

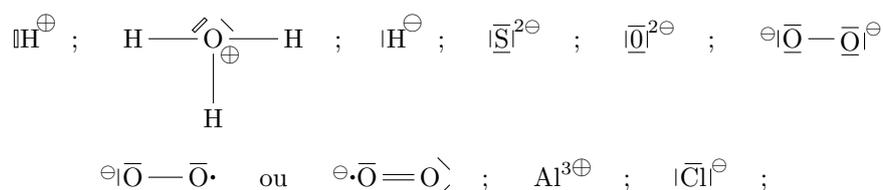
Correction CTM – TD 3

Structures des entités et relations structure–propriétés macroscopiques

I - Identifications d'éléments

1. La structure a trois électrons de valence (un électron célibataire et un doublet libre).
2. Il s'agit donc d'un élément du bloc p et il est dans la colonne 13. Puisqu'il est dans la deuxième période, il s'agit du bore (symbole B) : $\cdot\text{B}$
3. La structure a six électrons de valence (deux électrons célibataires et deux doublets libre). Il s'agit donc d'un élément du bloc p et il est dans la colonne 16. Puisqu'il est dans la troisième période, s'agit du soufre (symbole S) : $\cdot\ddot{\text{S}}$

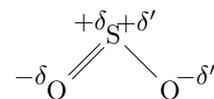
II - Structures électroniques d'ions



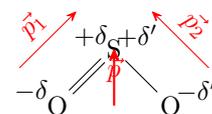
III - Schéma de Lewis et relation géométrie–polarité

1. — SO_2 : $N_v = 6 + 2 \times 6 = 18$ soit $D = 9$. Il y a deux formes mésomères avec une probabilité de 50 % chacune : $\ominus|\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{S}}=\ddot{\text{O}}|^{\ominus}$ ou $\langle \ddot{\text{O}}=\ddot{\text{S}}-\ddot{\text{O}}|^{\ominus}$.

— La molécule est coudée donc polaire car hétéronucléaire et sans symétrie centrale. La représentation spatiale d'une des deux formes mésomère est :

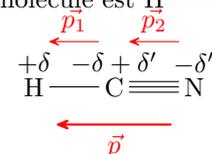


— Les liaisons étant polarisées, il y a apparition de moments dipolaires permanents. A priori $\delta \neq \delta'$ mais, compte tenu de la délocalisation des électrons entre les deux formes mésomères $\langle \delta \rangle = \langle \delta' \rangle$ et donc $\|\vec{p}_1\| = \|\vec{p}_2\|$. Le moment dipolaire total $\vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ est donc sur la bissectrice de $\text{O}\hat{\text{S}}\text{O}$:

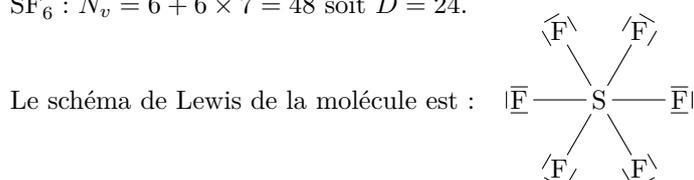


2. — HCN : $N_v = 1 + 4 + 5 = 10$ soit $D = 5$. Le schéma de Lewis de la molécule est $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$

— Comme $\chi(\text{H}) < \chi(\text{C}) < \chi(\text{N})$ les liaisons sont polarisées et $\vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$. De plus la molécule est linéaire, on a donc $p = p_1 + p_2$. $\vec{p} \neq \vec{0}$ donc la molécule est polaire.



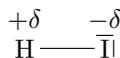
3. — SF_6 : $N_v = 6 + 6 \times 7 = 48$ soit $D = 24$.



— Les liaisons SF sont polarisées mais d'après la figure de l'énoncé, la molécule est à symétrie centrale et les moments dipolaires s'annulent deux à deux. Au final $\vec{p} = \vec{0}$ et donc la molécule est apolaire.

