commence donc par les placer entre C et O.

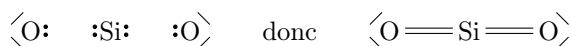


◇ **Dioxyde de silicium SiO_2 :**

▷ Décompte des électrons :

- [O] 4^e colonne du bloc p donc 6 électrons de valence
- [Si] famille du carbone donc 4 électrons de valence
- Total : $2 \times 6 + 4 = 16$ électrons, 8 doublets.

▷ Méthode simple :

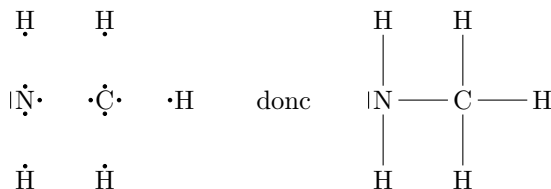


◇ **Méthylamine CH_3NH_2 :**

▷ Décompte des électrons :

- [H] 1 électron de valence
- [C] 2^e colonne du bloc p donc 4 électrons de valence
- [N] 3^e colonne du bloc p donc 5 électrons de valence
- Total : $5 \times 1 + 4 + 5 = 14$ électrons, 7 doublets.

▷ Méthode simple : H ne peut former qu'une seule liaison, on a forcément une liaison C–N.



2 L'ozone O_3 est une molécule non cyclique. Proposer une structure.

Réponse

◇ **Ozone O_3 :**

▷ Décompte des électrons :

- [O] 4^e colonne du bloc p donc 6 électrons de valence
- Total : $3 \times 6 = 18$ électrons, 9 doublets.

▷ Méthode simple : à tenter, mais pas simple d'obtenir un résultat convaincant.

▷ Méthode générale :

- **Squelette** : immédiat car la molécule est linéaire.

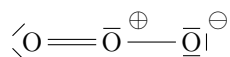
→ **Recherche de liaisons multiples** : le squelette implique au moins 2 liaisons, soit 7 doublets restants à placer. **Si tous les doublets restant étaient non liants**, pour respecter l'octet il en faudrait 3 sur les atomes du bout et 2 sur l'atome du milieu, soit $2 \times 3 + 2 = 8$: c'est un de plus que disponible. Il y a donc **une liaison double**.

→ On pose donc les doublets.

→ **Recherche des charges formelles** :

- Atome de gauche : il a 6 électrons qui l'entourent, contre 6 dans son état isolé : pas de charge.
- Atome central : il a 5 électrons qui l'entourent, donc une charge $\oplus$.
- Atome de droite : il a 7 électrons qui l'entourent, donc une charge $\ominus$.

▷ Conclusion :



3 a – Donner le schéma de LEWIS de l'acide sulfurique H_2SO_4 . Dans cette molécule, les quatre atomes d'oxygène sont reliés à l'atome de soufre.

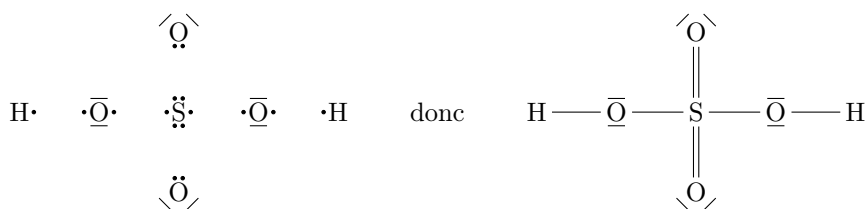
Réponse

◇ **Acide sulfurique H_2SO_4** :

▷ Décompte des électrons :

- [H] 1 électron de valence
- [O] 6 électrons de valence
- [S] famille de l'oxygène donc 6 électrons de valence
- Total : $2 \times 1 + 6 + 4 \times 6 = 32$ électrons, 16 doublets.

▷ Méthode simple : on nous donne l'information que les 4 atomes d'oxygène sont reliés au silicium. On a donc le squelette, et on complète les doublets en trouvant les deux liaisons doubles qui évitent les deux charges $\ominus$ sur les oxygènes. Comme le silicium appartient à la 3ème période, il est possible qu'il soit entouré de plus de 4 doublets (hypervalent).



