

DS 02 : Molécules et solvants

Durée : 2h

I) Les ligands cyanate et carbonyle [CCP PC Chimie 2 -2012]

Le fer intervient en milieu biologique pour le transfert d'oxygène et donc la respiration cellulaire. Cependant, des ligands comme CO ou $(\text{CN})^-$ peuvent facilement substituer l'oxygène et bloquer ainsi l'oxygénation des cellules.

Les numéros atomiques des différents éléments sont les suivants :

$$Z(\text{C}) = 6 ; Z(\text{N}) = 7 ; Z(\text{O}) = 8 ; Z(\text{Fe}) = 26.$$

1. Donner la configuration électronique de C, N, O, Fe^{2+} et Fe^{3+} .
2. Justifier la stabilité particulière de l'ion Fe^{3+} comparativement à Fe^{2+} .
3. Préciser les nombres quantiques n et ℓ des orbitales atomiques de valence pour l'ion Fe^{3+} .
4. Classer les 4 éléments C, N, O et Fe par ordre d'électronégativité croissante.
5. Donner la formule de Lewis de CO. Est-elle en accord avec l'échelle des électronégativités ?
6. Donner la formule de Lewis de CN^- . Est-elle en accord avec l'échelle des électronégativités ?
7. En vous basant sur la formule de Lewis, représenter le moment dipolaire de CO.
8. Donner la formule littérale de ce moment dipolaire : on notera d la distance entre les atomes de carbone et d'oxygène et e la valeur absolue de la charge de l'électron.
9. Calculer le moment dipolaire de CO en debyes en supposant la liaison totalement ionique.
Données : $d(\text{CO}) = 112 \text{ pm}$; $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$
10. La valeur expérimentale du moment dipolaire est de seulement 0,11 D. Commenter.

II) Etude de l'eau [CCP PC Chimie 2 - 2005]

1) Donner la configuration électronique des atomes composant la molécule d'eau. En déduire le nombre d'électrons de valence de ces atomes.

2) Ecrire la structure de Lewis de la molécule d'eau. En déduire sa géométrie VSEPR.

3) Justifier alors la valeur numérique de l'angle $\alpha(\text{HOH})$, entre les liaisons H-O-H.

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

4) Déterminer le moment dipolaire (sens et norme) des liaisons O-H en Debye et en C.m.

5) Calculer le pourcentage ionique δ des liaisons O-H, assimilé à la charge partielle portée par les atomes. Conclure.

Données :

- longueur de liaison covalente O-H, $l(\text{O-H}) = 100 \text{ pm}$
- angle entre les liaisons covalentes H-O-H, $\alpha(\text{HOH}) = 105^\circ$
- Debye, D : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$
- $Z(\text{O}) = 8$ et $Z(\text{H}) = 1$.
- Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

III) Le chlore [CAPES Agricole 2004]

Le dichlore Cl_2 a été synthétisé pour la première fois par le chimiste suédois C.W. Scheele en 1774. Ce dernier le prit pour un corps composé et l'appela « air acide marin déphlogistiqué ». En 1810, le chimiste anglais Sir H. Davy identifia ce gaz comme un corps simple et l'appela « chlore » en raison de sa couleur. Le gaz dichlore est fortement toxique et très irritant pour les poumons.

1. Où est situé l'élément chlore dans la classification périodique ? À quelle famille appartient-il ? Citer deux autres éléments de cette famille.

2. Etablir la configuration électronique de l'atome de chlore ($Z=17$) à l'état fondamental.

3. Quel ion stable est formé à partir de l'atome de chlore ?

4. Dans les conditions habituelles de température et de pression, le dichlore est un gaz jaunâtre. Cette couleur est due à l'absorption de certaines radiations de la lumière. Quelle est la couleur des radiations absorbées ? Donner un ordre de grandeur de leur longueur d'onde dans le vide.

