CORRIGE - Séance de TD N°6

Electronégativité de PAULING de quelques éléments

H						
2,2						
Li	Be	B	C	N	O	F
0,97	1,57	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,93	1,23	1,61	1,90	2,19	2,58	3,16
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,91	1,32	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96
Rb	Sr	In	Sn	Sb		I
0,89	0,95	1,78	1,96	2,05		2,66

Molécule	H_2	F_2	Cl_2	HF	HCl	HBr	HI
Energie de dissociation ($kJ.mol^{-1}$)	435	155	242	566	431		
Moment dipolaire (D) 1 D = 0,333 10^{-29} C.m				1,83	1,11	0,83	0,45
Longueur de liaison (A°)				0,917	1,275	1,415	1,609

<u>Exercice 1</u> :
1) Déterminer les électronégativités selon Pauling des atomes F et Cl. On prendra X = 2,2 pour H comme référence.
Moyenne géométrique : $\Delta X = IX_A – X_B I= (E_{AB} – (E_{AA} * E_{BB})^{1/2})^{1/2}$ (Avec les énergies en eV)

Pour F
E_{HF} = 566 / 96,5 = 5,865 eV
E_{HH} = 435 / 96,5 = 4,508 eV
E_{FF} = 155 / 96,5 = 1,606 eV
Moyenne géométrique
$IX_F – X_H I= (E_{HF} – (E_{HH} * E_{FF})^{1/2})^{1/2}$
$IX_F – X_H I= (5,865 – (4,508 * 1,606)^{1/2})^{1/2} = 1,78$
F est plus électronégatif que H car par dissolution dans l'eau de HF, on obtient une solution acide, HF se dissocie donc en $H^+ + F^-$. F prend le doublet de la liaison.
XF > XH : XF = 2,2 + 1,78 = 3,98

Pour Cl
E_{HCl} = 431 / 96,5 = 4,466 eV
E_{HH} = 435 / 96,5 = 4,508 eV
E_{ClCl} = 242 / 96,5 = 2,508 eV
Moyenne géométrique
$IX_{Cl} – X_H I= (E_{HCl} – (E_{HH} * E_{ClCl})^{1/2})^{1/2}$
$IX_F – X_H I= (4,466 – (4,508 * 2,508)^{1/2})^{1/2} = 1,05$
Cl est plus électronégatif que H car par dissolution dans l'eau de HCl, on obtient une solution acide, HCl se dissocie donc en $H^+ + Cl^-$. Cl prend le doublet de la liaison.
$X_{Cl} > X_H : X_{Cl} = 2,2 + 1,05 = 3,25$

2)Comparer aux valeurs tabulées.
L'accord est excellent pour F et correct pour Cl.
En fait les valeurs données par les tables sont des valeurs moyennes obtenues à partir des détermination pour diverses molécules différentes (voir cours).
3) Calculer les pourcentages ioniques des liaisons HF, HCl, HBr et HI
a) En utilisant longueur et moments dipolaires des liaisons

Molécule	HF	HCl	HBr	HI
Moment dipolaire (D) 1 D = 0,333 10^{-29} C.m	1,83	1,11	0,83	0,45
Longueur de liaison (A°)	0,917	1,275	1,415	1,609
$\delta = \mu / d$	6,585 10^{-20}	2,873 10^{-20}	1,936 10^{-20}	0,923 10^{-20}
$\%I = 100 * \delta / e$	41	18	12	6

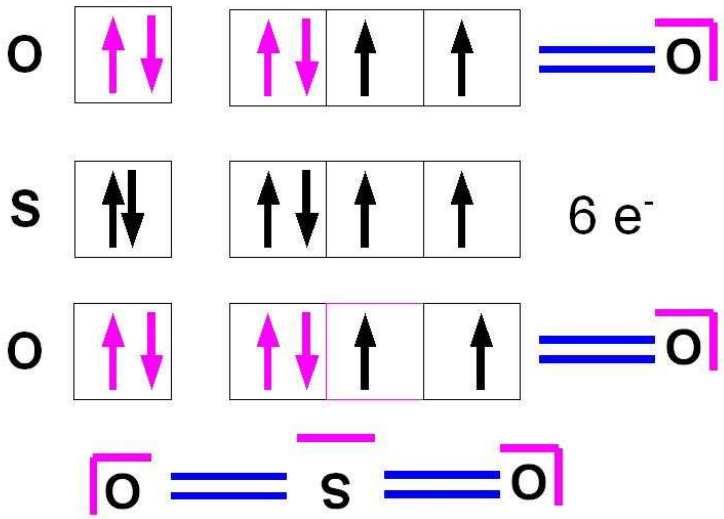
b) En utilisant la formule empirique de Haney-Smith : $\%Ionique = 16\ I\Delta X\ I + 3,5\ I\Delta XI^2$

Molécule	HF	HCl	HBr	HI
X_A	3,98	3,16	2,96	2,66
X_B	2,2	2,2	2,2	2,2
ΔX	1,78	0,96	0,76	0,46
%I	40	19	14	8

