

**Savoirs et savoir-faire**

**Ce qu'il faut savoir :**

- Règle de l'octet (et du duet) et ses limites
- Ordre de grandeur de la longueur et de l'énergie d'une liaison covalente
- Notion de formules mésomères et intérêt de la méthode de la mésomérie
- Notions de liaison polarisée, molécule polaire et de moment dipolaire
- Figures de répulsion VSEPR et noms des géométries
- Notions de dipôle permanent, de dipôle induit.
- Polarisabilité.
- Conditions d'apparition et caractéristiques des interactions de van der Waals (Keesom, Debye, London), et de la liaison hydrogène.
- Ordres de grandeur énergétiques.
- Grandeurs caractéristiques des solvants : moment dipolaire, permittivité relative.
- Solvants protogènes (protiques).
- Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.
- séparation d'espèces d'un mélange : extraction, dissolution, précipitation, lavage
- Constante de partage
- espèces chimiques amphiphiles, micelles

**Ce qu'il faut savoir faire :**

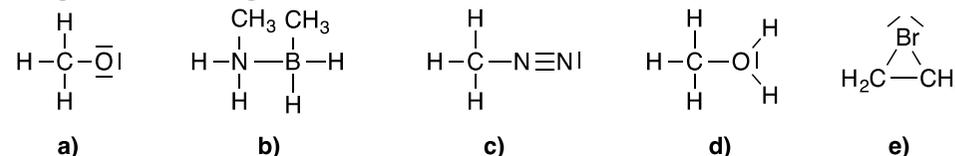
- Proposer une formule de Lewis possible et vraisemblable (Mots-clés : liaison covalente, doublet liant, doublet non liant, lacune électronique, hypervalence, charge formelle)
- Proposer des formules mésomères, savoir classer leurs contributions à la description réelle et commenter l'influence de la mésomérie sur la longueur des liaisons
- Retrouver la géométrie d'une molécule à partir de la méthode VSEPR, et commenter la valeur réelle des angles entre les liaisons
- Déterminer à partir de la géométrie d'une molécule si celle-ci est polaire ou non. - Déterminer la direction et le sens du moment dipolaire s'il existe.
- Lier qualitativement la valeur plus ou moins grande des forces intermoléculaires à la polarité ou à la polarisabilité des molécules.
- Prévoir ou interpréter les propriétés liées aux conformations ou aux propriétés spectroscopiques d'une espèce.
- Prévoir ou interpréter les propriétés physiques des corps purs par l'existence d'interactions de van der Waals ou de liaisons hydrogène inter ou intramoléculaires.
- Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants
- Interpréter la solubilité ou non d'une espèce
- Prévoir le caractère amphiphile à partir de sa structure
- Interpréter la structure d'une association d'entités amphiphiles

**Donnée : Utiliser une classification périodique pour connaître le nombre d'électrons de valence de chaque élément.**

**EXERCICES POUR MAITRISER LE COURS**

**Exercice 1 : Calcul de charges formelles (chapitre 1)**

Compléter les schémas de Lewis en rajoutant les charges formelles. Indiquer si ces édifices sont globalement chargés ou non.



**Exercice 2 : Schémas de Lewis à compléter (chapitre 1)**

Compléter les schémas de Lewis ci-dessous sachant qu'il ne manque que des doublets liants, non liants, éventuellement une (des) lacune(s) électronique(s) ainsi que des charges formelles.

a)	b)	c)	d)
$\text{BrF}_2^+$	HOCl	$\text{POCl}_3$	$\text{BF}_3$
F — Br — F	H — O — Cl	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{O} - \text{P} - \text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{F} - \text{B} - \text{F} \\   \\ \text{F} \end{array}$

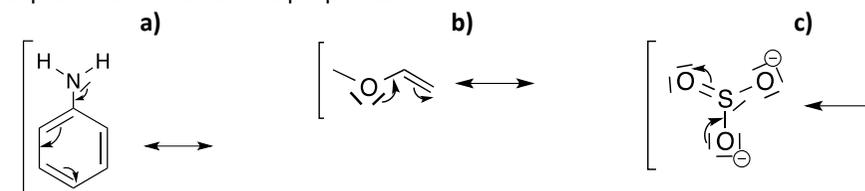
**Exercice 3 : Schémas de Lewis à établir (chapitre 1)**

Donner une formule de Lewis représentative des édifices suivants.

