

# Structures des entités et relations structure–propriétés macroscopiques

## I - Identifications d'éléments

La représentation de Lewis de l'atome d'un élément X est :  $\cdot \underline{X}$

1. Combien d'électrons de valence possède-t-il ?
2. Le numéro de la période de cet élément est  $n = 2$  : identifier l'élément chimique.
3. Mêmes questions pour l'atome  $\cdot \overline{Y} |$  dont le numéro de la période est  $n = 3$ .

## II - Structures électroniques d'ions

Déterminer le schéma de Lewis des ions suivants :

1. proton :  $H^+$ .
2. ion oxonium :  $H_3O^+$ .
3. ion hydruure :  $H^-$ .
4. sulfure :  $S^{2-}$  (pour le soufre,  $Z = 16$ ).
5. oxyde :  $O^{2-}$ .
6. peroxyde :  $O_2^{2-}$ .
7. superoxyde :  $O_2^-$ .
8. aluminium (III) :  $Al^{3+}$  (pour l'aluminium,  $Z = 13$ ).
9. chlorure :  $Cl^-$  (pour le chlore,  $Z = 17$ ).

## III - Schéma de Lewis et relation géométrie–polarité

Pour chacune des molécules suivantes déterminer le schéma de Lewis puis la polarité (direction et sens du vecteur moment dipolaire permanent si non-nul) compte tenu des indications sur la géométrie de l'entité :

1.  $SO_2$  : molécule coudée (les trois atomes forment un angle obtus).
2.  $HCN$  : molécule linéaire (les trois atomes sont alignés).
3.  $SF_6$  (règle de l'octet non respectée pour S) : molécule octaédrique (voir figure 1).

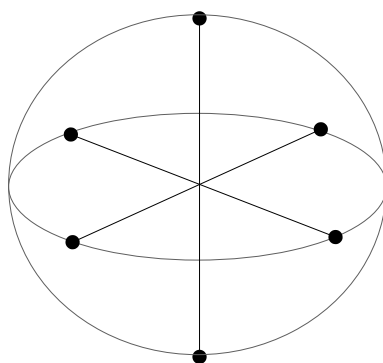


FIGURE 1.1 – Géométrie de la molécule d'hexafluorure de soufre. Le soufre est au centre de la sphère. Il y a quatre fluor équatoriaux et deux fluor polaires.

## IV - Iodure d'hydrogène

On donne :  $\chi(H) < \chi(I)$  ; moment dipolaire de la liaison H-I :  $p = 1,47 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$  ;  $d_{\text{H-I}} = 1,60 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  ;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .

- Dans quel sens est polarisée la molécule d'iodure d'hydrogène HI ? On représentera le moment dipolaire sur le schéma de Lewis.
- Quel est le pourcentage ionique  $I_{\text{HI}}$  de la molécule HI défini comme  $I_{\text{HI}} = \frac{p(\text{réel})}{p(100\% \text{ ionique})}$ , ainsi que la charge partielle  $\delta$  portée par H et I ?
- Le pourcentage ionique des liaisons des molécules HCl et HBr est-il plus grand ou plus petit que celui de HI ?
- Classer les molécules par *polarisabilité* croissante.

## V - Solubilités de différents gaz

- On considère les molécules suivantes :  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_2$ . On donne :  $S(Z = 16)$ . Déterminer, en expliquant/justifiant, les schémas de Lewis de chacune de ces cinq molécules. Pour  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ , on donner, en plus, leur représentation de Cram.
- Parmi les cinq molécules précédentes, lesquelles sont apolaires et lesquelles sont polaires ? Justifier. On donne les informations suivantes : la molécule  $\text{CO}_2$  est linéaire (tous les atomes sont alignés) ; la molécule  $\text{SO}_2$  est coudée.
- On indique ci-dessous les valeurs de la solubilité  $s$  de trois gaz dans l'eau à  $20^\circ\text{C}$  sous la pression atmosphérique :

gaz	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$
$s \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

Comment peut-on expliquer l'évolution constatée pour la solubilité  $s$  ?

- On donne ci-dessous les valeurs de la solubilité  $s$  de deux gaz triatomiques dans l'eau, sous la pression atmosphérique :

gaz	$\text{CO}_2$	$\text{SO}_2$
$s \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	1,77

Comment peut-on expliquer l'importante différence de solubilités observée sachant que ces deux molécules sont de tailles semblables ?

- Cette même solubilité est égale à  $31,1 \text{ mol L}^{-1}$  dans le cas de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ . Comment expliquer une valeur aussi importante de la solubilité comparée aux valeurs précédemment rencontrées dans l'exercice ?