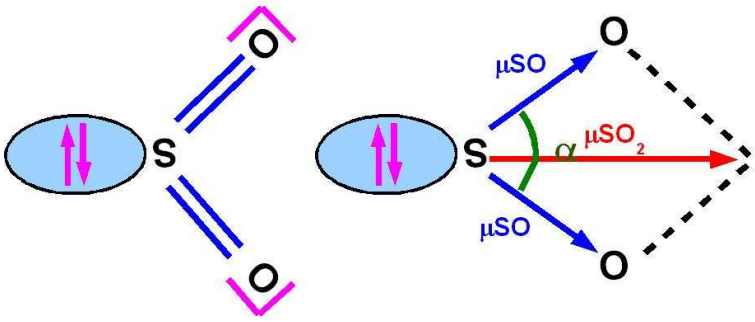
c) Comparer les deux méthodes.
L'accord est tout à fait satifaisant, la formule empirique de Haney-Smith permet une estimation correcte des pourcentages d'ionisation en connaissant uniquement les électronégativités, beaucoup plus accessibles que les moments dipolaires et les longueurs des liaisons.

Exercice 2 :

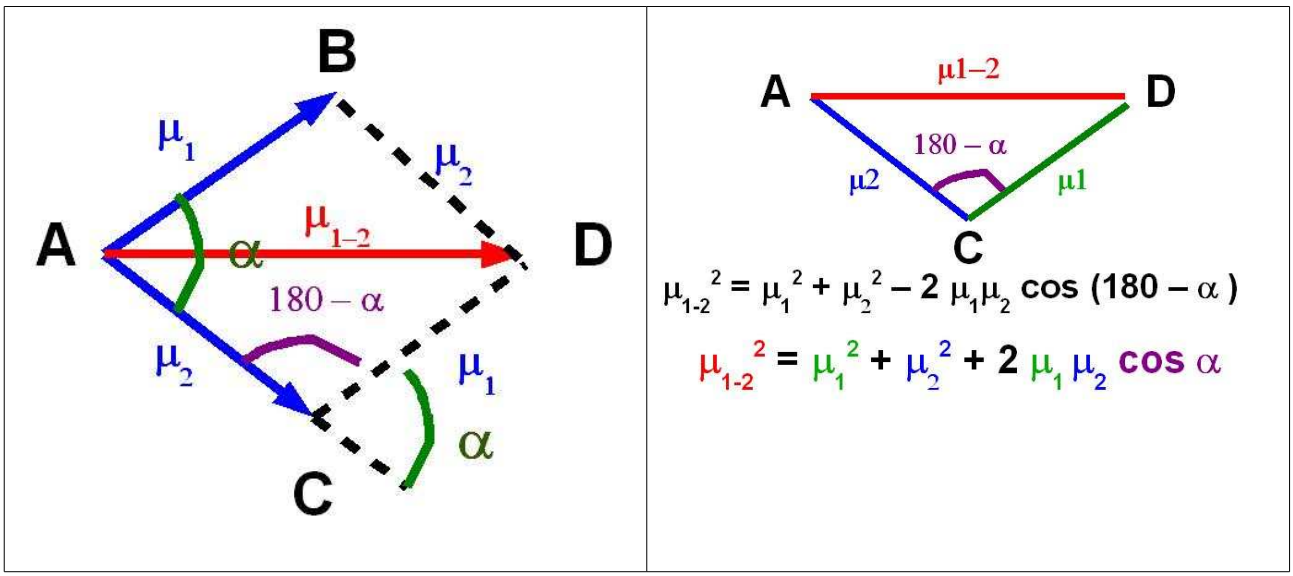
La molécule SO_2 a une géométrie en V ; l'angle des deux liaisons S-O est de 119°.
Son moment dipolaire mesuré est de 1,633 D.
La longueur de liaison expérimentale pour les deux liaisons SO est de 1,431 A°
1) Donner la structure de Lewis de cette molécule.



2) Evaluer la longueur de liaison par la formule empirique. $D_{AB} = 1,11(R_A + R_B) - 0,203$.
On donne les rayons estimés de O et S : $R_O = 0,'710$ A° et $R_S = 1,024$ A°
d = 1,11 * (0,710 + 1,024) -0,203 = 1,72 A°
Liaison double : 0,86 * 1,72 = **1,48 A°**
2) Comparer à la valeur expérimentale. Conclusion ?
Même en tenant compte des 0,04 A° d'erreur (1,44 A°< d < 1,52 A°), la valeur expérimentale est en dehors de la fourchette et est plus courte que prévu avec 1,431 A°.
3) A partir du moment dipolaire global de la molécule SO_2, calculer le moment dipolaire partiel d'une liaison SO.



On négligera le moment dipolaire associé au doublet libre.qui est impossible à évaluer à priori.



