

Liaison chimique – Exercices - Devoirs

Exercice 1

donner les structures de Lewis des molécules suivantes :

Cl ₂	N ₂	OF ₂	CO ₂	NH ₃	NH ₄ ⁺	CH ₄	H ₂ O ₂	N ₂ H ₂	HCN
-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------------------	-----------------	-------------------------------	-------------------------------	-----

Exercice 2

En utilisant la méthode V.S.E.P.R. (règle de Gillespie), déterminer la géométrie des molécules et ions suivants en les regroupant par type AX_mEn (l'atome central est souligné) :

CO ₂	CO ₃ ²⁻	CINO	CH ₄	NH ₃	IF ₃	SF ₆
-----------------	-------------------------------	------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

XeF ₄	H ₃ O ⁺	HCN
------------------	-------------------------------	-----

Exercice 3

- 1) A l'aide des résultats obtenus dans les exercices précédents, donner le type d'hybridation de l'atome central dans les molécules suivantes : CH₄, NH₃, HCN, CO₂.
- 2) Dessiner les molécules en indiquant les angles de liaison.
- 3) Quel type de liaisons rencontre-t-on dans ces molécules ?

Exercice 4

A – La mesure expérimentale du moment dipolaire de HCl (gaz) conduit à $\mu(\text{exp}) = 1.07 \text{ D}$: la distance interatomique est de 127.4 nm. Calculer son moment dipolaire théorique en supposant la liaison purement ionique. En déduire le caractère ionique de la liaison HCl.

B – Déterminer le moment dipolaire de la molécule linéaire BeH₂ dans laquelle l'hydrogène est plus électronégatif que le béryllium.

C – Dans la molécule plane de BH₃, le bore (électropositif) est au centre d'un triangle isocèle dont les sommets sont occupés par les atomes d'hydrogène (électronégatifs). En déduire le moment dipolaire de la molécule.

D – La molécule de sulfure d'hydrogène a les caractéristiques suivantes :

moment dipolaire $3,12 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

longueur de la liaison S–H $1,33 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

angle HSH 92°

électronégativité $\chi_S = 2,58$; $\chi_H = 2,1$

Déterminer le pourcentage de caractère ionique de la liaison S–H dans H₂S.

Exercice 5

I)- Donner le diagramme de Lewis des molécules et ions moléculaires suivants :

N₂H₂O₄ , H₂PO₄⁻ , NO₂F , CH₃⁺ , PCl₅ , CH₃NO₂ , BF₄⁻ , NO₂⁻ , SF₆ , (AlH₄)⁻

II) -Le moment dipolaire de la molécule OF₂ est égal à 0,3 Debye .

- 1) Calculer l'angle FOF sachant que le moment dipolaire de la liaison O-F est de 0,24 Debye
- 2) pourquoi cet angle n'est pas égal 109,5° ?
- 3) Déterminer le caractère ionique partiel de la liaison O-F sachant que $d_{\text{O-F}} = 1,41 \text{ \AA}$.
- 4) Conclure.

Exercice 6

a) Donner le diagramme de Lewis des molécules et ions moléculaires suivants :

H₂CO₃ , (H₃S)⁺ , H₂O₂ , (HSO₄)⁻ , (AlCl₄)⁻ , HClO₄ , SO₃ , H₂CO₂ , (l'atome central est souligné)

b)- la molécule H₂S présente un moment dipolaire $\mu_{\text{H2S}} = 0.93 \text{ D}$, sachant que le moment dipolaire de la liaison H-S est égal à 0.67 D, calculer l'angle $\alpha = \text{HSH}$? (expliquer la valeur de cet angle)

- si la longueur de la liaison $d_{\text{S-H}}$ est égale à 1.33Å, calculer le caractère ionique partiel de la liaison S-H, déduire les charges portées par S et H

Exercice 7

a) calculer le caractère ionique partiel (CIP) des molécules suivantes et conclure ?