IV - Iodure d'hydrogène

1. $N_v = 1 + 7 = 8$ soit $D = 4$. Comme $\chi(\text{I}) > \chi(\text{H})$ la liaison est polarisée, il y a apparition d'une charge partielle positive sur H et négative sur I :



2. $I_{\text{HI}} = \frac{p}{e \cdot d_{\text{HI}}} = 5,7 \%$ et $\delta = \frac{p}{d_{\text{HI}}} = e \cdot I_{\text{HI}} = 9,2 \cdot 10^{-21} \text{ C}$.

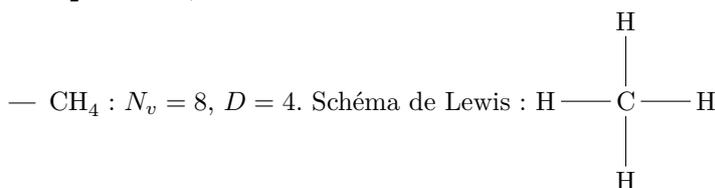
3. En suivant l'ordre de variation des électronégativités des éléments sur le tableau périodique, on a $\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{Br}) > \chi(\text{I})$. On en déduit $I_{\text{HCl}} > I_{\text{HBr}} > I_{\text{HI}}$.

4. Cl, Br et I sont tous les trois dans la même colonne (halogènes), donc plus le numéro atomique Z est élevé, plus la molécule est grosse. Or la *polarisabilité* d'une molécule augmente fortement avec la taille donc la polarisabilité est plus grande pour HI que pour HBr et que pour HCl.

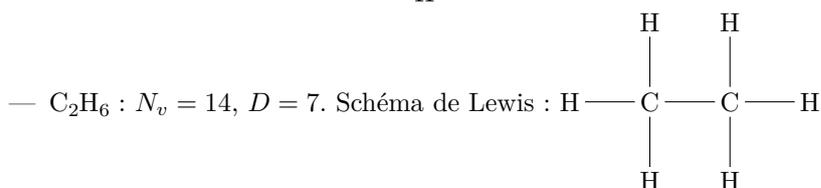
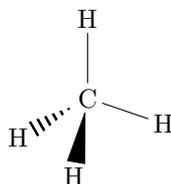
V - Solubilités de différents gaz

1. Pour les éléments des deux^{res} périodes, on a : H($Z = 1$), C($Z = 4$), O($Z = 6$).

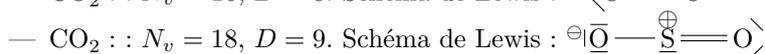
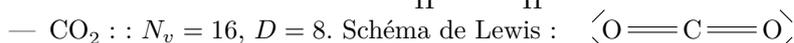
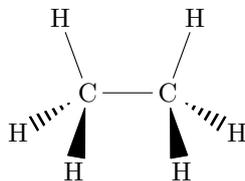
H_2 : $N_v = 2$, $D = 1$. Schéma de Lewis : H—H



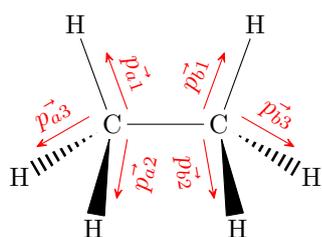
Représentation de Cram :



Représentation de Cram :



2. — H_2 : molécule homonucléaire donc apolaire.
 — CH_4 : symétrie centrale autour de l'atome C donc molécule apolaire.
 — C_2H_6 : les liaisons H—C sont polarisées, donc chaque atome de carbone possède un moment dipolaire égal à la somme des 3 moments des liaisons H—C (la liaison C—C n'est elle en revanche pas polarisée). Par symétrie, on voit cependant que ces deux moments dipolaires sont égaux, de même direction et de sens opposés : $\vec{p}_a = -\vec{b}$. Le moment dipolaire total vaut donc $\vec{p} = \vec{p}_a + \vec{p}_b = \vec{0}$. La molécule est apolaire.