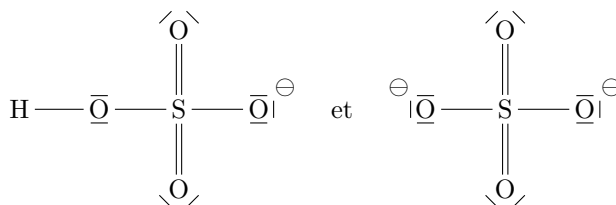
b – En déduire celles des ions HSO_4^- et SO_4^{2-} .

Réponse

◇ **Ions hydrogénosulfate HSO_4^- et l'ion sulfate SO_4^{2-}** :

▷ Décompte des électrons : Déjà effectué

▷ Méthode simple : on enlève un atome d'hydrogène à chaque fois, laissant donc le doublet de la liaison O–H sur l'atome d'oxygène correspondant, lui laissant une charge $\ominus$.



4 Donner le schéma de LEWIS des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- et carbonate CO_3^{2-} .

Réponse

◇ **Ion hydrogénocarbonate HCO_3^-** :

▷ Décompte des électrons :

- [H] 1 électron de valence
- [C] 4 électrons de valence
- [O] 6 électrons de valence
- Une charge $\ominus$, donc un électron en plus
- Total : $1 + 4 + 3 \times 6 + 1 = 24$ électrons, 12 doublets.

▷ Méthode simple : fonctionne... si on part bien ! O est le plus électronégatif des atomes de l'ion, on en déduit que c'est un des oxygènes qui la porte.

▷ Méthode générale :

→ **Squelette** : on pourrait partir avec une solution incluant une liaison O–O avec le H sur C, mais comme on sait qu'on va former CO_3^{2-} ensuite, il faut pouvoir enlever l'atome d'hydrogène sans se retrouver avec $\text{C}^\ominus$ qui est très peu commun. On mettra comme d'habitude l'atome qui fait le plus de liaisons au centre, avec l'hydrogène lié à un oxygène.

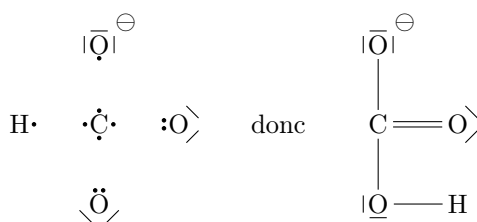
→ **Recherche de liaisons multiples** : le squelette implique au moins 4 liaisons, soit 8 doublets restants à placer. **Si tous les doublets restant étaient non liants**, pour respecter l'octet il en faudrait 9 en tout : c'est un de plus que disponible. Il y a donc **une liaison double**, une $\text{C}=\text{O}$.

→ On pose donc les doublets.

→ **Recherche des charges formelles** :

- Oxygène en haut : il a 7 électrons qui l'entourent, contre 6 dans son état isolé : charge $\ominus$.
- Carbone : il a 4 électrons qui l'entourent, donc pas de charge.
- Autres oxygène : ils ont 6 électrons qui les entourent, donc pas de charge.

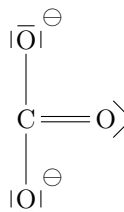
▷ Conclusion :



◇ **Ion carbonate CO_3^{2-}** :

▷ Décompte des électrons : déjà fait

▷ Méthode simple : on enlève un hydrogène en rabattant le doublet liant en non-liant.