Ici $\mu_1 = \mu_2 = \mu_{SO}$ et $\mu_{1-2} = \mu_{SO2}$

$\mu_{1-2}^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\,\mu_1\,\mu_2 \cos\alpha$
$\mu_{1-2}^2 = 2\,\mu_1^2 + 2\,\mu_1^2 \cos\alpha$
$\mu_{1-2}^2 = 2\,\mu_1^2\,(1 + \cos\alpha)$
$\mu_1^2 = \mu_{1-2}^2 / [\,2\,(1 + \cos\alpha)\,]$
$m_{SO}^2 = \mu_{SO2}^2 / [\,2\,(1 + \cos\alpha)\,]$
$\mu_{SO}^2 = 1{,}633 / [\,2\,(1 + \cos 119)\,] = 1{,}585$
$\mu_{SO} = 1{,}259$ D $= 4{,}192\ 10^{-30}$ C.m

4) Calculer les charges partielles portées par chaque atome dans cette liaison.
$\mu = \delta * d$
$\delta = \mu / d = 4{,}192\ 10^{-30} / 1{,}431\ 10^{-10} = 2{,}93\ 10^{-20}$ C

4) Calculer le pourcentage d'ionicité de cette liaison.
Ï $= 100\ \delta / e = 100 * 2{,}93\ 10^{-20} / 1{,}6\ 10^{-19} = 18{,}3$ %

Les liaisons SO étant très polaires, il est normal que la formule de calcul des longueurs de liaisons ne fonctionne pas très bien.
Il existe une autre formule empirique qui s'appliquent en cas de trop grands écarts d'électronégativité. Cette formule vue en cours est la suivante :
$d_{AB} = R_A + R_B - 9\,|\,X_A - X_B\,|$
L'unité de longueur est le picomètre (1 p.m = 10^{-12} m), on utilise l'échelle de Pauling pour l'électronégativité.
5) Recalculer la longueur de liaison avec cette formule et comparer à la longueur expérimentale.
$d_{SO} = 102{,}4 + 71 - 9\,|\,3{,}44 - 2{,}58\,| = 165{,}7$ pm = 1,66 A°
<u>double liaison</u> : 0,86 * 1,66 = 1,42 A°
On est proche de la valeur expérimentale de 1,431 A°

6) Si vous voulez vous pourrez vérifier que cette correction est inutile pour les liaisons NO en recalculant celle-ci avec cette formule et en comparant à celles obtenues précédemment.(facultatif)

$d_{NO} = 1{,}11 * (0{,}742 + 0{,}71) - 0{,}203 = 1{,}41$A°
$d_{NO} = 74{,}2 + 71 - 9\,|\,3{,}44 - 3{,}04\,| = 141{,}6$ pm = 1,42 A°
Les deux formules donnent pratiquement le même résultat, il y a peu d'écart entre les électronégativités de O et N, la liaison NO est donc peu polarisée et la correction est inutile.
Le calcul par la formule de Haney-Smith donne $\%I_{NO} = 6$ %.

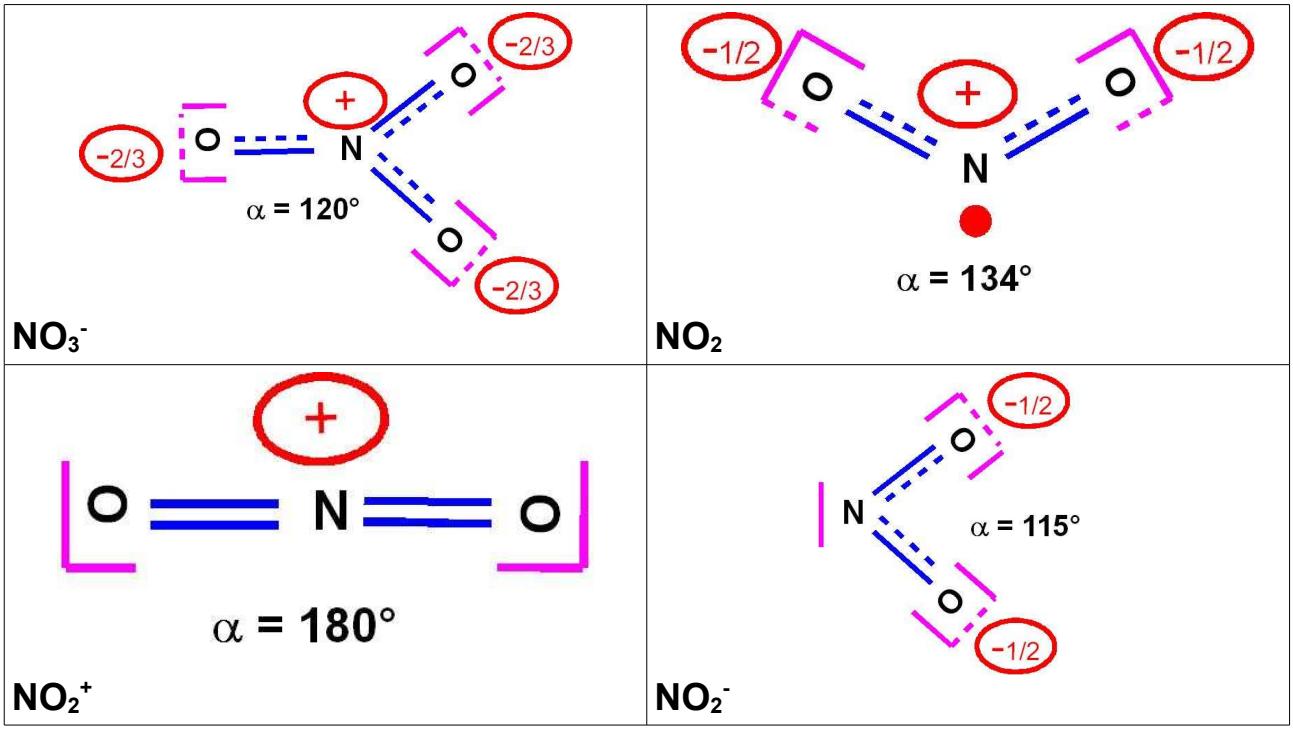
Exercice 3 :