- a)  $\text{O}_2$    b)  $\text{CCl}_4$    c)  $\text{H}_2\text{CO}$    d)  $\text{N}_2\text{O}_4$    e)  $\text{SF}_4$    f)  $\text{SO}_3^{2-}$    g)  $\text{SO}_4^{2-}$    h)  $\text{AlH}_4^-$    j)  $\text{BeH}_2$   
 k)  $\text{SCl}_2$    l)  $\text{ICl}_2^+$    m)  $\text{ICl}_2^-$    n)  $\text{BrF}_3$

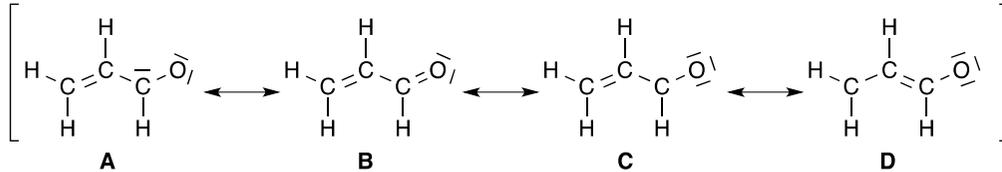
**Exercice 4 : Formules mésomères à compléter (chapitre 1)**

Dans chacun des cas, écrire la structure de la formule mésomère obtenue suite aux déplacements d'électrons proposés.



### Exercice 5 : Priorité dans les formules mésomères (chapitre 1)

Voici une série de formules mésomères du propenal :



- Placer les lacunes éventuelles et les charges formelles sur chaque schéma de Lewis.
- Ajouter les flèches de déplacement d'électrons permettant de passer de A à B, puis de B à C, puis de C à D.
- Classer ces formules mésomères par ordre d'importance.

### Exercice 6 : Formules mésomères à établir (chapitre 1)

Ecrire pour chaque ion, les formules mésomères les plus contributives à la description de la structure réelle : (partir des schémas de Lewis établis dans les exercices précédents)

- |                          |                                    |                        |
|--------------------------|------------------------------------|------------------------|
| a) Perchlorate $ClO_4^-$ | c) Iodate $IO_3^-$                 | e) Azoture $N_3^-$     |
| b) Chlorate $ClO_3^-$    | d) Hydrogénophosphate $HPO_4^{2-}$ | f) Thiocyanate $SCN^-$ |

Commenter l'influence de la mésométrie sur les longueurs des différentes liaisons dans chaque molécule.

### Exercice 7 : Géométrie des édifices (chapitre 2)

Pour les édifices ci-dessous, donner le schéma de Lewis, la formule VSEPR  $AX_nE_p$  pour l'atome central, la géométrie associée à l'édifice, le schéma de la molécule, l'angle de liaison théorique, et d'éventuels commentaires sur les angles réels. (*Penser à vérifier si le schéma de Lewis a déjà été établi dans les exercices précédents pour gagner du temps...*)

- a)  $SO_2$    b)  $CHF_3$    c)  $HOCl$    d)  $ClO_4^-$    e)  $HCN$    f)  $BH_3$    h)  $H_2S$    i)  $CCl_4$    j)  $XeF_2$   
 k)  $BiCl_3$    l)  $SF_6$    m)  $SOCl_2$    n)  $CO_3^{2-}$

### Exercice 8 : Angles entre liaisons (chapitre 2)

1. Comparer la géométrie de  $CO_2$  et  $SO_2$ , ainsi que de  $BCl_3$  et  $PCl_3$ . Ces molécules sont-elles polaires ?

