

Travaux dirigés d'atomistique et de liaison chimique.

Rappels sur les Modèles classiques.

Tableau périodique :

- Les électrons sont répartis en couches (de cœur et de valence).
- Le nombre d'électrons de valence est égal au numéro de la colonne ! Par exemple, ${}_6\text{C}$ est dans la 4^{ème} colonne de la deuxième ligne, il possède donc 4 électrons de valence et 2 ($=6-4$) électrons de cœur.
- Les gaz rares (couche de valence complète, 8^{ème} colonne) sont très peu réactifs, ils sont donc stables !
- Les éléments de la droite essaient de capter des électrons pour saturer (avec 8 électrons) leur couche de valence. Ceux de la gauche tentent de perdre leurs électrons de valence (structure électronique du gaz rare le plus proche). Plus les atomes sont gros, plus il est aisé d'enlever un électron. Ceci suffit pour déterminer l'électronégativité !

Lewis :

- Les atomes se lient les uns aux autres par des liaisons covalentes qui résultent du partage de deux électrons (paires électroniques liantes).
- Deux électrons situés sur le même atome peuvent former une paire non liante (aussi appelée paire libre, doublet non-liant).
- Les atomes (à partir de la deuxième ligne du tableau périodique) tendent à s'entourer de 4 paires électroniques (8 électrons) (analogie avec la structure électronique du gaz rare le plus proche...). Ceci n'est pas une loi ! C'est une règle ! La règle de l'octet.
- Charge formelle : si, dans une molécule, un atome est entouré de plus (moins) d'électrons que quand il est libre, alors il porte une charge formelle négative (positive). Une paire libre compte pour 2 électrons, une paire liante pour 1 seul.
- Règles de construction (par ordre de priorité) :
 - o Respecter la règle de l'octet tant que faire se peut
 - o Faire le maximum de liaison
 - o Eviter les charges formelles trop nombreuses

VSEPR :

- Les paires électroniques se repoussent
- D'après le diagramme de Lewis,
 - o compter le nombre (n) de liaisons autour d'un atome (les liaisons multiples comptent pour 1)
 - o compter le nombre (m) de paires libre sur le même atome.
- Déterminer l'arrangement spatial des électrons (ex : $n+m = 4 \Rightarrow$ tétraèdre)
- Placer les atomes voisins de l'atome considéré en face des directions données par l'arrangement électronique
- Déterminer la géométrie (positions des noyaux !) de la molécule.

Polarité et moment dipolaire :

- Seules les molécules neutres peuvent posséder un moment dipolaire électrique.
- Dans une liaison, l'atome le plus électronégatif attire à lui les électrons. Il aura donc un excédent d'électron (une charge légèrement négative). L'autre atome porte une charge électrique positive.
- Le vecteur moment dipolaire de la molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison. Il faut donc connaître la géométrie ! Attention à la symétrie !

Modèles classiques.

A. Tableau périodique

I. Combien d'électrons de valence possèdent les éléments suivants : C, N, O, Cl, V, I, Na, Ba

II. Pour chacun des éléments suivants, indiquer le nombre de liaisons qu'il peut établir avec l'élément hydrogène pour respecter la règle de l'octet : C, N, O, Cl

III. D'après la règle de l'octet, avec combien d'atomes d'oxygène le carbone peut-il s'associer ?

IV. En ne connaissant que leurs positions dans le tableau périodique, classer les éléments suivants par ordre croissant d'électronégativité : F, Ca, P, Ba, Fr, Ga, N.

V. Connaissant la réponse à la question IV, prévoir la polarité des liaisons : F-P, Ca-P, P-P, Ba-P, Fr-P, Ga-P et N-P.

B. Diagramme de Lewis.

VI. Donner la structure de Lewis des molécules suivantes :

LiH, BeH₂, BH₃, CH₄, NH₃, H₂O, HF

VII. A partir de la molécule CH₄ on forme le radical CH₃[•] en éliminant un atome d'hydrogène. Le radical CH₃[•] peut être utilisé tel quel pour construire des molécules plus complexes. Par exemple, deux radicaux peuvent s'associer pour former la molécule d'éthane CH₃-CH₃ exactement comme deux atomes H forment la molécule H₂.

Construire les diagrammes de Lewis des radicaux CH₃[•], NH₂[•], OH[•].

Combien de molécules peut-on former en associant deux à deux ces radicaux ? Donnez-en les diagrammes de Lewis.

VIII. En poursuivant l'élimination d'un deuxième atome d'hydrogène on forme le di-radical CH₂^{••}. A quel élément ce di-radical vous fait-il penser ?

Construire les diagrammes de Lewis des di-radicaux CH₂^{••}, NH^{••}, O^{••}.

Donner les diagrammes de Lewis des molécules résultant de l'association deux à deux de ces di-radicaux.

Donner le diagramme de Lewis de la molécule provenant de l'association d'un di-radical et de deux radicaux de la question VII ?

