

TD N° 5 Liaison Chimiques

Définitions et notions devant être acquises : Représentations de Lewis- Règle de l'Octet- LCAO- Orbitale moléculaire –Liaison covalente- Liaison polaire- Liaison ionique-Liaison sigma σ - Liaison π – Orbitale liante – Orbitale anti liante- Liaison multiple-Longueur de liaison- Electrons anti-liants- Electrons non liants – Moléculehomonucléaire- Molécule hétéronucléaire- Moment dipolaire – Hybridation –Règle de Gillespie (VSEPR).

Représentation de Lewis

Exercice 1 :

Représenter selon le modèle de Lewis, les éléments du tableau périodique suivants :

H, He, Li, Be, B, C, N, F, Ne.

Correction :

H (Z = 1) : $1s^1$

He (Z = 2) : $1s^2$

Li(Z = 3) : $1s^2 2s^1$

Be (Z = 4) : $1s^2 2s^2$

B (Z = 5) : $1s^2 2s^2 2p^1$

C(Z = 6) : $1s^2 2s^2 2p^2$

N(Z = 7) : $1s^2 2s^2 2p^3$

F (Z = 9) : $1s^2 2s^2 2p^5$

Ne(Z = 10) : $1s^2 2s^2 2p^6$

Exercice 2 :

1. Donner la notation de Lewis des molécules et ions suivants :

H₂ ; Cl₂ ; H₂O ; H₃O⁺ ; NH₃ ; NH₄⁺ ; CH₄ ; C₂H₆ ; SF₄ ; SF₆ ; PCl₃ ; PCl₅ ; NCl₃

2. Quels sont parmi ces composés ceux 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 SF₆ et PCl₅.

Correction

2. Règle de l'Octet : Les atomes caractérisés par $Z > 4$ tendent à posséder 8 électrons sur leur couche périphérique afin d'acquiescer un état stable.

Limite du modèle de l'octet

- La règle de l'octet ne s'applique strictement qu'aux atomes C, N, O et F de la 2e période du tableau périodique.
- Ces atomes ne peuvent posséder que huit électrons au maximum sur leur couche périphérique (couche de valence).
- Par contre, un atome peut posséder soit moins de huit électrons autour de lui : c'est le cas du bore

Exemple : H₃BO₃

soit plus que huit électrons sur sa couche M (troisième période) : c'est le cas du phosphore.

Exemple : PCl₅

B : 1s² 2s² 2p¹

B*(état excité) : 1s² 2s¹ 2p²

Les composés qui ne respectent pas la règle de l'Octet sont : **SF₄ ; SF₆ ; PCl₅**

3. Formation des molécules SF₆ et PCl₅.

S (Z = 16) : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁴ 3d⁰

S*(Z = 16) : 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹ 3p³ 3d² 6 électrons célibataires

P (Z = 15) : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p³ 3d⁰

P*(Z = 15) : 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹ 3p³ 3d¹ 5 électrons célibataires

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

Liaison chimique : covalente, polaire et ionique

Exercice 3:

2. Quelles sont les liaisons qui peuvent se former lors du recouvrement des orbitales a) s-s ; s-pz et pz-pz

b) px-px , py-py , px-py

Correction a) recouvrement axial liaison sigma σ .

b) recouvrement latéral π liaison π .

. Recouvrement axial : Si le recouvrement s'effectue de telle sorte que les deux orbitales atomiques mettent en commun leur axe de symétrie (ou un de leurs axes de symétrie), qui devient celui de l'orbitale moléculaire, il s'agit d'une liaison sigma σ .

Les recouvrements des orbitales atomiques s-s et s-p permettent la formation des liaisons sigma σ .

Il y a aussi le recouvrement axial entre deux OA de type pz

Recouvrement latéral : ce recouvrement ne peut s'effectuer que entre deux orbitales p où les orbitales atomiques sont orientées perpendiculairement à l'axe internucléaire.

Il s'agit d'une liaison π .

Toutes les liaisons simples sont du type σ , alors que les liaisons doubles ont une de type σ et une de type π .

Les liaisons triples ont une de type σ et deux de type π .

Exercice 4 :

1. Classifier les éléments suivants par ordre des électronégativités croissantes :
C (Z=6) ; N (Z=7) ; O (Z=8) ; F (Z=9) ; S (Z=16) ; Cl (Z=17) ;
Se (Z=34) ; Br (Z=35) ; I (Z=53).

2. Connaissant l'électronégativité des atomes H (2,2), F(4), Cl(3,1), K(0,8), prévoir le caractère principal (ionique, polaire, covalent) des liaisons dans les molécules suivantes :

K-F ; H-F ; K-Cl ; H-Cl et H-H.

Correction :

1. Classement par ordre d'électronégativité (χ) croissante :

L'électronégativité est la tendance de l'atome considéré d'attirer vers lui les électrons de liaison.

Dans le tableau périodique, l'électronégativité croît du bas vers le haut dans une colonne et de gauche vers la droite dans une période (dans le sens de diminution du rayon atomique).

F, Cl, Br ; I : Ces éléments appartiennent à la même colonne $\rightarrow \chi_F > \chi_{Cl} > \chi_{Br} > \chi_I$

O ; S ; Se : Ces éléments appartiennent à la même colonne $\rightarrow \chi_O > \chi_S > \chi_{Se}$

C ; N ; O, F : Ces éléments appartiennent à la même période $\rightarrow \chi_F > \chi_O > \chi_N > \chi_C$

2. Caractère principal (ionique, polaire, covalent) des liaisons dans :

H-F ; K-Cl ; H-Cl et H-H.

La différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre l'élément le plus électronégatif F(4,0) et le moins électronégatif Cs (0,8) étant égal à 3,2, nous pouvons admettre que la liaison CsF est purement ionique.

Ainsi lorsque $\Delta\chi$ est de l'ordre de 1,7 (correspondant à 3,2/2), la liaison entre deux atomes est à 50% ionique.

Si $\Delta\chi \gg 1,7$ - le caractère ionique prédomine (Vers $\Delta\chi \geq 2$)

Si $\Delta\chi \ll 1,7$ - le caractère covalent prédomine. (Vers $\Delta\chi \leq 1$)

Si $1 \leq \Delta\chi \leq 2$ - la liaison est polaire (les atomes portent des charges

partielles $\pm\delta$)

Si $\Delta\chi < 0,5$ - la liaison est covalente.

Si $\Delta\chi > 2,5$ - la liaison est ionique (on suppose que chaque atome porte une charge égale à 1 électron)

Pour KF, $\Delta\chi = 3,2$ - le caractère est ionique. (K^+ , F^-)

Pour KCl, $\Delta\chi = 2,3$ - le caractère est ionique profondément mais moins marqué

Pour HF, $\Delta\chi = 1,8$ - la liaison est polaire. Les atomes portent des charges partielles : $H\delta^+-F\delta^-$.

Pour HCl, $\Delta\chi = 0,9$ - la liaison est polaire mais moins marquée.

Pour H_2 , $\Delta\chi = 0$ - la liaison est covalente pure.

Exercice 5 :

3. Calculer le pourcentage ionique et le pourcentage covalent des

liaisons dans ces molécules. : KF $d(\text{\AA}) = 2,17$ $\mu_{\text{exp}}(D) = 9,62$

HF $d(\text{\AA}) = 0,92$ $\mu_{\text{exp}}(D) = 1,82$ H_2 $d(\text{\AA}) = 0,95$ $\mu_{\text{exp}}(D) = 0$

Correction

Si la liaison est polaire, deux charges δ^+ et δ^- sont placées sur les atomes de la molécule (HF) à une distance d avec un moment dipolaire égal à :

$$\mu = q \cdot d = \delta \cdot e \cdot d \text{ (en électron. \AA)}$$

Avec 1 électron. $\text{\AA} = 4,8 \text{ Debye}$, nous avons : $\mu = \delta \cdot e \cdot d \cdot 4,8$ (en Debye)

Avec $\delta = 1$, nous supposons que la liaison est purement ionique.

Le moment dipolaire théorique est : $\mu_{\text{théorique}} = 1 \cdot e \cdot d \cdot 4,8$ (en Debye)

En réalité la liaison est partiellement ionique.

C'est pourquoi nous avons δ compris entre 0 et 1

Le pourcentage ionique = $(\mu_{\text{expérimental}} / \mu_{\text{théorique}}) \cdot 100\%$

	KF	HF	H₂
d (Å)	2,17	0,92	0,952
$\mu_{\text{expérimental}}$ (D)	9,62	1,82	0
$\mu_{\text{théorique}}$ (D)	10,46	4,42	4,57
δ	0,924	0,412	0
% ionique	92,4	41,2	0
% covalent	7,6	58,8	100

Exercice 6:

1. On considère les molécules suivantes : BF_3 ; CO_2 ; CH_4 ; C_2H_4 et C_2H_2 . Préciser les états d'hybridation des atomes de carbone et de bore.

Correction :

Etat d'hybridation des atomes de carbone et de bore.

Le recouvrement des orbitales atomiques hybridées (sp^3 , sp^2 , sp) forme des liaisons sigma σ (recouvrement axial)

BF₃: B hybridé sp^2

Dans la molécule **CO₂**, le carbone est hybridé sp ;

Dans la molécule ; **CH₄** :, le carbone est hybridé sp^3 .

Dans la molécule **C₂H₄** :, le carbone est hybridé sp^2

Dans la molécule **C₂H₂** :, le carbone est hybridé sp .

Exercice 7:

Les molécules CCl₄, BCl₃ et BeH₂ ne sont pas polaires.

Que peut-on déduire qu'en à leur forme géométrique.

Quel est l'état d'hybridation des atomes C, B et Be dans ces trois composés ?

Correction :

Les molécules CCl₄, BCl₃ et BeCl₂ ne sont pas polaires.

Les atomes de chlore sont donc disposés de manière symétrique par rapport à l'atome central (l'atome central occupe le barycentre de la figure géométrique) et les différentes interactions entre les atomes de chlore doivent être minimales.

L'état d'hybridation des atomes de carbone, de bore et de béryllium dans les molécules CCl₄, BCl₃ et BeCl₂

C **sp^3** ; quatre orbitales atomiques hybridées sp^3 forment quatre liaisons simples(σ) avec quatre atomes de chlore.

B **sp^2** ; trois orbitales atomiques hybridées sp^2 forment trois liaisons simples(σ) avec trois atomes de chlore.

Be **sp** ; deux orbitales atomiques hybridées sp forment deux liaisons simples(σ) avec deux atomes de chlore.

D'où CCl₄ tétraédrique, BCl₃ trigonale plane et BeCl₂ linéaire

Exercice 8 :

A l'aide de la théorie de Gillespie, préciser la géométrie des molécules suivantes : H₂O ; H₂S ; H₂Se

Correction

O(Z = 8) : **$1s^2 2s^2 2p^4$** Se(Z = 34) : (Ar) **$3d^{10} 4s^2 4p^4$**

S(Z = 16) : (Ne) **$3s^2 3p^4$**

H₂O ; H₂S ; H₂Se et H₂Te sont des molécules de type AX₂E₂