2. Analyser l'évolution de l'angle (XPX) dans la série :

$PF_3$	$PCl_3$	$PBr_3$	$PI_3$
97,8°	100,3°	101,1°	102,0°

### Exercice 9 : Moment dipolaire de composés chlorés (chapitre 2)

Donnée : Les liaisons C-H sont apolaires, les liaisons C-Cl sont polaires.

1. On considère les isomères de formule brute  $C_6H_4Cl_2$  comportant un cycle benzénique, c'est-à-dire un cycle à 6 C reliés alternativement par une liaison simple et une liaison double. Dessiner tous les isomères. Sont-ils polaires ? Si oui, dessiner leur vecteur moment dipolaire.

2. Mêmes questions avec les isomères de formule brute  $C_6H_3Cl_3$ .

3. Les isomères polaires de la question 1. ont pour moments dipolaires 1,6 D et 2,7 D. Associer ces valeurs aux molécules correspondantes.

### Exercice 10 : Etude de l'eau (chapitre 2)

Données : Longueur de liaison O-H :  $d_{O-H} = 100 \text{ pm}$  ; Angle (HOH) :  $\alpha_{HOH} = 107^\circ$  ;  $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$

1. Structure de l'eau

- Etablir la structure de Lewis de la molécule d'eau. A partir de la théorie VSEPR, déduire sa géométrie ainsi que la valeur théorique de l'angle de liaison.
- Justifier alors la valeur numérique de l'angle  $\alpha_{HOH}$  entre les liaisons H-O-H.

2. Le moment dipolaire de l'eau vaut 1,85 D.

- Rappeler la définition de l'électronégativité d'un élément. Qui, de H ou O, est le plus électronégatif ?
- Déterminer le moment dipolaire (sens et norme) des liaisons O-H en Debye et en C-m. **Complément hors programme**
- Calculer le pourcentage ionique des liaisons O-H. **Complément hors programme**

### Exercice 11 : chapitre 3

Expliquer l'évolution de la température d'ébullition des éléments de la dernière colonne de la classification périodique (gaz rares) :

	Ne (Z = 10)	Ar (Z = 18)	Kr (Z = 36)	Xe (Z = 54)
$T_{\text{éb}} \text{ (K)}$	27	87	120	165

### Exercice 12 : chapitre 3

Expliquer les différences de propriétés physiques de ces deux diastéréoisomères :

Diastéréoisomère	$T_{\text{fus}}$	Solubilité dans l'eau (à 25 °C)
<p>Acide maléique</p>	131 °C	788 g·L <sup>-1</sup>
<p>Acide fumarique</p>	287 °C	7 g·L <sup>-1</sup>

### Exercice 13 : Comparaison (chapitre 3)

Interpréter les données suivantes :

Constituant	Solubilité (g·L <sup>-1</sup> ) à 25 °C dans l'eau	T <sub>éb</sub> (°C) sous 1 bar
méthanol	En toute proportion	65
éthanol	En toute proportion	80
propan-1-ol	En toute proportion	97
butan-1-ol	80	117
pentan-1-ol	22	138
hexan-1-ol	7	156
heptan-1-ol	3	174

### Exercice 14 : Le mélange eau-huile (chapitre 3)

1. Donner la formule développée de la molécule d'eau.

Exemple de molécule d'huile : l'oléine. Les molécules d'huile sont de grosses molécules formées principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène. L'oléine est un triester qui a pour formule brute C<sub>57</sub>H<sub>104</sub>O<sub>6</sub>. Ce triester présente 18 carbones et une insaturation entre les carbone 9 et 10 sur chaque chaîne.

2. L'eau et l'oléine sont-elles miscibles? Justifier.

3. Qu'est-ce qu'une émulsion?

4. Quel type de molécule faut-il ajouter au mélange pour obtenir une émulsion stable? Schématiser une de ces molécules et la légèder.

5. Schématiser dans un bécher :

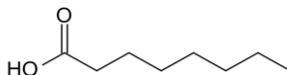
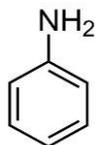
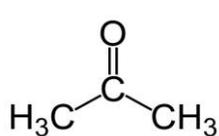
5.1. le mélange eau-huile et les molécules ajoutées avant agitation.

