

Chapitre VI : Liaison chimiques

VI-1 Contenu de la série

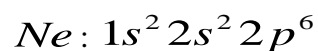
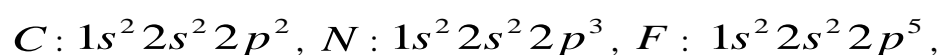
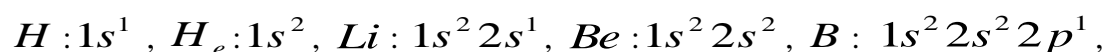
On représente dans cette série les éléments selon le modèle de Lewis. On applique le diagramme énergétique des orbitales moléculaires OM et la structure électronique moléculaire des espèces chimiques. On calcule le nombre et la longueur de liaison et l'énergie de dissociation. On classe les espèces chimiques par ordre de stabilité. On détermine la nature et la polarité des liaisons chimiques. On classe les molécules selon leur point d'ébullition et leur force de liaison.

VI-2 Série d'exercices avec solution

Exercice 1.

Représenter les éléments H , He , Li , Be , B , C , N , F , Ne selon le modèle de Lewis.

Corrigé 1.



Exercice 2.

1- Ecrire les molécules et ions H_2 , Cl_2 , H_2O , H_3O^+ , NH_3 , NH_4^+ ,



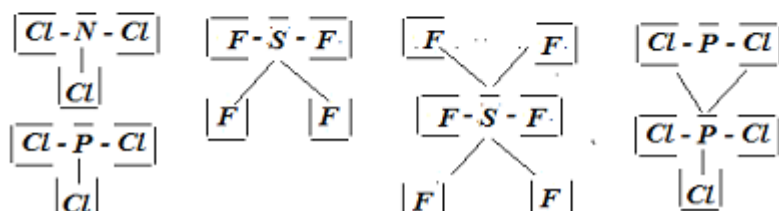
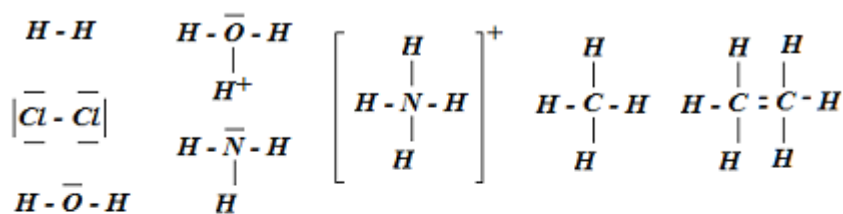
2- Donner les composés qui ne respectent pas la règle de l'Octet.

3- En se basant sur les structures électroniques des atomes de soufre et de phosphore, expliquer la formation des molécules SF_6 et PCl_5 .

4- Prévoyez les différentes valences possibles du phosphore. Les deux chlorures PCl_3 et PCl_5 existent. Expliquer pourquoi on ne connaît que le composé NCl_3 alors que le composé NCl_5 n'existe pas.

Corrigé 2.

1- Représentation des molécules et ions dans la notation de Lewis.



2- Les composés qui ne respectent pas la règle de l'Octet sont SF_4 , SF_6 et PCl_5 .

3- $S(Z = 16): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$

$S^*(Z = 16): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^2$

6 électrons célibataires

$P(Z = 15): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$

$P^*(Z = 15): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$

5 électrons célibataires

Le soufre et le phosphore sont des atomes de la troisième période. Ils peuvent donc loger plus de 8 électrons en utilisant les orbitales atomiques $3d$.

4- Dans l'azote et le phosphore, les électrons externes sont au nombre de 5 dont 3 électrons célibataires ; d'où l'existence de NCl_3 et de PCl_3 .

La formation de PCl_5 fait intervenir 5 électrons célibataires qui se répartissent dans les sous couches $3s$, $3p$ et $3d$. Par contre, dans la couche externe de l'azote ($n = 2$): couche L la sous couche d n'existe pas.

Exercice 3.

1- Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) et la structure électronique moléculaire des espèces chimiques suivantes H_2^+ , H_2 , He_2 et He_2^+ .

2- Calculer leur nombre de liaisons.