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

**Choix du solvant extracteur** Lors de manipulations de synthèse de molécules en chimie organique, il n'est pas rare qu'on cherche à faire passer une espèce ( $B$ ) d'un solvant  $S_1$  à un autre solvant  $S_2$ . Les critères techniques sont alors les suivants :

- l'espèce doit être plus soluble dans le solvant  $S_2$  que dans le solvant  $S_1$  ;
- le solvant  $S_2$  doit être peu soluble dans le solvant  $S_1$  ;

Si on cherche, en plus, à isoler l'espèce  $B$  sous forme pure, il est aussi nécessaire d'éliminer le solvant  $S_2$ . Dans cas, s'ajoute un troisième critère :  $S_2$  doit être plus facilement éliminable que  $S_1$  et généralement on choisit un solvant plus volatil. On a alors comme critère supplémentaire : il faut une température d'ébullition plus basse pour  $S_2$  que pour  $S_1$ .

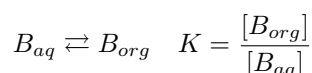
On étudie ici l'extraction de l'acide benzoïque ( $B$ ), initialement dans l'eau ( $S_1$ ).

Solvant	Solubilité de $B$	Solubilité dans l'eau	Masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$T_{eb}$
Éthanol	forte	100 %		79 °C
Toluène	moyenne	0,53 $\text{g L}^{-1}$	92,1	111 °C
Eau	faible	–		100 °C
Acétone	forte	100 %		56 °C
Chloroforme	forte	3,8 $\text{g kg}^{-1}$	119,4	62 °C
Cyclohexane	faible	0		81 °C
Acide linoléique <sup>1</sup>	moyenne	139 $\text{mg L}^{-1}$	280,4	230 °C (à 16 mmHg)
Acide oléique <sup>1</sup>	moyenne	0	282,5	286 °C (à 100 mmHg)

Le solvant  $S_2$  doit également être le moins possible : dangereux pour la santé d'une personne humaine ; inflammable ; dangereux pour l'environnement. On donne :

Solvant	Toxicité/nocivité	Inflammabilité	Écotoxicité
Éthanol	faible	oui	–
Toluène	cancérogène	oui	écotoxique
Eau	–	–	–
Acétone	irritant	oui	?
Chloroforme	nocif	inflammable	?
Cyclohexane	nocif	oui	dangereux
Acides linoléique/oléique <sup>1</sup>	faible	oui	faible

**Coefficient de partage** On suppose la température fixée. L'espèce  $B$  est initialement dans un volume  $V_{aq}$  d'eau ( $S_1$ ), que l'on met en présence d'un volume  $V_{org}$  de solvant organique ( $S_2$ ). Une partie de  $B$  contenu dans l'eau passe dans la phase organique, lors de l'établissement de l'équilibre suivant :



$K$  correspond à la constante de l'équilibre de passage de  $B$  de l'eau vers le solvant organique.  $K$  est le coefficient de partage et ne dépend que de la température et du solvant d'extraction utilisé (pour une espèce  $V$  fixé).

1. Choix du solvant d'extraction.

- Quels sont les solvants d'extraction possibles d'après le critère des solubilités ?
- Sachant qu'on ne cherche pas à récupérer l'acide benzoïque sous forme pure, justifier le choix de l'huile de tournesol comme solvant d'extraction.
- Si on avait voulu le récupérer sous forme pure, quel aurait été le choix du solvant d'extraction ?

2. On dose un volume  $V_{aq}$  de la solution mère d'acide benzoïque, par une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration  $C_b$ . Soit  $V_{b,eq}$  le volume équivalent obtenu.

- Écrire la réaction de dosage. On notera  $B - H / B^-$  le couple acide/base associé à l'acide benzoïque.
- Écrire la condition d'équivalence.
- Exprimer le nombre de moles  $n_{aq}$  d'acide benzoïque contenu dans  $V_{aq}$  de la solution mère d'acide benzoïque, en faisant intervenir  $V_{b,eq}$ .

3. Dans une ampoule à décanter on introduit  $2V_{aq}$  de solution aqueuse d'acide benzoïque et  $V_{org}$  d'huile de tournesol. Après agitation et décantation, on sépare les deux phases dans deux béchers. Puis on dose l'acide benzoïque restant dans la phase aqueuse par la solution d'hydroxyde de sodium à la concentration  $C'_b$ , en opérant sur des prises de volume  $\frac{V_{aq}}{3}$ . Soit  $V'_{b,eq}$  le volume équivalent obtenu.

- Déterminer l'expression du nombre de moles  $n'_{aq}$  d'acide benzoïque contenu dans  $2V_{aq}$  de la solution extraite d'acide benzoïque, en fonction de  $V'_{b,eq}$ .
- Déterminer l'expression du coefficient de partage  $K$  en fonction de  $V_{aq}$ ,  $V_{org}$ ,  $C_b$ ,  $V_{b,eq}$ ,  $C'_b$  et  $V'_{b,eq}$ .

1. Composant de l'huile de tournesol.