

Liaison chimique

TD n°1

1. Formules de Lewis

Écrire la formule de Lewis des molécules suivantes (en précisant le nombre de liaisons σ et π) : SCl_2 , SiBr_4 , H_2Se , NI_3 , H_2O_2 (peroxyde), CH_3OCH_3 , N_2H_2 , COCl_2 , SiO_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, HCO_2H , H_2CO , AlCl_3 , CH_3^+ , H_3CNNO (méthylnitrosamine), PCl_6^- , IF_3 , H_2SO_4 (en respectant la règle de l'octet).

2. L'ozone

- Proposer pour la molécule d'ozone (O_3) les différentes structures de Lewis possibles. Indiquer les charges formelles éventuellement portées par les atomes.
- En se limitant aux formules les plus probables, calculer la longueur de la liaison O-O (expérimentalement $d(\text{O-O}) = 1,28 \text{ \AA}$) et l'énergie de formation d'une molécule d'ozone (expérimentalement $E(\text{O}_3) = -604,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$).
- En déduire la structure la plus probable pour O_3 .

On donne :

$$d(\text{OO}_{\text{simple}}) = 1,46 \text{ \AA}$$

$$d(\text{OO}_{\text{double}}) = 1,20 \text{ \AA}$$

$$E(\text{OO}_{\text{simple}}) = -146 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E(\text{OO}_{\text{double}}) = -469 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3. Dioxyde de carbone

Évaluer l'énergie de résonance en kJ.mol^{-1} de CO_2 sachant que l'énergie de formation expérimentale vaut $-383 \text{ kcal.mol}^{-1}$. L'énergie de formation d'une double liaison C=O est de $-173 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

On donne : $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$.

4. Cyanamine

La cyanamine a pour formule H_2NCN .

- Déterminer les formules mésomères pour cette molécule.
- Déterminer la géométrie de ces formes limites (formule VSEPR), représenter les dans l'espace.
- Expérimentalement, on note seulement une faible pyramidalisation du groupement amino, ainsi qu'une faible barrière d'inversion. Que pouvez vous en conclure ?

TD n°2

1. VSEPR

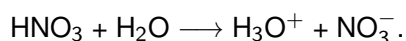
- Déterminer la géométrie des molécules suivantes dans le cadre de la VSEPR en précisant la formule AX_nE_m : NH_4^+ , GaCl_3 , H_3O^+ , PF_2^+ , KrF_2 , H_2CO , CH_3Cl , AsF_5 , CH_3NH_2 , CH_3COCH_3 .
- Écrire les structures de Lewis des composés suivants : SNF_3 , POF_3 et SiF_4 . Laquelle de ces molécules a un moment dipolaire nul ?
- Attribuer à chacun des angles F-Si-F, F-P-F et F-S-F dans les molécules précédentes, sa valeur à prendre parmi les valeurs suivantes : 98° , 102° et 109° .

2. Orbitales hybrides

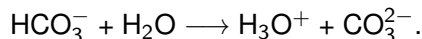
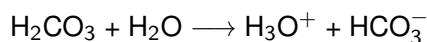
Déterminer le mode d'hybridation des atomes dans les molécules suivantes et donner une représentation de ces molécules en utilisant le modèle des orbitales atomiques hybrides : CH_3CN , H_2CO .

3. Acide nitrique et acide carbonique

L'acide nitrique HNO_3 réagit avec l'eau suivant la réaction :



Le même phénomène se produit pour l'acide carbonique H_2CO_3 en deux étapes :



- Donner les différentes formules mésomères en indiquant les charges formelles pour les deux acides et les deux ions (nitrate et carbonate).
- Que peut on en déduire pour les longueurs de liaisons NO et CO dans ces composés ?
- Donner les géométries prédites dans le cadre de la VSEPR.

4. VSEPR et électronégativité

- Déterminer la géométrie des molécules suivantes : IF , IF_3 , IF_5 et IF_7 .
- Calculer l'électronégativité de l'iode dans chacun des fluorures sachant que leurs énergies de liaison (de la liaison I-F) valent respectivement 231, 268, 272 et 278 kJ.mol^{-1} .

On rappelle la relation existant entre les énergies de liaison et les électronégativités de Pauling :

$$\Delta H(A - B) = \frac{1}{2}(\Delta H(A - A) + \Delta H(B - B)) + 96,5(\chi_A - \chi_B)^2$$

Dans cette formule les énergies de liaison doivent être exprimées en kJ mol^{-1} . Les énergies de liaison de F_2 et I_2 valent respectivement 155 et 149 kJ.mol^{-1} , l'électronégativité du fluor étant $\chi_F = 3,98$.

- Comment varie l'électronégativité calculée avec l'état d'oxydation de l'iode ? Ce résultat était-il prévisible ? Le fait d'attribuer une électronégativité fixe à l'iode est-il justifié ?

TD n°3

1. Recouvrement

Représenter l'évolution qualitative du recouvrement de deux OA $2p_\sigma$ en fonction de la distance entre les noyaux.

2. Énergie de liaison

On considère la molécule HeH^- . Tracer son diagramme énergétique.

Évaluer son énergie électronique de liaison.

Montrer que cette molécule n'est pas stable vis-à-vis de la dissociation.

3. Évaluation de β

Évaluer en eV la valeur de β pour la molécule H_2 (hypothèse $S=0$).