	KF	KCl	HF	H ₂
d(Å)	2,17	2,67	0,92	0,95
μexp(D)	9,62	10,10	1,82	0

b) donner le diagramme de Lewis des molécules et ions moléculaires suivants

(AlCl₄)⁻, (CSN)⁻, BrF₅, SF₄

- Ecrire l'atome central sous la forme AX_nE_m et préciser son hybridation
- Donner la géométrie ainsi que l'angle de liaison de chaque espèce

On donne ^1H ^6C , ^7N , ^9F , ^{13}Al , ^{16}S , ^{17}Cl , ^{35}Br $1\text{D}=3.33.10^{-30}\text{C.m}$ $1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$ $e=1.6.10^{-19}\text{C}$

Exercice 8

A) Donner le diagramme de Lewis des molécules et ions moléculaires suivants :

C₂H₄N₂⁺, HCO₃²⁻, BF₃NH₃, NO₂⁺

- 1) Ecrire l'atome central sous la forme AX_nE_m et préciser son hybridation
- 2) Donner la géométrie ainsi que l'angle de liaison de chaque espèce ?

B) La liaison OH est polaire, son caractère ionique partiel (CIP) est de 38%, calculer la charge δ portée par chaque atome ? Calculer μ_{O-H} = 1.51 D sachant que d_{H-F} = 0.1 nm.

La molécule d'eau est coudée, son moment dipolaire est de 1.85 D, calculer l'angle de liaison HOH ?

Exercice 9

Les molécules d'eau (H₂O) et de sulfure d'hydrogène (H₂S) possèdent un moment dipolaire global égal respectivement à 1.85 D et 3.1. 10⁻³⁰ C.m.

Les angles entre les liaisons O-H et S-H sont respectivement égaux à 104° et 92° alors que les longueurs des liaisons O-H et S-H sont égales à 0,96 Å et 1,33 Å.

1. Calculer le pourcentage de caractère ionique des liaisons O-H et S-H.
2. Un fort moment dipolaire tel que celui de l'eau a pour conséquences : le caractère de solvant polaire de l'eau et des températures de fusion et d'ébullition anormalement élevées pour ce solvant. Justifier la seconde propriété.

Exercice 10

1) Pour les molécules ou ions suivants :

BF₃ ; COF₂ ; SO₃²⁻ ; POCl₃ ; ClO₃⁻ ; PF₅ ; SF₄ , SF₅⁻ ; ClF₃ ; ICl₄⁻ BrF₅ , I₃⁻

a) Proposer une structure de Lewis.

b) Par application de la Méthode V.S.E.P.R déterminer la géométrie.

Exercice 11

1. Pourquoi est-on amené à définir les états d'hybridation ?

2. On considère les molécules suivantes : BF₃ ; CO₂ ; CH₄ ; C₂H₄ et C₂H₂.

Préciser les états d'hybridation des atomes de carbone et de bore.

Exercice 12

On considère les orbitales atomiques (OA) d'énergies E de l'élément ¹⁷Cl:

Cl : (E(Cl_{2s}) = -29,1 eV, E(Cl_{2px}) = -13,6 eV E(Cl_{2py}) = -13,6 eV et E(Cl_{2pz}) = -13,6 eV).

3.1 En justifiant votre réponse, quelles sont les OA susceptibles d'interagir entre elles pour former des orbitales moléculaires de la molécule Cl₂ ?

Le diagramme énergétique des orbitales atomiques de Cl et moléculaires de Cl₂ est donné sur l'annexe suivante.

3.2. Combien d'électrons de valence possède Cl₂ ? Les placer sur le diagramme de sorte à obtenir l'état fondamental.

3.3. Écrire la configuration électronique de valence de la molécule Cl₂ à l'état fondamental.