5.2. le mélange eau-huile et les molécules ajoutées après agitation.

6. Nommer et expliquer la formation de ces agrégats.

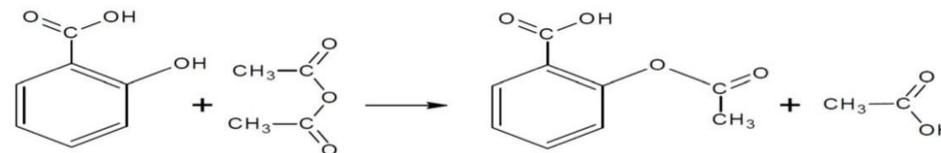
### Exercice 15 : Soluble ou insoluble dans l'eau?

Pour chaque molécule suivante donner la formule brute, entourer les parties hydrophiles/hydrophobes, dire si elle est soluble ou non dans l'eau (si oui, représenter la liaison qui se forme).



### Exercice 16 : chapitre 3

Lors de la synthèse de l'acide acétylsalicylique (aspirine) au lycée, vous avez obtenu dans l'erenmeyer des cristaux blancs après cristallisation à froid dans le mélange réactionnel (en milieu acide).



acide salicylique    anhydride acétique    acide acétylsalicylique    acide éthanoïque

1. Proposer un protocole pour séparer les cristaux du mélange.

La purification de cristaux est basée sur la différence de solubilités à chaud et à froid entre le produit à synthétiser et les autres espèces (impuretés).

Il faut donc dissoudre dans un solvant chaud bien choisi l'espèce à purifier. Après refroidissement lent, l'espèce cristallise lentement et les impuretés restent dissoutes dans le solvant.

2. En utilisant les données suivantes, choisir le solvant adéquat à cette recristallisation.

Données :

Espèce chimique	Température de fusion	Température d'ébullition	solubilité	Sécurité
Acide salicylique	159°C	211°C	Peu soluble dans l'eau à froid, soluble à chaud, très soluble dans l'alcool et l'éther	
Anhydride éthanoïque	-73°C	136°C	Soluble dans l'eau et l'éthanol	
Acide acétylsalicylique	135°C	Se décompose à 140°C	Soluble dans l'eau et l'éthanol	

Acide éthanoïque	17°C	118°C	miscible à l'eau, totalement miscible à l'éthanol.	
Acide sulfurique	3°C	335°C	Miscible avec l'eau et l'alcool (réaction exothermique).	

## EXERCICES BILAN

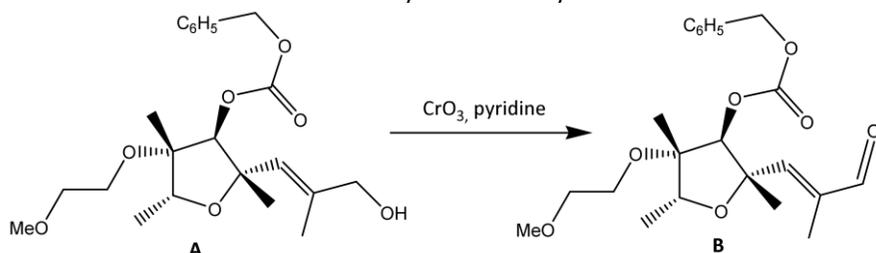
### Exercice 17 : Azote et végétaux

L'azote atmosphérique se rencontre sous forme de diazote qui n'est pas directement assimilable par la majorité des végétaux. On apporte à ces végétaux de l'azote sous forme de nitrate d'ammonium ( $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ).

