

TD2 : De la structure des entités aux propriétés macroscopiques

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

- ▷ Associer qualitativement la géométrie d'une entité à une minimisation de son énergie : TLB1, ex1.
- ▷ Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique : TLB2.
- ▷ Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu : TLB3, ex2.
- ▷ Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique donnée d'une molécule : TLB3, ex1,2.
- ▷ Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule de géométrie donnée : TLB3, ex1,2.
- ▷ Comparer les énergies de l'interaction de van der Waals, de la liaison hydrogène et de la liaison covalente : TLB5.
- ▷ Interpréter l'évolution de températures de changement d'état de corps purs moléculaires à l'aide de l'existence d'interactions de van der Waals ou par pont hydrogène : TLB5, ex1,3,4.
- ▷ Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique dans l'eau : ex5.

1 Tester les bases

TLB1 : Géométrie du méthanal

Le méthanal est, à température ambiante, un gaz très soluble dans l'eau. Il y forme en solution le formol, utilisé pour embaumer les corps et les conserver.

Données :

- La molécule de méthanal a pour formule brute CH_2O .
- Numéros atomiques : $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$.
- 1. Établir le schéma de Lewis de la molécule de méthanal.
- 2. Justifier que la géométrie de la molécule de méthanal est plane et triangulaire.

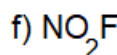
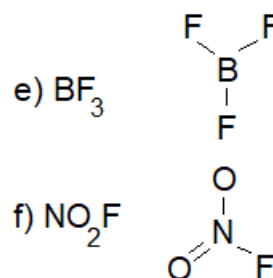
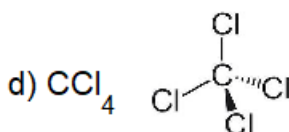
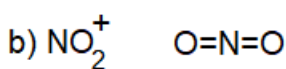
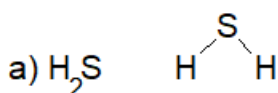
TLB2 : Électronégativités comparées (vrai/faux)

Pour cet exercice, on s'appuiera sur un tableau périodique ne faisant pas apparaître les électronégativités. Pour chaque affirmation, indiquer en justifiant si elle est vraie ou fausse.

1. Le carbone est plus électronégatif que l'oxygène.
2. L'hydrogène est plus électronégatif que le lithium.
3. L'atome le plus électronégatif est le fluor.
4. L'atome le moins électronégatif est le sodium.

TLB3 : Polaire ou apolaire ?

On a schématisé ci-dessous la géométrie de certains édifices moléculaires et ioniques (en omettant les éventuels doublets non liants, lacunes électroniques et charges formelles).



Données : électronégativités dans l'échelle de Pauling : $\chi(\text{F}) = 4,0$; $\chi(\text{O}) = 3,5$; $\chi(\text{Cl}) = 3,2$; $\chi(\text{N}) = 3,0$; $\chi(\text{S}) = 2,6$; $\chi(\text{C}) = 2,6$; $\chi(\text{H}) = 2,2$; $\chi(\text{B}) = 2,0$.

1. Pour chacune de ces entités, indiquer si l'édifice est polaire.
2. Si c'est le cas, représenter le vecteur moment dipolaire de l'entité.

TLB4 : Interactions entre entités chimiques

Analyser les interactions non covalentes dans les systèmes suivants :

- 1) soude : solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
- 2) ammoniacque : $\text{NH}_{3(\text{aq})}$.
- 3) mélange d'hexane C_6H_{14} et d'octane C_8H_{18} .
- 4) solution aqueuse de chlorure de sodium.

TLB5 : Températures de fusion

Les températures de fusion peuvent prendre des valeurs très variées, par exemple :

- $\theta_f = -182^\circ\text{C}$ pour le méthane (CH_4) ;
- $\theta_f = -101^\circ\text{C}$ pour le difluor (F_2) ;
- $\theta_f = 0^\circ\text{C}$ pour l'eau (H_2O) ;
- $\theta_f = 801^\circ\text{C}$ pour le chlorure de sodium (NaCl).

Expliquer qualitativement les valeurs observées (en comparaison les unes avec les autres).

2 Exercices

Exercice 1 : L'eau et le dioxyde de carbone (CCINP 2024)

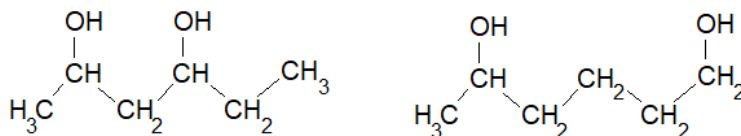
1. Donner les schémas de Lewis des molécules d'eau et du dioxyde de carbone.
2. La molécule d'eau est coudée alors que le dioxyde de carbone est linéaire. Expliquer qualitativement cette différence.
3. Représenter, justifications à l'appui, le vecteur moment dipolaire de la molécule d'eau sur un schéma de celle-ci. Préciser le qualificatif donné en conséquence à cette molécule.
4. En expliquant la démarche suivie, déterminer quelle espèce, parmi l'eau ou le dioxyde de carbone, possède la température d'ébullition la plus élevée sous une pression de 1 bar.