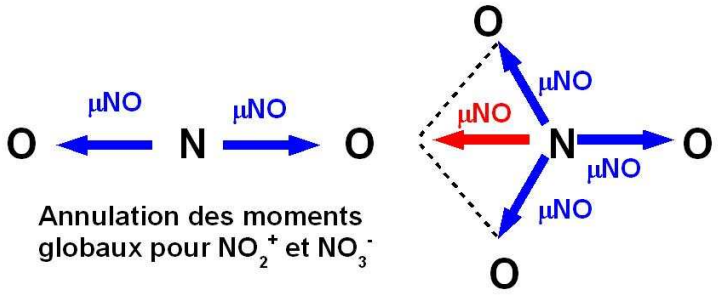
Sachant que le moment dipolaire partiel moyen de liaison μN-O est de 0,15 D :
a) évaluer le moment dipolaire global de l'ion NO_3^-
b) évaluer le moment dipolaire global de la molécule NO_2 (α = 134°).
c) évaluer le moment dipolaire global de l'ion NO_2^+
d) évaluer le moment dipolaire global de l'ion NO_2^-

Le premier travail consiste à écrire les schémas de Lewis des diverses structures et de décrire la géométrie de l'hybride de résonance s'il existe plusieurs formes mésomères.
Les schémas de NO_2, NO_2^+ et NO_2^- ont étés décrits precedemment seul NO_3^- est donc à chercher.
Les valeurs des angles pour NO_2, NO_2^+ et NO_2^- sont donnés.
Pour NO_3^- l'hybride de résonance montre que les trois liaisons sont identiques et donc α = 120°.
Pour les trois édifices NO_2, NO_2^+ et NO_2^- comportant seulement deux liaisons, il est possible d'appliquer directement la formule précédente pour trouver leurs moments dipolaires globaux.
$\mu_{1\text{-}2} = (2\, \mu_1^2\, (1 + \cos \alpha))^{1/2}$

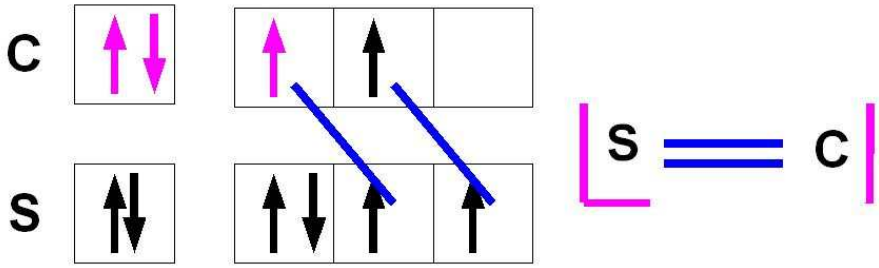
	α	$\mu_{1\text{-}2}$	$\mu_{1\text{-}2\text{-}3}$
NO_2	134°	0,117	
NO_2^-	115°	0,161	
NO_2^+	180°	0	
NO_3^-	120°	0,15	0

Dans le cas de NO_3^- on pourra calculer ainsi le moment global associé à deux liaisons NO, on trouve alors que celui-ci est égal à celui d'une liaison NO. Comme il faut a nouveau l'ajouter à celui d'une liaison mais qu'il est de sens opposé a celle-ci (soit un angle de 180° entre les deux vecteurs) on trouve un moment global nul pour NO_3^-.
Pour NO_2^+ et NO_3^- il y a donc annulation du moment dipolaire global pour des raisons de symétrie, ce résultat peut être obtenu par un raisonnement qualitatif graphique.