1. Donner la structure de Lewis du diazote, de l'ion ammonium  $NH_4^+$  et de sa forme basique  $NH_3$ .
2. Indiquer la géométrie de la molécule d'ammoniac et commenter la valeur de l'angle entre les liaisons. Cette molécule est-elle polaire ? Si oui, indiquer la direction et le sens du moment dipolaire.
3. a) Donner toutes les formules mésomères envisageables pour l'ion nitrate  $NO_3^-$ .  
 b) Les liaisons N-O ont toutes la même longueur dans cet ion. Expliquer. Comparer la longueur de ces liaisons avec celle d'une liaison N-O simple, égale à 145 pm.  
 c) Donner la géométrie de l'ion autour de l'atome d'azote.
4. L'ion nitrate peut se transformer en nitrite  $NO_2^-$ . Chez l'homme et les mammifères, la présence de nitrites dans le sang empêche l'hémoglobine de fixer convenablement l'oxygène. C'est l'une des causes de la "maladie bleue du nourrisson", plus savamment appelée "méthémoglobinémie". C'est pourquoi la teneur en nitrites dans l'eau potable est réglementée (notamment pour la préparation des biberons) et, indirectement celle des nitrates en raison de leur capacité à se transformer en nitrites.
  - a) Donner les formules mésomères les plus contributives de l'ion nitrite.
  - b) La liaison N-O dans l'ion nitrite est-elle plus ou moins longue que dans l'ion nitrate ?
  - c) Indiquer la géométrie de l'ion nitrite.

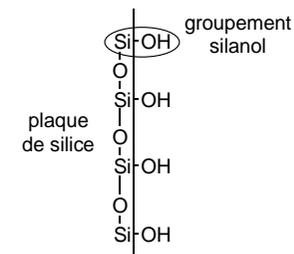
### Exercice 18 : Application à la chromatographie sur couche mince

La fonction alcool de la molécule **A** est oxydée en aldéhyde **B** selon la réaction :

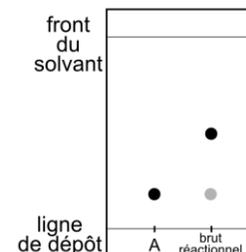


La molécule **A** est introduite initialement en défaut de l'oxydant. On souhaite estimer la pureté du brut réactionnel obtenu par une analyse chromatographique.

Sur une même plaque de gel de silice, on dépose une petite quantité du composé **A** et du brut réactionnel. La phase stationnaire est une plaque recouverte de silice. Celle-ci présente des groupements silanols Si-OH en surface.



Après élution par un mélange tétrahydrofurane/dichlorométhane (proportion volumique : 1/4) et révélation avec une solution de permanganate de potassium  $KMnO_4$ , on obtient la plaque chromatographique suivante :



1. La réaction est-elle totale ?
2. Calculer les rapports frontaux  $R_f$  des composés **A** et **B** et justifier la position relative des taches correspondant à ces molécules.

### Exercice 19 : « Le chocolat Chantilly »

*Recette : Dans une petite casserole, mettre 10 cl d'eau froide et une feuille de gélatine ou un demi-sachet de poudre pour gélatine. Quand la gélatine est ramollie, chauffer doucement et ajouter 100 g de chocolat à croquer divisé en carrés. Chauffer doucement en frottant le fond de la casserole, afin que le chocolat n'attache pas.*

*Quand tout le chocolat est fondu, et que la sauce est homogène, on obtient une « béarnaise au chocolat ».*

*Mettre des glaçons dans un saladier et poser la casserole dessus. Fouetter la béarnaise au chocolat en frottant bien le fouet contre le fond, afin que la sauce n'y attache pas en refroidissant. Après un moment, la couleur s'éclaircit légèrement : fouetter alors plus fort, et arrêter dès que le fouet laisse des traces dans la préparation.*

1. De quoi est composé principalement le chocolat et qui le rend non miscible à l'eau ?
2. Que faut-il faire pour rendre miscibles chocolat fondu et eau ?
3. Qui joue ce rôle dans la recette ci-dessus ?
4. Quel est le rôle du fouet dans la dernière partie de la recette ?
5. Pourquoi faut-il refroidir ?
6. Qu'utilise-t-on comme composé tensioactif pour réaliser une mousse au chocolat traditionnelle ?