3- Attribuer à chaque molécule ou ion moléculaire, une longueur de liaison et une énergie de dissociation :

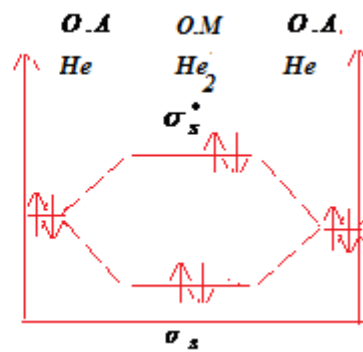
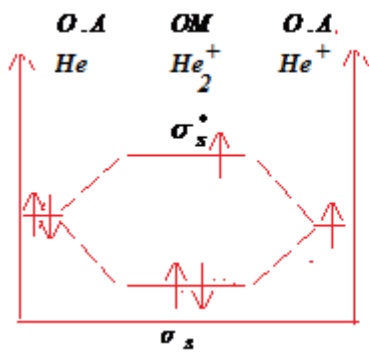
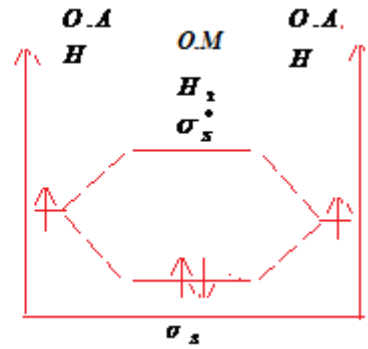
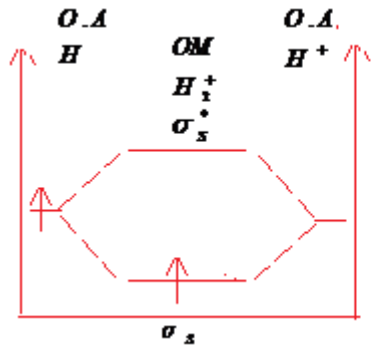
$$I(A^\circ): 0.74, 1.06, 1.08$$

$$E_{dis}(J.mol^{-1}): 251, 256, 432$$

4- Classer ces espèces chimiques par ordre de stabilité.

Corrigé 3.

1- Le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) est représenté dans le schéma suivant:



2- Le nombre de liaison de H_2^+ est:

$$i = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(1 - 0) = \frac{1}{2}$$

Le nombre de liaison de H_2 est:

$$i = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

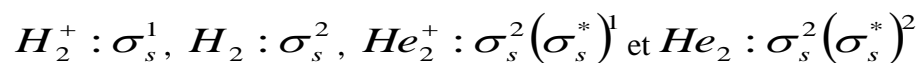
Le nombre de liaison de He_2^+ est:

$$i = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(2 - 1) = \frac{1}{2}$$

Le nombre de liaison de He_2 est:

$$i = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$$

3- Les structures électroniques des molécules et des ions suivants sont:



Attribution du nombre de liaison, d'une longueur de liaison et une énergie de dissociation aux éléments:

	Nombre de liaison	Longueur de liaison	Energie de dissociation
H_2	1	0.74	432
H_2^+	0.5	1.06	256
He_2^+	0.5	1.08	251

La molécule He_2 n'existe pas car son indice de liaison est nul.

4- Classement des espèces chimiques par ordre de stabilité:

Quand l'indice de liaison augmente, la longueur de liaison diminue, l'énergie de dissociation augmente et la stabilité augmente dans le sens: $H_2 \succ H_2^+ \succ He_2^+$.

Exercice 4.

1- Déterminer la nature et la polarité des liaisons chimiques (ionique, covalente polaire, covalente non polaire) dans les corps HCl , NaF , $C - C$ dans, $CsCl_2$, CO_2 et N_2 .

2- Classer les corps $CsCl_2$, CO , H_2 et NH_3 par ordre croissant de leur point d'ébullition.

Corrigé 4.

1- Pour HCl la différence d'électronégativité entre Cl et H est:

$\chi_{Cl} - \chi_H = 3 - 2.1 = 0.9$. La liaison est covalente. Les atomes sont différentes, donc la liaison est aussi polaire.

Pour NaF la différence d'électronégativité entre F et Na est:

$$\chi_F - \chi_{Na} = 4 - 0.9 = 3.1$$

la liaison est ionique comme le prévoit la réaction entre un élément de la première colonne et un élément de la dix septième colonnes.

La liaison entre carbone dans l'éthane est symétrique et la différence d'électronégativité est nulle chaque atome de carbone est lié à trois atomes d'hydrogène. La liaison est donc covalente et non polaire.

Pour $CsCl$, la liaison entre Cs et Cl est ionique.

la différence d'électronégativité entre O et C dans CO_2 est:

$$\chi_O - \chi_C = 3.5 - 2.5 = 1$$

La liaison est donc covalente et polaire car les atomes sont différentes. Cependant, le composé CO_2 est non polaire. La molécule est linéaire et les moments dipolaires des deux liaisons s'annulent.

La molécule d'azote est apolaire. La liaison $N - N$ est covalente et non polaire, car les deux atomes sont identiques.

2- Classement des corps $CsCl_2$, CO , H_2 et NH_3 par ordre croissant de leur point d'ébullition.

$CsCl_2$ est le seul composé ionique et présente le point d'ébullition le plus élevé.

Les masses moléculaires de ces corps sont $H_2(2)$, $He(4)$, $NH_3(17)$ et $CO(28)$.