Exercice 4 : Le moment dipolaire du mono-sulfure de carbone CS est de 1,958 D et la longueur de liaison expérimentale est de 1,535 A°.
On donne R_C= 0,786 A° et R_S = 1,024 A°



1) Vérifier par le calcul la longueur de liaison expérimentale
a) par la formule d_{AB} = 1,11(R_A + R_B) - 0,203.

d_{CS} = 1,11(0,786 + 1,024) - 0,203. = 1,81 A°
double liaison : 0,86 * 1,,81 = 1,56 A°
1,52 A° < d_{CS} < 1,60 A° valeur expérimentale 1,535 A° dans la fourchette.
b) par la formule d_{AB} = R_A + R_B – 9 I X_A – X_B I

d_{CS} = 78,6 + 102,4 – 9 I 2,55 – 2,58 I = 180,7 pm = 1,81 A°

double liaison : 0,86 * 1,,81 = 1,56 A°
1,52 A° < d_{CS} < 1,60 A° valeur expérimentale 1,535 A° dans la fourchette.

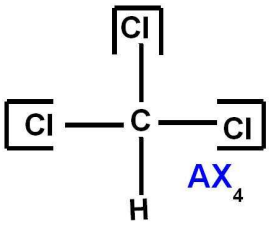
c) Calculer la charge partielle portée par chaque atome.

$\delta = \mu / d = 1,958 * 0,333\ 10^{-29} / 1,535\ 10^{-10} = 4,248\ 10^{-20}$ C

d) Calculer le caractère ionique partiel de la liaison C- S .

%I = 100 * δ / e = 3 %

Exercice 5 : Quel moment dipolaire peut on attribuer au chloroforme $CHCl_3$ sachant que les moments partiels de liaisons sont μCH = 0,4 D et μCCl = 1,5 D

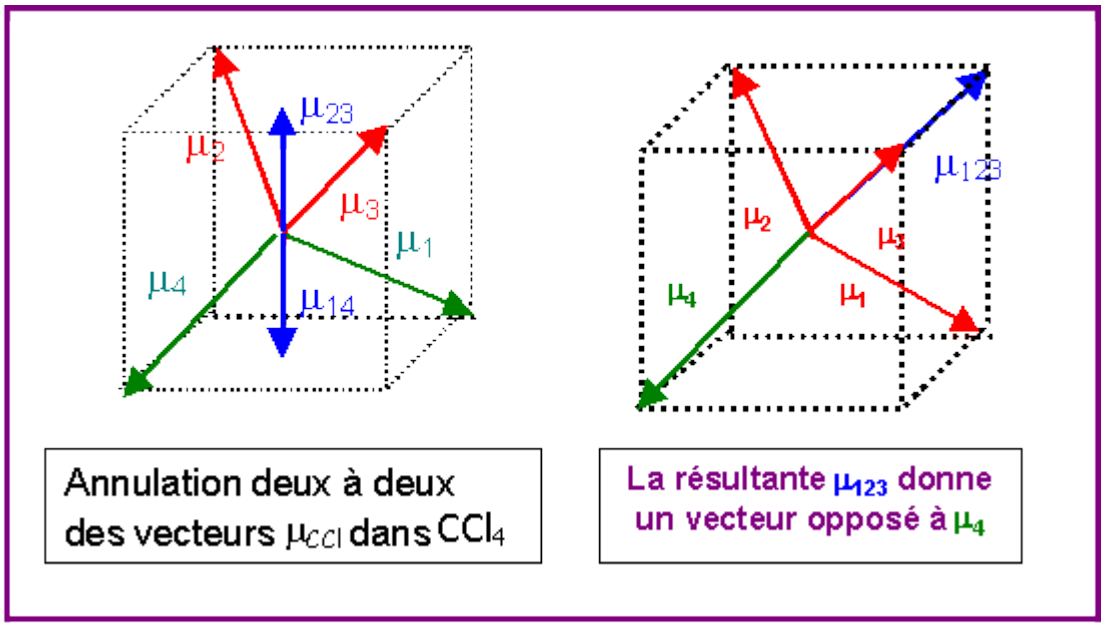


On pourrait chercher à résoudre ce problème géométrique par le calcul par additions vectorielles successives, mais il est plus simple de tenir compte des simplifications pour raison de symétrie.

Pour des raisons de symétrie (voir figure) les molécules de type AX_4 comme CCl_4 ne possèdent pas de moment dipolaire permanent, en effet les résultantes de deux moments dipolaires partiels des liaisons C- Cl s'annulent deux à deux et le moment global résultant est nul. (voir figure)

On peut donc considérer simplement que l'addition vectorielle de 3 moments de liaisons C-$C\ell$ donne un vecteur exactement opposé au moment dipolaire de la quatrième liaison C-$C\ell$

On peut donc remplacer 3 vecteurs $\mu_{CC\ell}$ par un seul opposé au 4ème.