équivalent à :



$$\text{avec } \vec{p}_a = \vec{p}_{a1} + \vec{p}_{a2} + \vec{p}_{a3}$$

$$\vec{p}_b = \vec{p}_{b1} + \vec{p}_{b2} + \vec{p}_{b3}$$

$$\text{et } \vec{p} = \vec{p}_a + \vec{p}_b$$

- CO_2 : la molécule est linéaire et symétrique, elle est donc apolaire.

$$0 \xleftarrow{\vec{p}_1} \text{C} \xrightarrow{\vec{p}_2} \text{O} \quad \text{avec } \vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{0}.$$
- SO_2 : la molécule est polaire (cf. exercice III).
- 3. — L'eau est un solvant polaire, elle dissout donc d'autant plus facilement une espèce que celle-ci est polaire ou polarisable car alors les interactions dipôle-dipôle de type VAN DER WAALS sont importantes.
 - H_2 , CH_4 et C_2H_6 sont apolaires donc n'interagissent avec l'eau que par les interactions de DEBYE et LONDON, pour lesquelles la polarisabilité est la caractéristique importante.
 - Or la polarisabilité augmente avec la taille de la molécule, cela explique bien que la solubilité augmente avec la taille de la molécule.
- 4. CO_2 et SO_2 sont des molécules de tailles semblables. L'explication à la différence de solubilité est donc à chercher dans la polarité des molécules plutôt que dans leur polarisabilité.
 L'eau est un solvant polaire, qui dissout plus facilement les espèces polaires. SO_2 est polaire, tandis que CO_2 ne l'est pas, ce qui explique la constatation sur les solubilités.
- 5. L'eau est un solvant protique, et l'azote (N) est capable de former des liaisons hydrogène. Cela explique la très grande solubilité de NH_3 dans l'eau.

VI - Extraction liquide-liquide – mesure d'un coefficient de partage

1. Choix du solvant d'extraction.
 - (a) Toluène, chloroforme, acide linoléique, acide oléique.
 - (b) Faible toxicité, faible coût.
 - (c) Chloroforme.
2. Dosage initiale de la solution mère.
 - (a) $\text{B-H} + \text{HO}^- \rightarrow \text{B}^- + \text{H}_2\text{O}$
 - (b) À l'équivalence, $\frac{C_{aq}V_{aq}}{1} = \frac{C_bV_{b,eq}}{1}$ où $V_{aq} = 30 \text{ mL}$.
 - (c) $n_{aq} = C_bV_{b,eq}$, dans 30 mL de solution mère.
3. Dosage après extraction.
 - (a) À l'équivalence, $\frac{C'_{aq} \frac{V_{aq}}{3}}{1} = \frac{C'_b V'_{b,eq}}{1}$, d'où $n'_{aq} = C'_{aq} \times 2V_{aq} = 6C'_b V'_{b,eq}$.
 - (b) On note $[B_{org}]$ la concentration en acide benzoïque dans la phase organique et $[B_{aq}]$ celle dans la phase aqueuse une fois l'extraction réalisée. La quantité de matière d'acide benzoïque dans la phase organique (n_{org}) est la différence entre ce qu'il y avait dans 60 mL de solution mère ($2n_{aq}$) et ce qui reste dans 60 mL de solution aqueuse une fois l'extraction effectuée (n'_{aq}). On a donc :

$$n_{org} = 2n_{aq} - n'_{aq}$$

d'où

$$[B_{org}] = \frac{2n_{aq} - n'_{aq}}{V_{org}}$$

D'autre part, $[B_{aq}] = \frac{n'_{aq}}{2V_{aq}}$. Finalement :

$$K \equiv \frac{[B_{org}]}{[B_{aq}]} = \frac{2V_{aq}}{V_{org}} \times \frac{2C_b V_{b,eq} - 6C'_b V'_{b,eq}}{6C'_b V'_{b,eq}}$$