H_2 est un élément qui montre un point d'ébullition le plus bas. He est monoatomique, et les forces d'attraction sont moins fortes, donc il présente un point d'ébullition très bas. Les deux composés NH_3 et CO sont polaires. la différence d'électronégativité entre N et H d'une part et entre C et O d'autre part est respectivement 0.9 et 1. La liaison CO est la plus polaire et son point d'ébullition est plus élevé que NH_3 . L'ordre croissant des points d'ébullition est.

Corps	He	H_2	CO	NH_3	$CsCl_2$
$P_{ébul}(K)$	4.2	19.2	81.7	239.9	> 1900

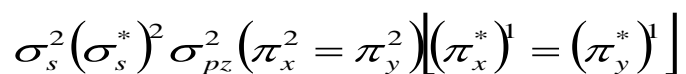
Exercice 5.

- 1- Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires OM de la molécule hononucléaire O_2 .
2. En déduire la structure électronique des ions moléculaires suivants O_2^- , O_2^{2-} et O_2^+
3. Comparer le nombre de liaisons et la longueur de liaison de ces ions avec ceux de la molécule O_2 et attribuer à chaque molécule ou ion moléculaire une des longueurs de liaison 1.49, 1.26, 1.21. et : 1.12 Å.
4. Classer ces espèces chimiques par force de liaison croissante.

Corrigé 5.

- 1- Le diagramme énergétique des orbitales moléculaires OM de la molécule hononucléaire O_2 est présenté sur la figure suivante:

La structure électronique des ions moléculaires O_2 est donnée par:



Le nombre de liaison de O_2 est:

$$i = \frac{1}{2} (n - n^*) = \frac{1}{2} (8 - 4) = 2$$

- 2- La structure électronique des ions moléculaires O_2^- , O_2^{2-} et O_2^+ .

La structure électronique de O_2^- est:

$$\sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2 \sigma_{pz}^2 (\pi_x^2 = \pi_y^2) [(\pi_x^*)^2 = (\pi_y^*)^2]$$

La structure électronique de O_2^{2-} est:

$$\sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2 \sigma_{pz}^2 (\pi_x^2 = \pi_y^2) [(\pi_x^*)^2 = (\pi_y^*)^2]$$

La structure électronique de O_2^+ est:

$$\sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2 \sigma_{pz}^2 (\pi_x^2 = \pi_y^2) [(\pi_x^*)^1]$$