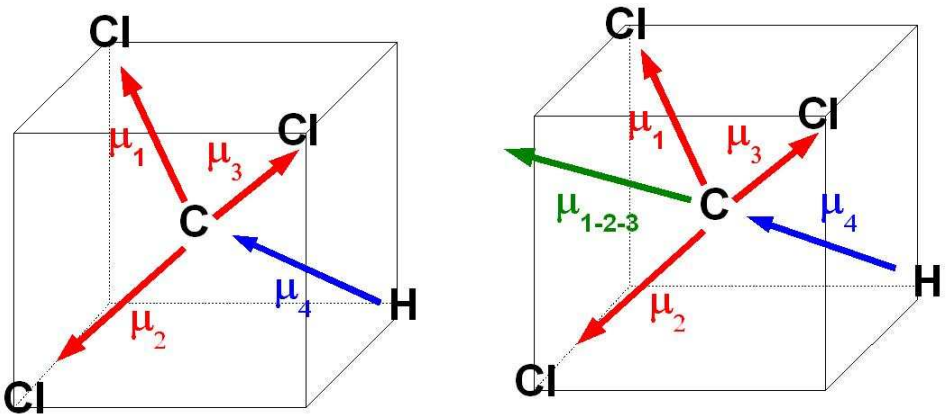


On peut utiliser cette propriété pour calculer facilement le moment dipolaire global de $CHC\ell_3$. On suppose pour simplifier que $CHC\ell_3$ à une géométrie tétraèdrique parfaite.

On remplace les trois vecteurs $\mu_{CC\ell}$ par un seul vecteur de même norme et dont on sait qu'il se trouve dans le prolongement du vecteur μ_{CH}. Le moment global est la somme de

ces deux vecteurs colinéaires et de même sens.

Soit $\mu_{CHCl3} = \mu_{CH} + \mu_{CCl} = 0,4 + 1,5 =$ **1,9 D**



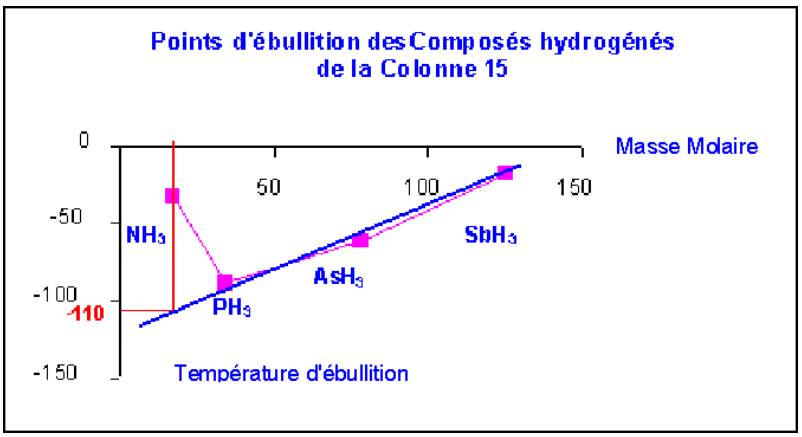
$$\vec{\mu}_{CHCl3} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4$$

$$\vec{\mu}_{CHCl3} = \vec{\mu}_{1-2-3} + \vec{\mu}_4$$

$$\mu_{CHCl3} = |\mu_{C-Cl} + \mu_{C-H}|$$

Exercice 6 : On donne les masses molaires et les points d'ébullition des composés hydrogénés des éléments de la colonne 15 de la classification périodique : NH_3, PH_3, AsH_3 et SbH_3

	M (g mol^{-1})	Teb (°C)
NH_3	17	-33
PH_3	34	-87
AsH_3	78	-55
SbH_3	181	-17

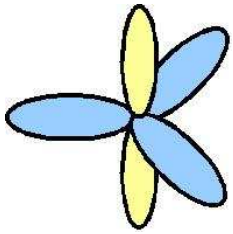
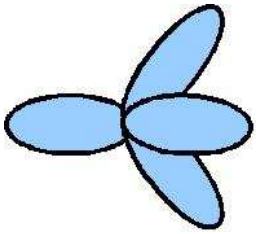
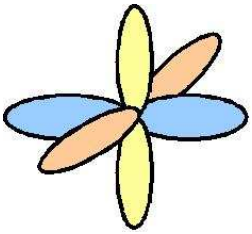


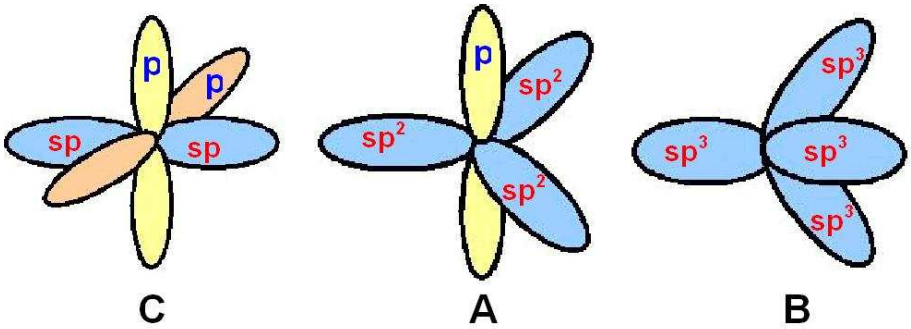
Montrer que l'un des composés possède un point d'ébullition " anormal ". Lequel ? Evaluer le point d'ébullition que devrait avoir " normalement " ce composé.