Exercice 2 : Le cyanure d'hydrogène et l'eau (CCS 2024)

1. Donner le schéma de Lewis du cyanure d'hydrogène HCN et de l'eau H_2O .
2. Indiquer sur le schéma la direction et le sens du vecteur moment dipolaire de la liaison C–N sachant que les numéros atomiques du carbone et de l'azote sont $Z(\text{C}) = 6$ et $Z(\text{N}) = 7$.
3. Justifier que la molécule HCN est polaire, sachant qu'elle est de géométrie linéaire, et que le carbone est plus électronégatif que l'hydrogène.
4. On précise que la molécule d'eau a une géométrie coudée. Justifier que le cyanure d'hydrogène HCN est miscible en toute proportion dans l'eau (deux arguments sont attendus).

Exercice 3 : Isomères de position

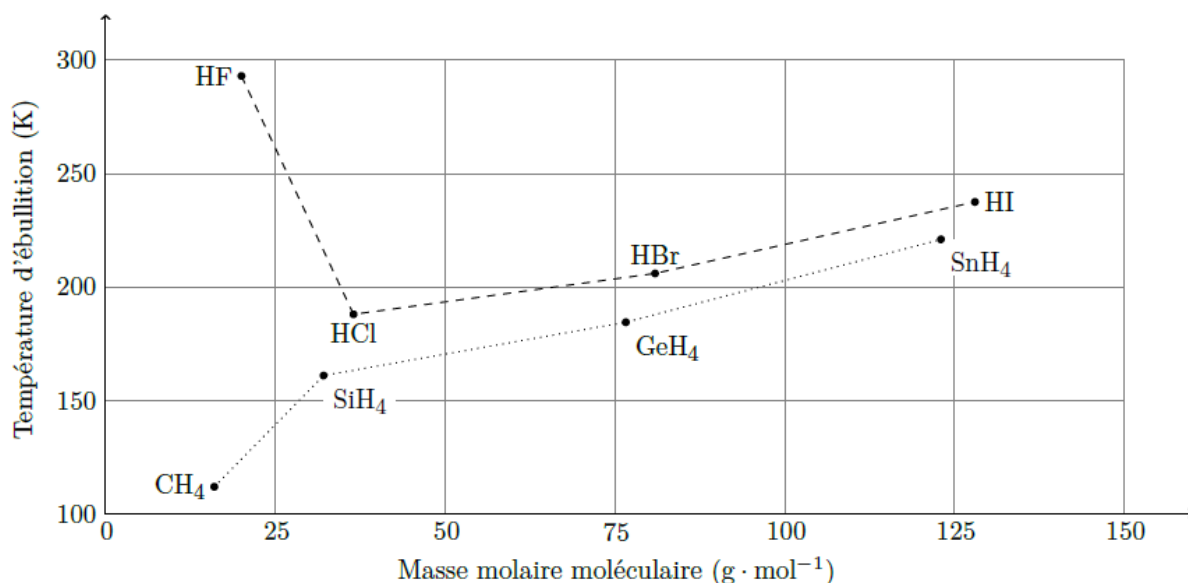
On donne ci-dessous les formules semi-développées de l'hexane-2,4-diol (gauche) et de l'hexane-1,5-diol (droite), deux isomères de position.



Leurs températures d'ébullition sont respectivement de 188°C et 238°C . Interpréter.

Exercice 4 : Températures de changement d'état

La figure ci-dessous représente l'évolution des températures d'ébullition sous une pression de 1 bar des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14 et 17 de la classification périodique en fonction de la masse molaire moléculaire du composé.



1. Expliquer pourquoi les composés hydrogénés des éléments de la colonne 14 ont des températures d'ébullition plus basses que celles des composés hydrogénés des éléments de la colonne 17.
2. Expliquer la température d'ébullition augmente de HCl à HI.
3. Interpréter l'anomalie observée pour HF.

Exercice 5 : Solubilité de gaz dans l'eau

Les valeurs de la solubilité s de plusieurs gaz dans l'eau à 20°C sont données dans le tableau ci-dessous, à pression atmosphérique.