3.4 Définir l'indice de liaison et le calculer pour Cl₂.

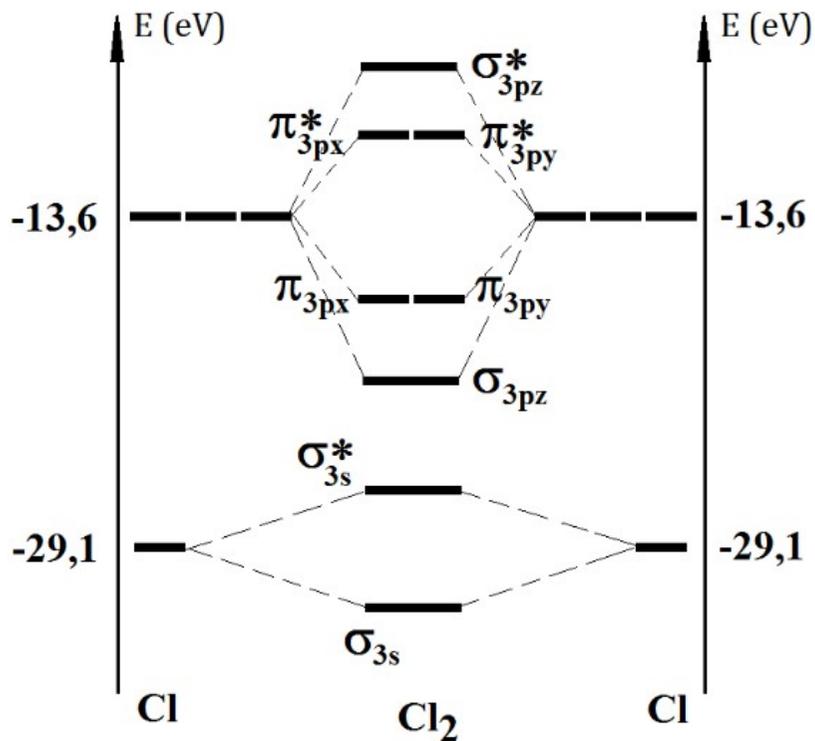
Données :

Vitesse de la lumière : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Rydberg : $R_V = 13,6 \text{ eV}$



Exercice 13

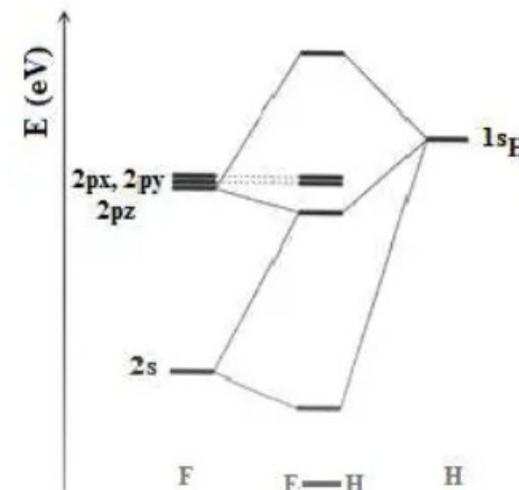
On considère la molécule de fluorure d'hydrogène HF dont le diagramme d'OM est reproduit ci-après.

Énergies des OA : • Fluor : $E_{2s} = -40,1$ eV et $E_{2p} = -18,6$ eV
 • Hydrogène : $E_{1s} = -13,6$ eV

1. Justifier l'allure du diagramme d'interaction :

- Nature des OA combinées
- Nature des recouvrements (σ ou π)
- Nature des OM obtenues (liante, anti-liante, non-liante)

2. Quel est l'ordre de liaison de $H-Cl$?



Exercice 14

On veut étudier l'ion cyanure $[CN]^-$ par la méthode des diagrammes des orbitales moléculaires.

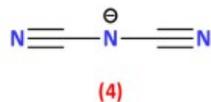
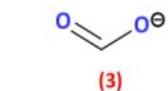
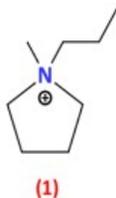
Soient les éléments suivants : N ($Z = 7$), C ($Z = 6$).

- Donner la configuration électronique des deux éléments à l'état fondamental.
- Qu'appelle-t-on électrons de valence ?
- Donner pour chacun de ces éléments, les orbitales de valence. Regrouper les orbitales dégénérées. Que sont des orbitales dégénérées ?
- Dans les cas de l'élément N, donner le jeu complet des 4 nombres quantiques de chacun des électrons contenus dans les orbitales de valence.
- Proposer une formule de Lewis pour l'ion cyanure. Préciser la méthode utilisée pour établir cette formule.
- Reproduire et compléter le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de la molécule de $[CN]^-$ à savoir :
 - indiquer le caractère s ou p des orbitales atomiques et les caractères σ ou π de chaque orbitale moléculaire ;
 - placer sur les différents niveaux des OA et des OM, les électrons ; rappeler les règles qui imposent le nombre d'électrons par orbitales, leur spin...
- Quel est l'ordre de liaison de $C-N^-$?