Une représentation graphique montre clairement que NH_3 présente des tempèratures de changement d'état anormalement élevées par rapport aux autres composés hydrogénés des éléments de la même colonne. On explique cela par l'existence de fortes interactions de Keesom dues au liaisons N-H fortement polarisées (X_N = 3,0 et X_H = 2,2). Ces interactions particulièrement importantes sont nommées liaisons Hydrogène. On peut estimer graphiquement que NH_3 devrait avoir un point d'ébullition d'environ - 110°C si ces interactions n'existaient pas.

Exercice 7 : Les trois représentations symboliques A, B et C correspondent a divers états d'hybridation de l'atome central, sp, sp^2 et sp^3.

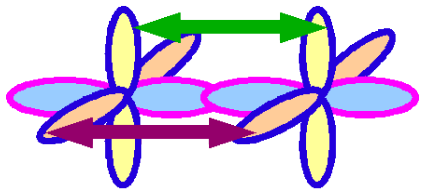
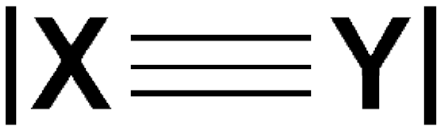
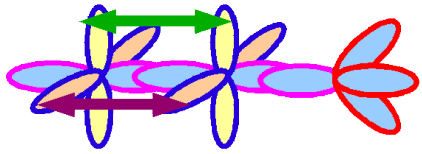
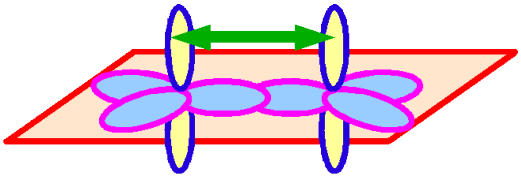
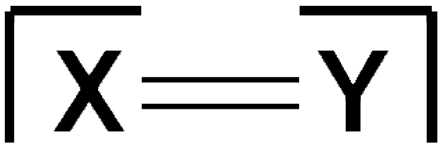
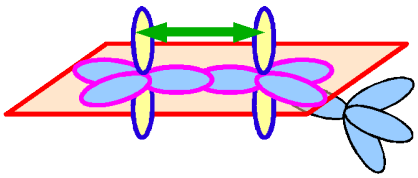
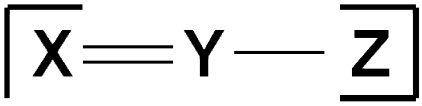
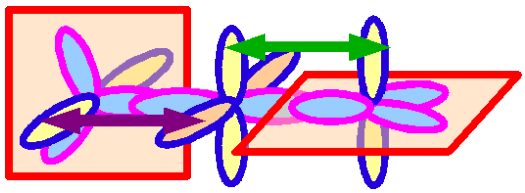
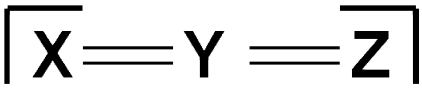
1) Attribuer son type d'hybridation à chaque représentation

 **Hybridation A sp^2**	 **Hybridation B sp^3**	 **Hybridation C sp**

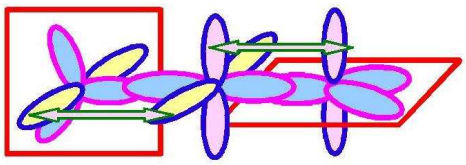


Exercice 8 :

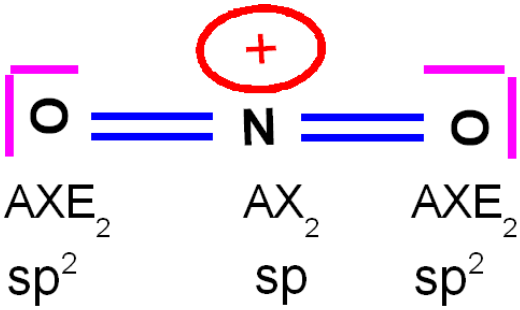
Le tableau suivant contient
5 schémas de Lewis
5 représentations symboliques de la formation des liaisons
5 états d'hybridation des atomes XYZ.
1) Associer schéma de Lewis, états d'hybridation et représentation symbolique..
2) Placer les électrons dans les diverses orbitales.