On donne :

$$E_{\text{liaison totale}} = -432 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$d_{\text{HH}} = 0,74 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ hartree} = 2623,8 \text{ kJ.mol}^{-1} = 27,21 \text{ eV}$$

$$1 \text{ bohr} = 0,529 \text{ \AA}$$

4. HeH^+

Un calcul réalisé sur l'ion HeH^+ aboutit aux expressions suivantes pour les OM :

$$\phi = 0,877 \times 1s_{\text{He}} + 0,202 \times 1s_{\text{H}}$$

$$\phi^* = -0,798 \times 1s_{\text{He}} + 1,168 \times 1s_{\text{H}}$$

- Justifier la taille relative des coefficients dans les deux OM.
- Les expressions sont normalisées. En déduire la valeur du recouvrement entre $1s_{\text{H}}$ et $1s_{\text{He}}$.
- Vérifier par le calcul que les OM sont orthogonales.
- Calculer les charges atomiques nettes.

TD n°4

1. Énergie de dissociation

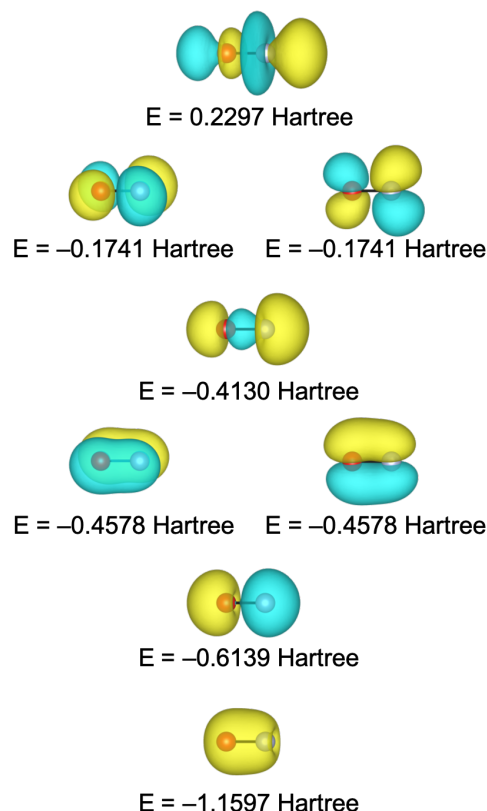
- Tracer pour la molécule F_2 son diagramme énergétique dans le cadre de la théorie des OM.
- Déterminer sa configuration électronique fondamentale.
- En déduire un schéma de Lewis pour F_2 .
- La molécule est-elle diamagnétique ou paramagnétique ?
- On ionise la molécule F_2 . Quelle sera la molécule qui possède la plus grande énergie de dissociation, F_2 ou F_2^+ ? Justifier à l'aide des indices de liaisons.

2. NO

Un calcul précis sur NO aboutit au diagramme énergétique joint.

- Identifier chacune des OM de ce diagramme.
- Déduisez-en le nombre et la nature des liaisons dans le monoxyde d'azote ainsi que ses propriétés magnétiques.
- Expérimentalement on note l'évolution suivante des longueurs de liaisons :
 - $d(NO^+) = 1,06 \text{ \AA}$,
 - $d(NO) = 1,15 \text{ \AA}$,
 - $d(NO^-) = 1,27 \text{ \AA}$.

Justifier ces résultats par le calcul des indices de liaisons.



3. H_4 linéaire

On cherche à construire le diagramme qualitatif de H_4 linéaire suivant la fragmentation suivante :



Indiquer à l'aide de schémas, les interactions susceptibles de donner des recouvrements non-nuls entre les OM des deux fragments. En déduire le diagramme qualitatif de H_4 , en précisant les plans nodaux et la symétrie des différentes OM.

TD n°5

Étude du système π d'ions plans triangulaires de formule AE_3

- a. À partir du diagramme d'orbitales moléculaires (OM) qualitatif de H_3 de géométrie triangulaire équilatérale, et compte tenu de la similitude entre le recouvrement de 2 OA s et de 2 OA p_π , donner le diagramme d'OM du système π de la molécule E_3 dont les atomes E du groupe principal forment également un triangle équilatéral.

- b. Donner le compte d'électrons π favorable pour une telle espèce.

On considère le système moléculaire plan AE_3 où A est localisé au centre du triangle équilatéral E_3 . On s'intéresse au système π de cet arrangement moléculaire où E est plus électronégatif que A.

- c. L'interaction de A avec E_3 étant considérée, donner l'énergie des OM de fragment.
- d. A l'aide de la symétrie, analyser les recouvrements entre OM de fragment. Quel problème se pose alors ? Sachant que les expressions mathématiques des 2 OM π anti-liantes de E_3 sont $(1/\sqrt{6}) \times (2 \times p_{\pi 1} - p_{\pi 2} - p_{\pi 3})$ et $(1/\sqrt{2}) \times (p_{\pi 2} - p_{\pi 3})$, montrer à l'aide d'une analyse qualitative ou par le calcul des intégrales de recouvrement entre OM de fragment, que ce problème peut être simplifié.
- e. Construire le diagramme qualitatif du système π de AE_3 . Donner le caractère liant, non-liant ou anti-liant de chaque OM. Quel est le compte d'électrons π favorable pour un tel système ?
- f. Le composé de l'état solide Ca_3BN_3 est composé d'anions plans triangulaires BN_3 isolés présentant la géométrie considérée précédemment. On peut considérer une interaction de type ionique entre les alcalino-terreux et l'unité BN_3 , et donc une donation complète des électrons de valence des alcalino-terreux vers les unités BN_3 . En déduire la charge de BN_3 . Celle-ci correspond-elle au compte d'électrons π favorable pour une telle géométrie ?
- g. Les composés Ca_2KBN_3 et Ca_2YBN_3 présentent une structure similaire à celle de Ca_3BN_3 . Si on admet, comme pour le calcium, une donation complète des électrons de valence des atomes de potassium et d'yttrium, et que seul le système π de BN_3 est affecté, que dire de l'évolution des distances B-N des unités BN_3 dans ces 2 composés ?