

Nom et Prénom :

N° d'examen :

Université Hassan II de Casablanca
Faculté des Sciences Ain Chock
Casablanca

Filière SMC/SMP
Module : Liaisons Chimiques
Semestre 2 - 2016/2017

Examen de Liaisons Chimiques
Durée de l'épreuve : 1 heure 30 min

Séance 1

Données :

- Les numéros atomiques : H(Z=1), O(Z=8), Br(Z=35), P(Z=15), Cl(Z=17).
- Le moment dipolaire de la liaison H-Br ($\mu = 0,79$ Debye)
- $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$; $1 \text{ Debye} = 0,333 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$; Charge de l'électron $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Electronegativité: $\chi_{\text{O}} = 3,4$; $\chi_{\text{Br}} = 3,0$; $\chi_{\text{I}} = 2,7$; $\chi_{\text{H}} = 2,2$; $\chi_{\text{P}} = 2,2$; $\chi_{\text{Mg}} = 1,3$; $\chi_{\text{Ca}} = 1,0$
- Energies des OA de la couche de valence (eV) :

	Energie de l'OA ns (E_{ns})	Energie de l'OA np (E_{np})
H	-13,6	
Br	-27,01	-12,43

On suppose que :

- Les OA et les OM sont orthonormées ($S=0$).
- L'intégrale d'échange $\beta = \iiint \varphi_{4p_z}^{\text{Br}} H \varphi_{1s}^{\text{H}} d\tau = \iiint \varphi_{1s}^{\text{H}} H \varphi_{4p_z}^{\text{Br}} d\tau = -3,2 \text{ eV}$

A) Types de liaisons

1,5

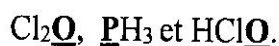
Identifier, en justifiant votre réponse, le type de liaisons existant dans les espèces chimiques suivantes : PH_3 , MgI_2 et CaO .

Espèce chimique	Type de liaisons	Justifier votre réponse
PH_3	Liaison purement covalente	$\chi_{\text{P}} - \chi_{\text{H}} = 2,2 - 2,2 = 0$
MgI_2	Liaison covalente polaire	$\chi_{\text{I}} - \chi_{\text{Mg}} = 2,7 - 1,3 = 1,4 < 1,7$
CaO	Liaison ionique	$\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{Ca}} = 3,4 - 1 = 2,4 > 1,7$

B) Représentation de Lewis, Règle de Gillespie, Géométrie et Hybridation

5

On considère les molécules suivantes dans lesquelles l'atome central est souligné :



1) Pour chaque molécule:

a) Donner le diagramme et la représentation de Lewis

Cl_2O	PH_3	HClO
$8\text{O}: 1s^2 2s^2 2p^4$ $17\text{Cl}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ $\text{O: } \uparrow\downarrow \uparrow\uparrow$ $\text{Cl: } \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$ $\text{Cl: } \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$ 0,25	$15\text{P}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ $1\text{H}: 1s^1$ $\text{P: } \uparrow\downarrow \uparrow\uparrow$ $\text{H: } \uparrow$ $\text{H: } \uparrow$ $\text{H: } \uparrow$ 0,25	$8\text{O}: 1s^2 2s^2 2p^4$ $1\text{H}: 1s^1$ $17\text{Cl}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ $\text{O: } \uparrow\downarrow \uparrow\uparrow$ $\text{H: } \uparrow$ $\text{Cl: } \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$ 0,25

b) Déterminer le nombre de paire d'électron autour de l'atome central, donner le type d'hybridation et indiquer la forme géométrique correspondante

	Cl_2O	PH_3	HClO
Nombre de paire d'électron	$P = \frac{1}{2}(6+2) = 4$	$P = \frac{1}{2}(5+3) = 4$	$P = \frac{1}{2}(6+2) = 4$
Type d'hybridation	sp^3	sp^3	sp^3
Géométrie	Coudée forme de V 	Pyramide déformée 	Coudée forme de V

2) Comparer les angles de valence $\widehat{\text{ClOCl}}$, $\widehat{\text{HPH}}$ et $\widehat{\text{HOCl}}$. Justifier votre réponse

$\widehat{\text{HPH}} > \widehat{\text{HOCl}} > \widehat{\text{ClOCl}}$
 $n=1$ $n=2$ $\chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{H}}$

C) Méthode LCAO-MO

Exercice I : Etude de la molécule de type A_2

On se propose d'étudier la molécule Br_2 .

1. Ecrire dans l'approximation LCAO-MO, les expressions des fonctions d'ondes des orbitales moléculaires liantes et antiliantes de la molécule Br_2 de type σ .