5 Donner le schéma de LEWIS du benzène C_6H_6 , qui est une molécule cyclique.

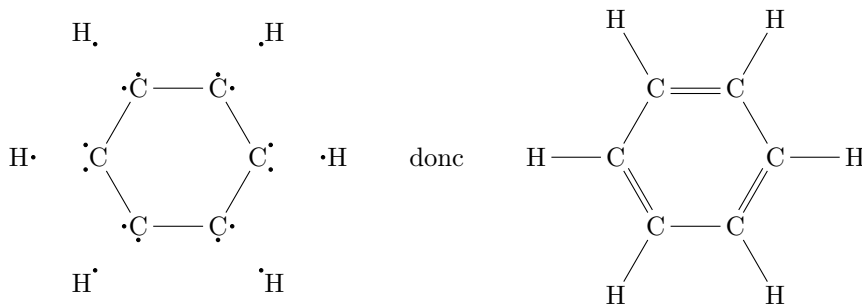
Réponse

◇ **Benzène C_6H_6** :

▷ Décompte des électrons :

- [H] 1 électron de valence
- [C] 4 électrons de valence
- Total : $6 \times 1 + 6 \times 4 = 30$ électrons, 15 doublets.

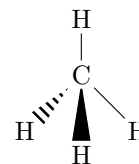
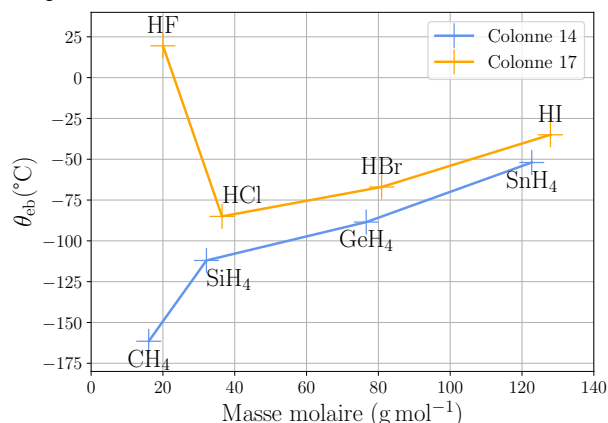
▷ Méthode simple : comme on sait que la molécule est cyclique, il est plus simple de représenter le cycle dès le départ avec des liaisons simples. Ensuite, chaque H est lié à un C. On a donc consommé $6 + 6 = 12$ doublets pour ce squelette, il en reste 3 qui ne peuvent être des doublets non liants (sinon charge formelle) : il a donc 3 liaisons doubles.





II Températures d'ébullition

Les températures d'ébullition sous 1 bar des composés hydrogénés de la 14^e colonne et de la 17^e colonne du tableau périodique sont indiquées sur le graphique ci-dessous, à côté de la représentation de CRAM de la molécule de méthane CH_4 :



- 1 a – En déduire le moment dipolaire de la molécule de méthane.

Réponse

Par symétrie, la molécule de méthane ne possède pas de moment dipolaire permanent (les moments des quatre liaisons C–H se compensent).



- b – En déduire la géométrie et le moment dipolaire des autres composés hydrogénés de la colonne 14.

Réponse

Tous les éléments d'une même colonne ont le même nombre d'électrons de valence. Par conséquent, leurs composés hydrogénés ont tous la même structure, et en particulier leur géométrie est la même que celle de la molécule de méthane en ne changeant que l'atome central. De même, tous les composés hydrogénés de la colonne du carbone n'ont pas de moment dipolaire permanent.



- 2 Pourquoi les composés hydrogénés des éléments de la colonne 14 ont-ils des températures d'ébullition plus basses que celles des composés hydrogénés de la colonne 17 ?

Réponse

Il s'agit de comparer la polarité et la polarisabilité.

- ◇ **Polarité** : comme montré précédemment, les composés hydrogénés sont symétriques, donc **apolaires**. En revanche, les composés hydrogénés de la colonne 17 sont **très polaires** : les **halogènes sont fortement électronégatifs**, et la molécule n'est **pas symétrique**.
- ◇ **Polarisabilité** : en reliant la polarisabilité à la taille du nuage électronique et donc au nombre total d'électrons, on remarque que pour une même période, le nombre total d'électrons est le même dans les deux cas (C a 3 électrons de moins que F, mais il y a 3 atomes d'hydrogène en plus). Ainsi, **leurs polarisabilités sont comparables**.
- ◇ **Conclusion** : les interactions de VAN DER WAALS entre les composés hydrogénés de la **colonne 14** sont donc **uniquement** dues à la **polarisabilité** (interactions de LONDON), tandis que celles entre les composés hydrogénés de la **colonne 17** sont dues à la fois à la **polarisabilité** et à la **polarité** (interactions de KEESOM et DEBYE) : ils sont donc **plus liés entre eux**, ce qui implique une **plus grande température d'ébullition**.