5. Établir la représentation de Lewis des espèces polyatomiques suivantes dont l'atome central est représenté en gras et dont la formule est écrite de façon à traduire l'enchaînement:

- le chlorure de thionyle OSCl_2 (a) ;
- le chlorure de sulfuryle O_2SCl_2 (b) ;
- le trichlorure d'iode ICl_3 (c).

6. Déterminer, à l'aide de la méthode VSEPR, la géométrie des édifices (a) et (b) au niveau de l'atome de soufre central et celle de l'édifice (c).

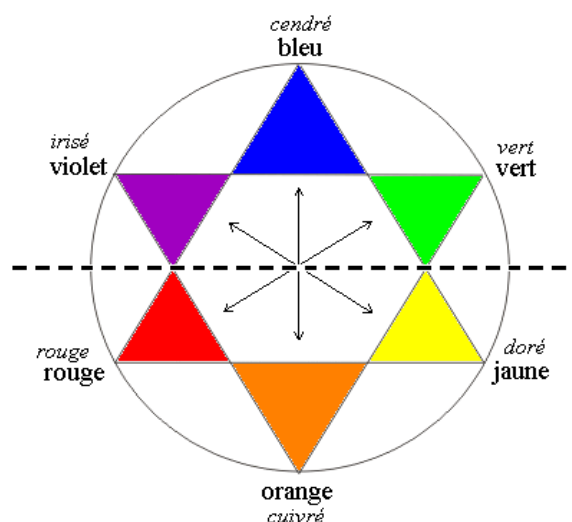
7. Dans l'édifice (c), peut-on remplacer l'atome d'iode par un atome de fluor ? Justifier la réponse.

8. Écrire les formules mésomères les plus contributives de l'ion chlorite ClO_2^- et de l'ion chlorate ClO_3^- . Dans les formules de ces ions, l'atome central est représenté en gras.

9. Pourquoi les distances chlore – oxygène sont-elles identiques dans l'ion chlorite ? Cette distance sera notée d_1 . Pourquoi les distances chlore – oxygène sont-elles identiques dans l'ion chlorate ? Cette distance sera notée d_2 .

10. Comparer les longueurs des liaisons chlore – oxygène d_1 et d_2 . Justifier.

Données : Le cercle chromatique des couleurs complémentaires



IV) Quelques composés carbonés [Centrale TSI 2006]

I. L'élément carbone

Le numéro (nombre) atomique du carbone est 6.

I.1 - Donner deux isotopes naturels du carbone. Préciser leurs nombres respectifs de protons et de neutrons.

I.2 - Donner la configuration électronique du carbone dans son état fondamental. Indiquer quels sont les électrons de la couche de valence.

I.3 - Dans quelle colonne et dans quelle ligne du tableau périodique trouve-t-on le carbone ?

II. Ion carbure

L'ion carbure est l'ion C_2^{2-} .

II.1 - Écrire la formule de Lewis de cet ion.

La réaction d'eau sur le carbure de calcium CaC_2 donne en quantités de matières égales de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ et un composé (A) ne contenant que du carbone et de l'hydrogène.

II.2 - Écrire l'équation - bilan de cette réaction.

II.3 - Préciser la formule de Lewis du composé (A) obtenu.

III. Carbone lié à un autre élément : liaisons hétéronucléaires

Moment dipolaire d'une liaison

Lorsque deux atomes différents sont liés par une liaison covalente, le doublet de liaison peut être plus attiré par un atome que par l'autre. Il en résulte une charge partielle sur chacun des atomes de la liaison et donc un moment dipolaire.

On donne les longueurs des liaisons et les normes p des moments dipolaires à l'état gazeux des halogénures d'hydrogène HX ($X = F, Cl, Br, I$). On précise que les atomes F, Cl, Br, I sont placés dans cet ordre en descendant la colonne de la classification périodique.