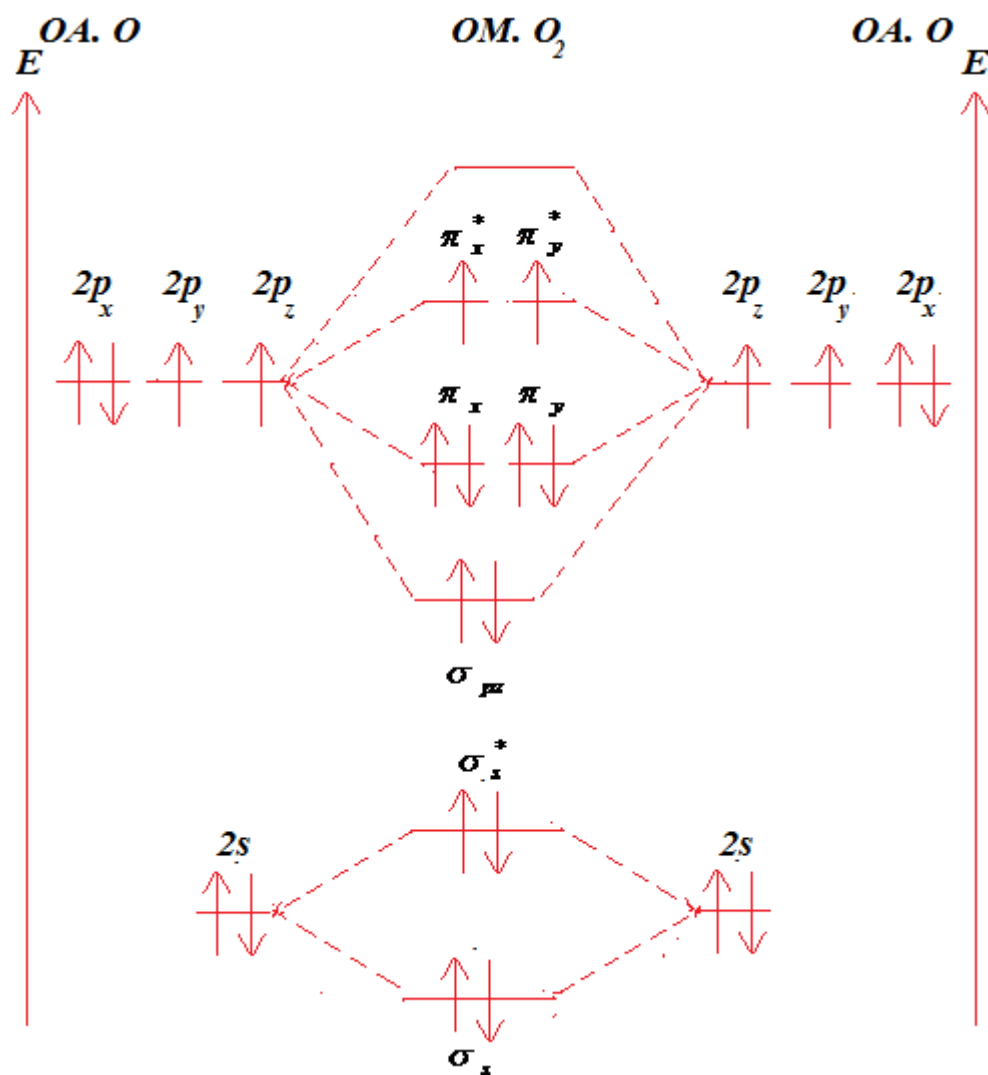


Fig. Le diagramme énergétique des orbitales moléculaires OM de la molécule hononucléaire O_2 .

3- Comparaison du nombre de liaisons et la longueur de liaison de ces ions avec O_2

Le nombre de liaison de O_2 est:

$$i(O_2) = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$$

Le nombre de liaison de O_2^- est:

$$i(O_2^-) = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8 - 5) = 1.5$$

Le nombre de liaison de O_2^+ est:

$$i(O_2^+) = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8 - 3) = 2.5$$

Le nombre de liaison de O_2^{2-} est:

$$i(O_2^{2-}) = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8 - 6) = 1$$

Lorsque l'indice de liaison augmente, la longueur de liaison diminue:

$$i(O_2^+) > i(O_2) > i(O_2^{2-}) > i(O_2^-)$$

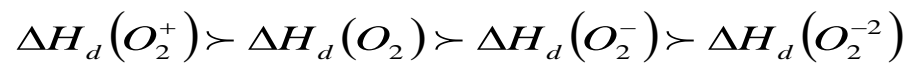
$$l(O_2^+) < l(O_2) < l(O_2^{2-}) < l(O_2^-)$$

D'où les longueurs de liaison suivantes :

$$l(O_2^+) = 1.12 \quad l(O_2) = 1.21$$

$$l(O_2^-) = 1.26 \quad l(O_2^{2-}) = 1.49$$

4- Quand la longueur de la liaison augmente, l'interaction s'affaiblit, la force de la liaison devient moins intense et l'énergie de dissociation ΔH_d diminue:



VI-3 Série supplémentaire

Exercice 1.

La famille de l'élément ${}_5B$ comprend respectivement B , Al , Ga et In .

- 1- Donner la configuration électronique des éléments Al , Ga et In à l'état fondamental.
- 2- Donner la configuration électronique d'un élément X de période identique à celle de Al et appartient au groupe chimique IA .
- 3- Donner la configuration électronique d'un élément Y de période identique à celle de Al et appartient au groupe chimique $VIIA$.
- 4- Déterminer les familles des éléments X et Y .
- 5- Calculer l'énergie d'ionisation des éléments B , Al , Ga et In .
- 6- Comparer les énergies d'ionisation des éléments X , Y et Al .
- 7- Donner le diagramme énergétique des orbitales atomiques de la molécule de B_2 .

Exercice 2.

On considère les molécules hétéronucléaire CO , CO^+ et CO^- .

- 1- Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de ces molécules..
- 2- Déterminer leur configuration électronique et leur indice de liaison.
- 3- Classer ces espèces chimiques par force de liaison croissante.

Exercice 3.

On considère les molécules $BeBr_2$, PCl_3 , SH_2 , BF_3 , SO_2 , BF_4^- et SO_3 .

- 1- Ecrire la structure de Lewis pour ces molécules.
- 2- Déterminer leur forme géométrique et indiquer leur état d'hybridation de l'atome central.

Exercice 4.

- 1- Déterminer le degré d'oxydation de l'azote dans les molécules N_2O , NO , HNO_3 et NH_3 .
- 2- Donner la formule de Lewis des molécules NO et NH_3 .
- 3- Indiquer la polarité des liaisons $N - O$ et $N - H$.

Exercice 5.

- 1- Parmi les deux liaisons C-O et Ti-O, déterminer la liaison la plus polaire.
- 2- Donner la nature de la liaison formée entre les paires d'atomes Al-F, P-Cl, S-H, Ba-O, Cl-Cl, K-Cl, N-H, Cu-Ni et C-O.