Exercice 15

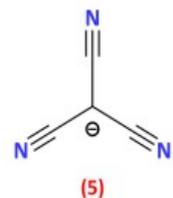
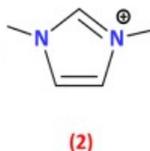
Voici d'autres cations (1 & 2) et anions (3, 4 & 5), constituants de quelques liquides ioniques couramment utilisés. **Par convention, z est choisi comme axe perpendiculaire à la partie plane de chaque molécule.**

- a) Compléter leur structure de Lewis en ajoutant les éventuel(le)s doublets non-liants (DNL) ou lacunes électroniques qui ont été oublié(e)s.

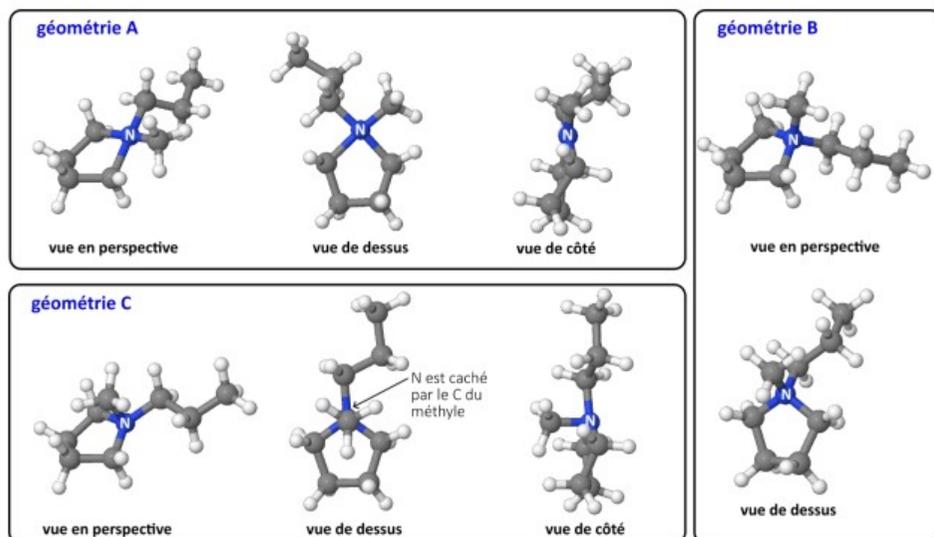


- b) La molécule (2) est totalement plane.

- Quel est le type VSEPR du carbone de cette molécule ?



- Quelle est le nom de la figure de répulsion associée ?
 - Dessiner ci-dessous la géométrie de la molécule, en faisant apparaître tous les atomes C, O et H et en indiquant les valeurs exactes ou approchées des angles entre les liaisons.
- c) Voici 3 géométries possibles pour la molécule (1). Quelle est la géométrie la plus plausible ? Justifier.

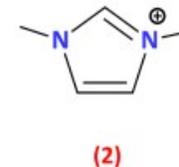


- d) Le cycle de la molécule (2) est totalement plan.

- En déduire l'état d'hybridation ainsi que le type VSEPR des atomes d'azote et de carbone :

Hybridation. N⁺ : N : C :

Type VSEPR. N⁺ : N : C :



- En déduire le nombre total d'électrons π de cette molécule.

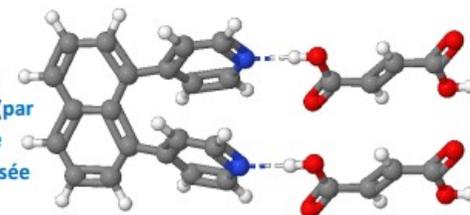
- e) Le système π de la molécule (2) est-il localisé ou bien délocalisé ? Justifier :

- à l'aide d'une règle simple faisant intervenir la notion d' « alternance »,

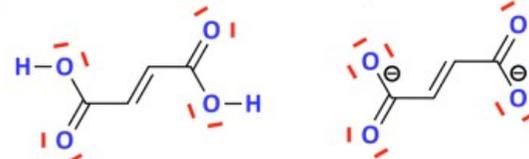
- g) Cette molécule est aromatique au sens de la règle de Hückel. Vrai ou Faux ? Justifier.