Molécule	HF	HCl	HBr	HI
Longueur en nm	0,092	0,128	0,142	0,162
p en D	1,82	1,07	0,79	0,38

avec $1 \text{ D (debye)} = 3,336 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$

III.1 - Calculer le pourcentage ionique δ de chaque molécule. On donne : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

III.2 - Donner une définition de l'électronégativité ou une relation définissant cette propriété. Décrire rapidement l'évolution de cette propriété dans la classification périodique. Quel est l'élément le plus électronégatif ? Indiquer sa position (numéro de ligne et de colonne) dans la classification périodique.

III.3 - Dans l'échelle de Pauling l'électronégativité de l'hydrogène vaut 2,1 et celle de l'iode vaut 2,5. Indiquer les signes des charges partielles sur les atomes d'halogénure d'hydrogène HX. Représenter le vecteur moment dipolaire correspondant. Commenter l'évolution du pourcentage ionique δ dans la série de HF à HI (voir question III.1.)

Moment dipolaire global d'une molécule

Une molécule de plus de deux atomes peut posséder un moment dipolaire global, par addition vectorielle des moments dipolaires de chacune de ses liaisons.

III.4 - Écrire la formule de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone. Quelle est sa géométrie ? S'agit-il d'une molécule polaire ?

III.5 - Écrire la formule de Lewis de la molécule d'eau. La molécule d'eau est-elle linéaire ?

III.6 - La molécule de méthanal H_2CO présente l'enchaînement suivant : HCH avec O lié au C central. Écrire sa formule de Lewis.

III.7 - Le méthanal a une structure plane et les angles entre les liaisons sont voisins de 120° . Calculer le moment dipolaire du méthanal sachant que les moments dipolaires relatifs aux liaisons CH et CO valent dans cette structure 0,4 D et 2,3 D respectivement. On donne de plus les électronégativités dans l'échelle de Pauling : 2,1 pour H, 2,5 pour C et 3,5 pour O.

III.8 - Le liquide tétrachlorométhane CCl_4 n'est pas miscible à l'eau. Donner une interprétation de ce fait expérimental sachant que la géométrie de la molécule de tétrachlorométhane CCl_4 est un tétraèdre régulier (pyramide à base triangulaire) avec C au centre et Cl sur chacun des sommets.

III.9 - Le tétrachlorométhane est utilisé comme solvant. Sa constante diélectrique est : $\epsilon_r = 2,2$. Comparer succinctement ce solvant à l'eau (de constante diélectrique $\epsilon_r = 78$).

V) Coefficient de partage [D'après CCP DEUG 2004]

Considérons deux liquides A et B non miscibles. Si on ajoute un troisième constituant i , ce dernier va se partager entre A et B. Soit $[i]_A$ et $[i]_B$, les concentrations respectives de ce troisième constituant dans A et B. Le rapport $K = \frac{[i]_A}{[i]_B}$ est appelé coefficient de partage.

A un litre de solution aqueuse de diiode à la concentration de 10^{-3} mol/L, on ajoute $V_1 = 10$ ml de tétrachlorométhane CCl_4 . On agite, puis on sépare les deux phases.

Le dosage de I_2 dans le volume de 10 mL phase organique par les ions thiosulfates $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L nous donne un volume équivalent $V_{eq} = 19,0$ mL.

1) Ecrire l'équation du dosage. On rappelle les couples redox mis-en-jeu : (I_2/I^-) $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-})$.

2) A l'aide d'un tableau d'avancement, démontrer la relation suivante, où C_1 est la concentration de diiode dans le tétrachlorométhane : $C_1 \cdot V_1 = \frac{C_2 \cdot V_{eq}}{2}$.

3) Calculer la concentration C_1 , puis en déduire le nombre de moles de diiode dans la phase organique.

4) Calculer le nombre de moles de I_2 restant dans la phase aqueuse. En déduire la concentration de I_2 dans la phase aqueuse.

5) Calculer le coefficient de partage : $K = \frac{[\text{I}_2]_{orga}}{[\text{I}_2]_{aqueux}}$

En déduire si le diiode est plus soluble dans la phase aqueuse ou la phase organique.