- 3 Expliquer l'augmentation observée entre HCl et HI.

Réponse

En descendant dans une colonne, l'électronégativité diminue, mais la **polarisabilité augmente fortement** puisqu'on ajoute entre 10 et 18 électrons. Les interactions de VAN DER WAALS entre molécules sont donc plus fortes dans le cas de l'iode que dans le cas du chlore, ce qui explique la croissance observée.



- 4 Proposer une explication à l'anomalie observée pour HF.

Réponse

L'atome de fluor appartient à la deuxième période et il est fortement électronégatif. Des **liaisons hydrogène** peuvent donc se former entre molécules de HF, ce qui n'est pas possible dans les autres espèces chimiques. Comme ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les autres interactions faibles, elles expliquent la forte anomalie de température d'ébullition observée pour HF.





III Températures de changements d'état

On indique ci-après les valeurs de température d'ébullition de composés apolaires :

Corps	H ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂
$T_{\text{eb}}(\text{K})$	20	77	90	85	238	331

- 1 Interpréter l'évolution constatée.

Réponse

Toutes ces molécules sont apolaires, donc seule l'interaction de LONDON permet leur cohésion interne. Pour les 4 premières, on n'augmente que peu la taille de l'atome et donc que peu sa polarisabilité, mais ce qui augmente néanmoins les interactions attractives et donc la température d'ébullition (exception avec le fluor très électronégatif qui réduit sa polarisabilité). Pour les deux dernières, on reste sur la même famille en augmentant de période, donc la taille de l'atome augmente subitement et sa polarisabilité avec, d'où les températures observées.



On indique ci-après les valeurs de température d'ébullition de composés **polaires** de taille comparable :

Composé	PH ₃	H ₂ S
Moment dipolaire (D)	0,55	0,97
$T_{\text{eb}}(\text{K})$	185	212

- 2 Interpréter l'évolution constatée.

Réponse

On nous indique que leurs tailles sont comparables, on suppose donc leur polarisabilité similaire. Ce qui les différencie ici est leur moment dipolaire : il est plus élevé dans le cas de H₂S, ce qui fait que les interactions de DEBYE et KEESOM sont plus intenses, et la température d'ébullition donc plus élevée.



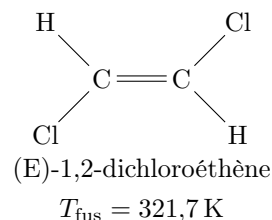
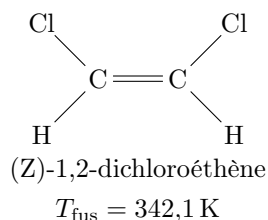
- 3 Identifier les substances possédant la température de fusion la plus basse et la plus haute parmi la liste suivante : hélium He, argon Ar, méthane CH₄, acide éthanoïque CH₃COOH. Justifier de manière précise et concise.

Réponse

Fusion : passage du solide au liquide. C'est l'hélium qui a la plus faible, étant donné qu'il correspond au plus petit corps pur stable et inerte, n'ayant aucune interaction de VDW notable. L'élément qui a la plus haute sera l'acide éthanoïque, étant donné sa capacité à créer des liaisons hydrogènes en son sein (H relié à O). On peut terminer en supposant que l'argon aura une température de fusion supérieure à celle de l'hélium, mais sûrement proche de celle du méthane puisque bien qu'apolaires les deux commencent à être relativement polarisables.



- 4 Justifier la différence de température de fusion T_{fus} entre les deux molécules suivantes :



Réponse

L'interaction de LONDON est du même ordre de grandeur (même taille $\approx$ même polarisabilité), mais les interactions de DEBYE et KEESOM sont accrues pour le composé (Z) qui présente un moment dipolaire.