Exercice 16

Des molécules de dipyridyl-naphthalène et d'acide fumarique peuvent, à l'état solide, se structurer de la façon suivante (**par convention, z est à nouveau choisi comme axe perpendiculaire à la partie plane de chaque molécule analysée ci-dessous**) :



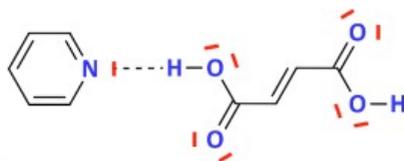
- 1) La structure de Lewis de l'acide fumarique et celle de sa base conjuguée sont :



- a) Sachant que la base conjuguée de l'acide fumarique est totalement plane, le système π de ce composé C₄H₂O₄²⁻ est-il délocalisé ou bien localisé ? Justifier avec une règle simple. En cas de délocalisation, entourer sur le schéma de Lewis ci-dessus les atomes dont les électrons π participent à la délocalisation.

b) En déduire combien $C_4H_2O_4^{2-}$ possède d'électrons π :

2) On voit sur la représentation en 3D précédente qu'une fonction OH de chaque acide fumarique interagit avec l'atome d'azote d'un groupement pyridil, comme ceci :

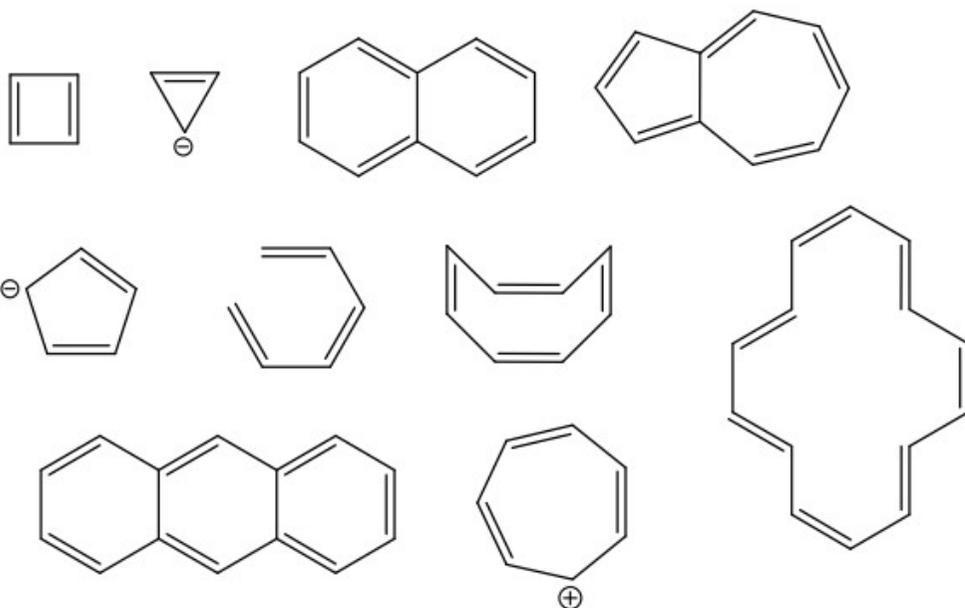


a) Le doublet non-liant de N appartient-il au système σ ou bien au système π de la pyridine, qui est totalement plane ? La pyridine est-elle aromatique au sens de Hückel ?

b) Quelle est la nature de la liaison entre N et H-O, dessinée en pointillés ? Justifier en rappelant ce qui caractérise cette liaison.

Exercice 17

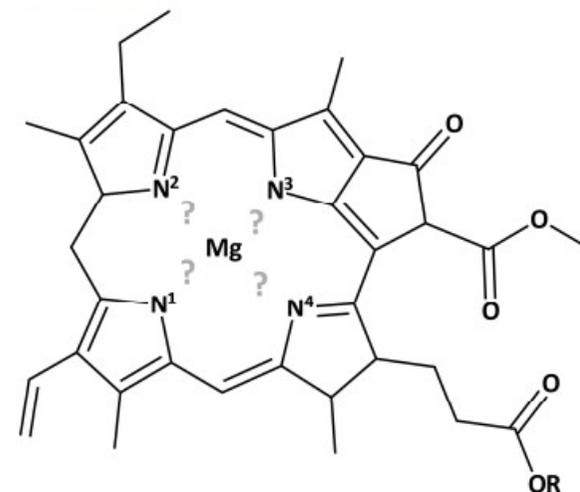
Parmi les composés suivants, indiquer ceux qui sont aromatiques.