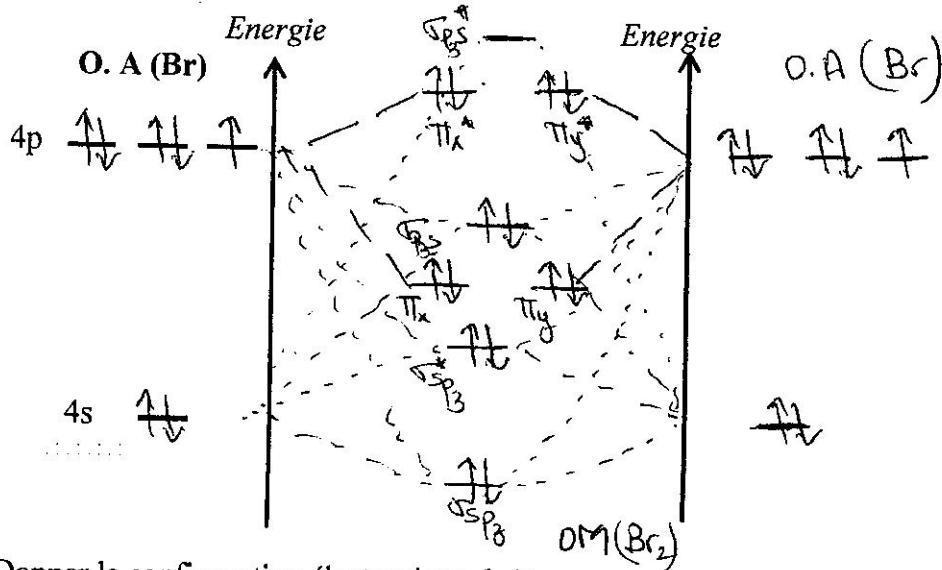
$E_{4p}^{\text{Br}} - E_{4s}^{\text{Br}} = 14,58 \text{ eV} < 17 \text{ eV} \Rightarrow \text{Avec interaction } sp$
 $\psi_{\sigma_{sp}} = a(\psi_{4s}^{\text{Br}} + \psi_{4s}^{\text{Br}'}) + b(\psi_{4p}^{\text{Br}} - \psi_{4p}^{\text{Br}'})$ $a^2 > b^2$

0,5 $\psi_{sp^3} = c(\psi_{4s}^{Br} + \psi_{4s}^{Br'}) + d(\psi_{4p_z}^{Br} - \psi_{4p_z}^{Br'})$ $d^2 > c^2$

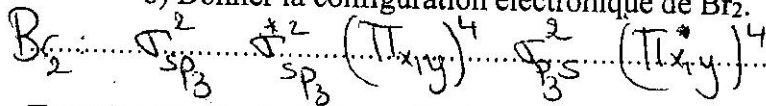
0,5 $\psi_{\sigma_{sp^3}} = c'(\psi_{4s}^{Br} - \psi_{4s}^{Br'}) + b'(\psi_{4p_z}^{Br} + \psi_{4p_z}^{Br'})$ $b'^2 > c'^2$

0,5 $\psi_{\sigma_{sp^3}}^* = c'(\psi_{4s}^{Br} - \psi_{4s}^{Br'}) + d'(\psi_{4p_z}^{Br} + \psi_{4p_z}^{Br'})$ $d'^2 > c'^2$

2. a) Compléter qualitativement le diagramme d'énergie de la molécule Br₂



b) Donner la configuration électronique de Br₂.

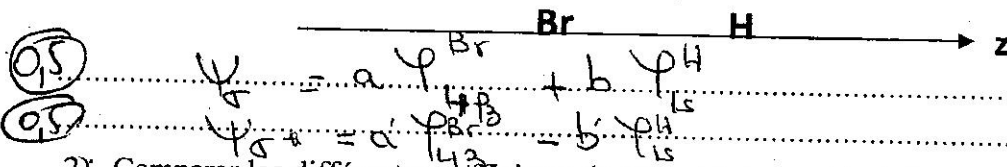


Exercice II : Etude de la molécule de type AB : (Cas de la molécule HBr)

9

On considère que la liaison σ dans la molécule HBr est due principalement au recouvrement des orbitales atomiques 4pz du Brome et 1s de l'hydrogène (l'axe z est considéré comme axe de liaison).

1) Ecrire dans l'approximation LCAO-MO, selon le schéma ci-dessous, les expressions des fonctions d'ondes des orbitales moléculaires : liante et antiliante.



2) Comparer les différents coefficients de ces orbitales moléculaires.

0,5 $\chi_{Br} > \chi_H \Rightarrow a^2 > b^2 \Rightarrow a > b$
 $b'^2 > a'^2 \Rightarrow b' > a'$

3) Sachant que la densité électronique de l'OA 1s (H) dans l'orbitale moléculaire liante est de 0,442, donner les valeurs des coefficients des fonctions d'ondes (liante et antiliante).