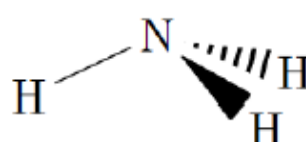
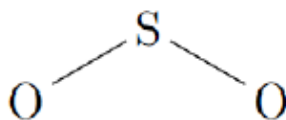
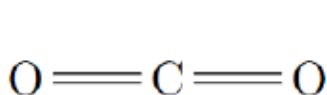
gaz	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	SO ₂
s (mol/L)	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	1,8

1. Interpréter l'évolution constatée dans la partie gauche du tableau.
2. Interpréter l'importante différence observée dans la partie droite du tableau.
3. La solubilité de l'ammoniac NH₃ est égale à 31,1 mol·L⁻¹. Expliquer la valeur aussi importante de la solubilité comparée à celles rencontrées plus haut.

Données :

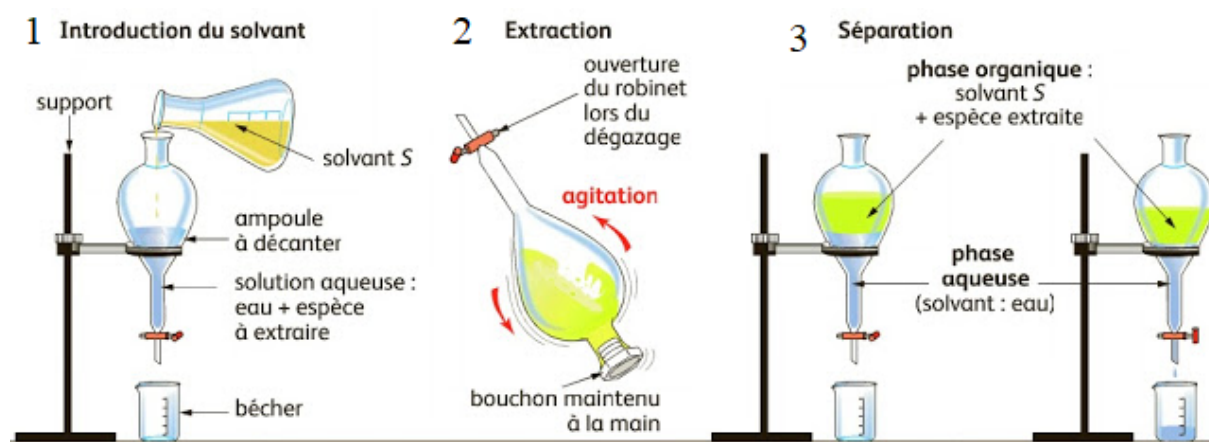
— électronégativités : $\chi(\text{O}) = 3,4$; $\chi(\text{N}) = 3,0$; $\chi(\text{S}) = 2,6$; $\chi(\text{C}) = 2,6$; $\chi(\text{H}) = 2,2$.

— La représentation de Cram de quelques molécules est donnée ci-dessous, en omettant les doublets non liants et lacunes électroniques.



Exercice 6 : Extraction liquide-liquide

Les différences de solubilité des espèces chimiques différents solvants sont mises à profit dans une méthode d'extraction très utile en laboratoire : l'**extraction liquide-liquide**.



Dans l'étape 1 : On verse la solution, qui contient plusieurs solutés dont celui qu'on souhaite extraire, dans l'ampoule à décanter, puis on ajoute le solvant extracteur S. On observe deux phases distinctes.

Dans l'étape 2 : On retire l'ampoule à décanter de son support, on la bouche et on l'agite vigoureusement. Une des espèces chimiques initialement dissoutes dans l'eau se retrouve dans le solvant S, dans lequel elle est beaucoup plus soluble.

Dans l'étape 3 : On repose l'ampoule à décanter sur le support, on laisse **décanter** le mélange. On observe la séparation de deux phases : l'une qui contient l'espèce extraite dans le solvant S, l'autre qui contient toujours les mêmes espèces, sauf celle extraite par le solvant.

Le benzaldéhyde est une espèce chimique organique très odorante contenue dans les amandes amères. Sa température d'ébullition est de 178,1°C.

Sur l'étiquette d'une bouteille de sirop d'orgeat, on lit les informations relatives à sa composition : eau, sucre, arôme naturel d'amande amère, autres arômes naturels de fruits à coque.

Espèce chimique	dichlorométhane	éther diéthylique	eau	éthanol
Masse volumique (en g/mL)	1,3	0,71	1,0	0,80
Température d'ébullition(en °C)	40	35	100	78
Solubilité du benzaldéhyde	faible	très grande	faible	très grande
Miscibilité à l'eau	nulle	nulle	-	très grande
Pictogramme de sécurité	 	 	-	

1. Choisir le solvant extracteur le plus approprié pour réaliser l'extraction liquide-liquide du benzaldéhyde contenu dans le sirop d'orgeat.

2. Schématiser les entités de chaque espèce chimique mise en jeu dans l'ampoule à décanter afin d'indiquer leur position au départ et après décantation.

3. Proposer une méthode pour obtenir le benzaldéhyde pur après cette extraction.