Exercice 18

Voici une façon peu commune de penser à une soirée de fête...

1. (**) Le menu débute par un croustillant de saumon aux épinards. La couleur verte des épinards est principalement due à la présence de chlorophylle A dont la structure est donnée ci-contre. On s'intéresse plus particulièrement au groupe d'atomes formé par les quatre atomes d'azotes N^1-N^4 et l'atome de magnésium. On précise que l'atome Mg est lié à chacun des quatre atomes d'azote.

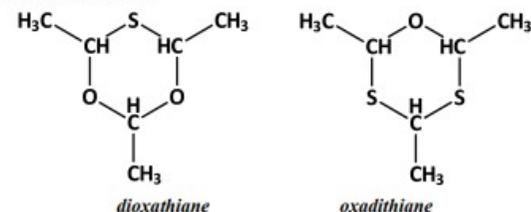


a. Donnez la configuration électronique et le symbole de Lewis de l'atome de magnésium et rappelez celle de l'azote.

	CEF	Symbole de Lewis
N		
Mg		

b. Compléter sur le schéma ci-dessus la structure de Lewis des atomes N^{1-4} et Mg en faisant figurer éventuellement les doublets non liants et les orbitales vacantes.
 c. Indiquer la nature des liaisons N^1-Mg et N^3-Mg .
 d. Indiquer la nature des liaisons N^2-Mg et N^4-Mg .

2. Le plat de résistance est un chapon fermier dont le formidable arôme de viande est apporté par la présence de dioxathiane et d'oxadithiane formés lors de la cuisson selon une série de transformations chimiques appelées réactions de Maillard.



- a. Donnez la configuration électronique de la couche de valence des atomes de carbone, oxygène et soufre. Représenter leurs symboles de Lewis usuels.

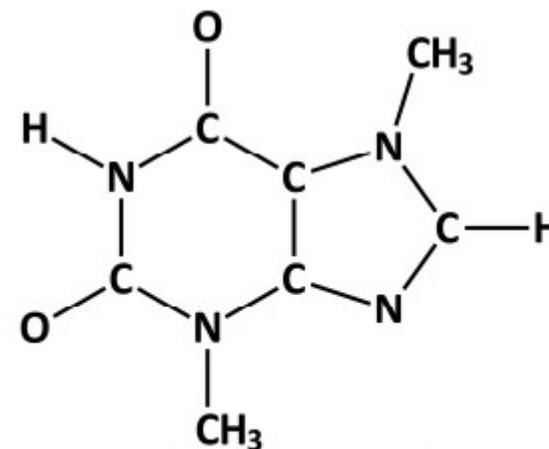
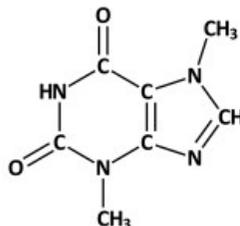
CEF	Symbole de Lewis
C :	
O :	
S :	

- b. Compléter les figures ci-dessus en donnant la représentation de Lewis de ces deux molécules.
 c. Ces deux molécules présentent-elles la même géométrie ? Donner un argument aussi simple que possible.
 d. On considère la molécule de dioxathiane. Les atomes formant le cycle appartiennent-ils au même plan ? Développer l'argumentaire et proposer une géométrie pertinente du cycle seulement en vous aidant du schéma approprié ci-dessous. Y indiquer les positions relatives des atomes C, O et S.



3. Le repas se termine avec une assiette de truffes au chocolat. Le chocolat contient de la théobromine, molécule plane dont l'effet excitant sur l'organisme est voisin de celui de la caféine.

- a. Compléter la structure de Lewis.
 b. Le squelette σ est représenté ci-dessous. Y dessiner les orbitales atomiques impliquées dans le système π .



- c. Combien cette molécule compte-t-elle d'électrons π ?
 d. La structure électronique π est-elle localisée ou bien délocalisée ?