$b^2 = 0,442 \Rightarrow b = 0,665$ 0,5

Les OM sont ortho-normalisées avec $S=0 \Rightarrow a^2 + b^2 = 1$

$\Rightarrow a^2 = 1 - b^2 = 0,558 \Rightarrow a = 0,747$ 0,5

$a' = b = 0,665$ 0,5 $b' = a = 0,747$ 0,5

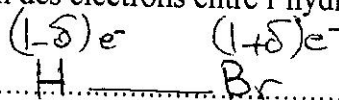
$\psi = 0,747 \psi_{Br} + 0,665 \psi_H$

$\psi^* = 0,665 \psi_{Br} - 0,747 \psi_H$

4) La liaison **HBr** est polaire, de charge partielle δ .

a) Préciser la répartition des électrons entre l'hydrogène (**H**) et le brome (**Br**).

0,5



b) En déduire la valeur de la charge électronique δ .

0,5

$$\begin{array}{l} (1-\delta)e^- \rightarrow 0,442 \\ 2e^- \rightarrow 1 \end{array} \Rightarrow \delta = 0,116$$

5) Calculer en (Å), la longueur de la liaison **HBr**.

0,5

$$\mu = e \times l \times \delta \Rightarrow l = \frac{\mu}{e \times \delta} \Rightarrow l = \frac{0,79 \times 0,33 \cdot 10^{-29}}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,116} \Rightarrow l = 1,4 \text{ Å}$$

6) Calculer l'énergie de l'OM liante (E_σ) et déduire celle de l'OM antiliante (E_{σ^*}).

$$E_\sigma = \iint \psi_\sigma^* H \psi_\sigma d\tau \Rightarrow E_\sigma = a^2 E_{4p}^{\text{Br}} + 2ab\beta + b^2 E_{1s}^{\text{H}}$$

1

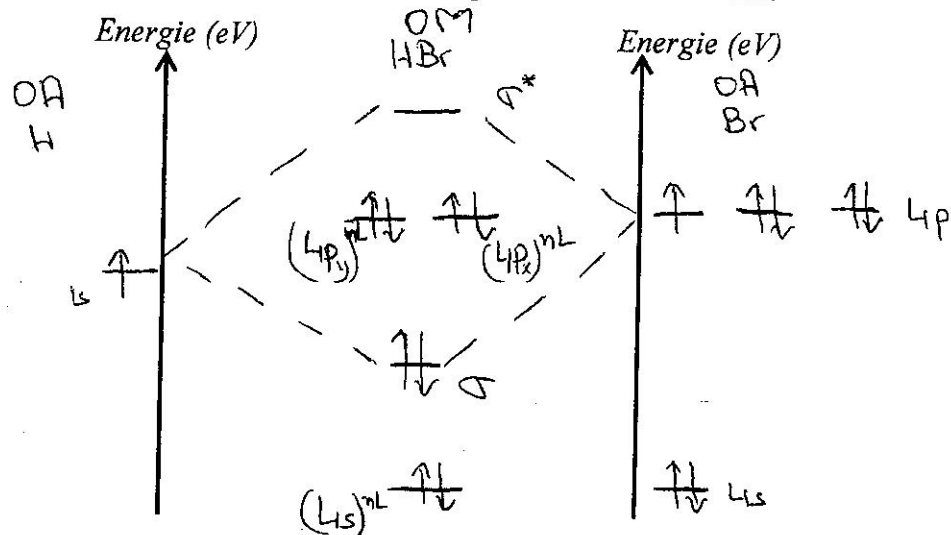
$$\begin{aligned} E_\sigma &= 0,558(-12,43) - 2(0,665 \times 0,747 \times 3,2) + 0,442(-13,6) \\ E_\sigma &= -16,12 \text{ eV} \end{aligned}$$

0,5

$$\begin{aligned} E_{\sigma^*} &= a^2 E_{4p}^{\text{Br}} - 2ab\beta + b^2 E_{1s}^{\text{H}} \\ E_{\sigma^*} &= -9,9 \text{ eV} \end{aligned}$$

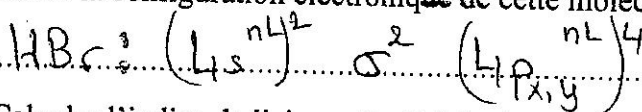
7) Représenter qualitativement le diagramme d'énergie de la molécule **HBr**.

1,5



8) Ecrire la configuration électronique de cette molécule.

0,5



9) Calculer l'indice de liaison. En déduire la nature de la liaison dans la molécule **HBr**.

0,5

$$i = \frac{2}{2} = 1 \Rightarrow \text{La liaison est de type } \sigma$$

10) Préciser la propriété magnétique de la molécule **HBr**.

0,5

La molécule HBr est diamagnétique