IX. Effectuer une troisième élimination pour obtenir le tri-radical CH^{•••}. A quel élément ce tri-radical vous fait-il penser ?

Construire les diagrammes de Lewis des tri-radicaux CH^{•••}, N^{•••}.

Donner les diagrammes de Lewis des molécules provenant de l'association deux à deux de ces tri-radicaux.

Construire une molécule provenant de l'association d'un tri-radical et de trois radicaux de la question VII ? Donnez-en le diagramme de Lewis.

X. a) La molécule H₂BNH₂ est isoélectronique de l'éthylène (H₂CCH₂). Donner deux structures de Lewis, l'une faisant apparaître des charges formelles, l'autre non.

b) La molécule de borazine (B₃N₃H₆) est isoélectronique du benzène (C₆H₆). Trouver l'analogue des structures de Kékulé pour cette molécule ainsi qu'une structure sans charges formelles.

XI. Etablir les diagrammes de Lewis des composés suivants :

IF₂⁻, ClF₃, NOF₃, SF₄, SO₄²⁻, PCl₅, SOF₄, XeF₄, Al₂Cl₆ ≡ (AlCl₃)₂

C. Géométrie des molécules.

XII. Donner la géométrie dans l'espace des molécules suivantes à l'aide du modèle VSEPR. Pour chaque cas, indiquer l'arrangement électronique autour de l'atome central, puis la géométrie.

- a) Molécules de type AH_n : BeH_2 , BH_3 , CH_4 , NH_3 , H_2O
- b) Liaison simple : C_2H_6 , CH_3NH_2 , CH_3OH , CH_3F
- c) Liaison double : C_2H_4 , CH_2NH , CH_2O
- d) Liaison triple : C_2H_2 , HCN
- e) Hypervalentes à 4 ligands : XeO_4 , SF_4 , SO_4^{2-}
- f) Hypervalentes à 5 ligands : PCl_5 , SOF_4 , BrF_5

D. Polarité des molécules.

XIII. Parmi les molécules suivantes, préciser celles qui possèdent un moment dipolaire électrique non nul et indiquer le sens du vecteur moment dipolaire.

N_2 , CH_3Cl , CO_2 , LiH , $ClHC=CHCl$

XIV. Donner les pourcentages d'ionicté des molécules diatomiques suivantes : Cl_2 , $NaCl$, HCl

Données : $d(Cl-Cl) = 1,89 \text{ \AA}$; $d(Na-Cl) = 2,82 \text{ \AA}$; $d(H-Cl) = 1,27 \text{ \AA}$;
 $\mu(Cl_2) = 0 \text{ D}$; $\mu(NaCl) = 13,64 \text{ D}$; $\mu(HCl) = 1,08 \text{ D}$; $1 \text{ D} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Modèles quantiques.

A. Atome d'hydrogène et ions hydrogénoïdes.

Données : $h = 6,62.10^{-34}$ J.s ; $I = 0,5$ unité atomique d'énergie (u.a.e. encore appelé Hartree) ;

$$E_n = -I \frac{Z^2}{n^2} ; 1 \text{ u.a.e.} = 4,36.10^{-18} \text{ J}$$

I. On considère l'ion Li^{2+} dans l'état excité $n=3$.

- Quelles sont les transitions d'émission possibles ?
- Calculer les fréquences des photons associés à ces transitions. A quelle région du spectre électromagnétique correspondent-elles ?
- Quelle énergie faut-il lui fournir pour le faire passer dans l'état $n=5$?
- Quelle énergie faut-il lui fournir pour l'ioniser ?

B. Atomes multiélectroniques.

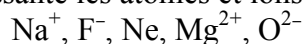
II. A l'aide des règles de Slater, calculer le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique des atomes Si et Cl. En déduire leurs électronégativités de Mulliken et prévoir la polarité des liaisons de la molécule SiCl_4 . Indiquer l'orientation du moment dipolaire moléculaire.

Valeurs expérimentales[†]:
$$\text{PI}(\text{Si}) = 8,15 \text{ eV} ; \text{AE}(\text{Si}) = -1,39 \text{ eV} ; \text{PI}(\text{Cl}) = 12,97 \text{ eV} ; \text{AE}(\text{Cl}) = -3,61 \text{ eV}$$

III. Donner les configurations électroniques des éléments α , β , χ , δ , ε et ϕ du tableau périodique suivant.

[illegible]

IV. Classer par ordre de taille croissante les atomes et ions suivants :



C. Molécules diatomiques.

V. Donner le diagramme des orbitales moléculaires des molécules Na_2 et Mg_2 . Prévoir si elles sont stables.

VI. Classer les composés suivants par ordre croissant de distance internucléaire entre les deux atomes d'oxygène : O_2 , BaO_2 , KO_2

[†] Valeurs extraites de : <http://webbook.nist.gov/>