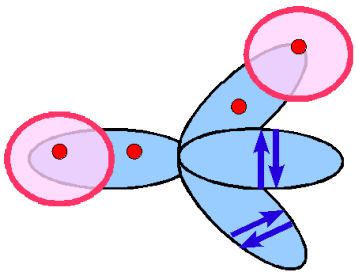
		**sp – sp**
		**sp – sp - sp^3**
		**sp^2 – sp^2**
		**sp^2 – sp^2 - sp^3**
		**sp^2 – sp - sp^2**

3) Pour les molécules : HCN, NO_2^+, FNO et H_2O attribuer une des représentation symbolique ci dessous

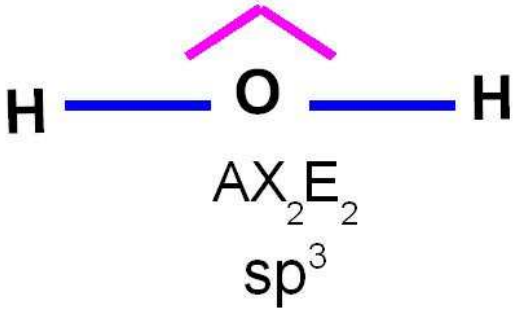


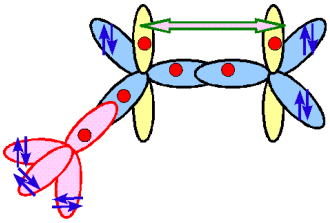
A : NO_2^+



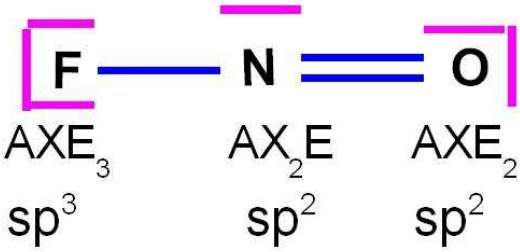


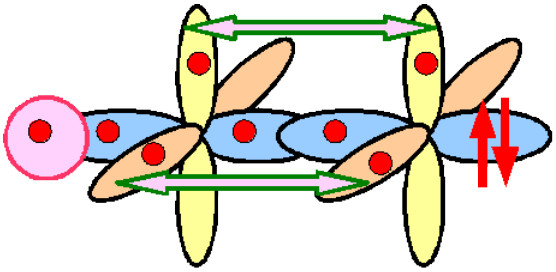
B : H_2O



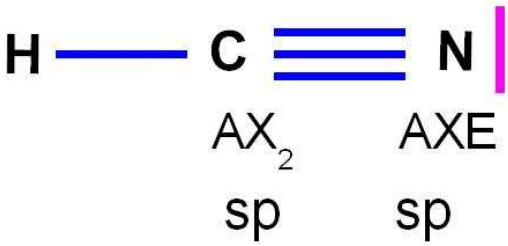


C : FNO



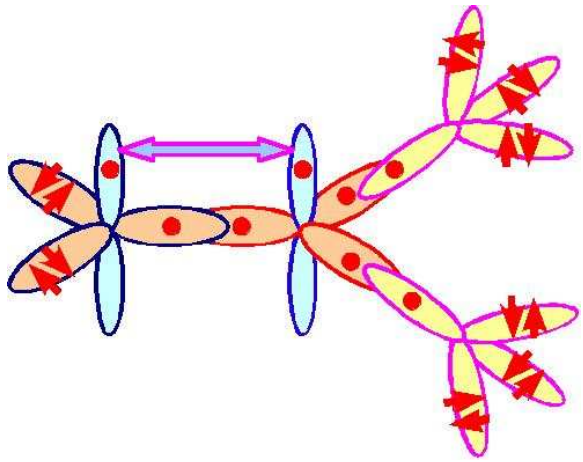


D : HCN

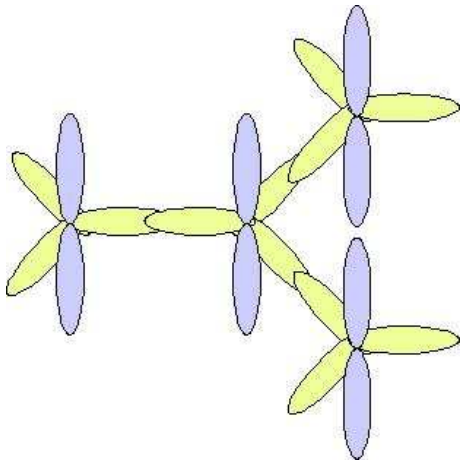


4) Le schéma suivant est une représentation symbolique de la formation des liaisons dans un ion moléculaire pour sa forme mésomère de plus haut poids statistique. (schéma de gauche)

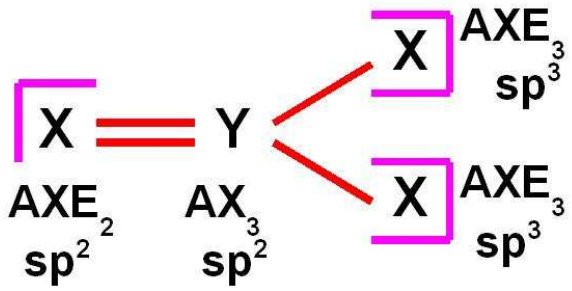
a) De quel ion moléculaire s'agit-il ? $\underline{O}H_3^+$ - $\underline{C}O_3^{2-}$ - $\underline{P}O_3^{3-}$ - $\underline{Cl}O_3^-$ - $\underline{S}O_3^{2-}$

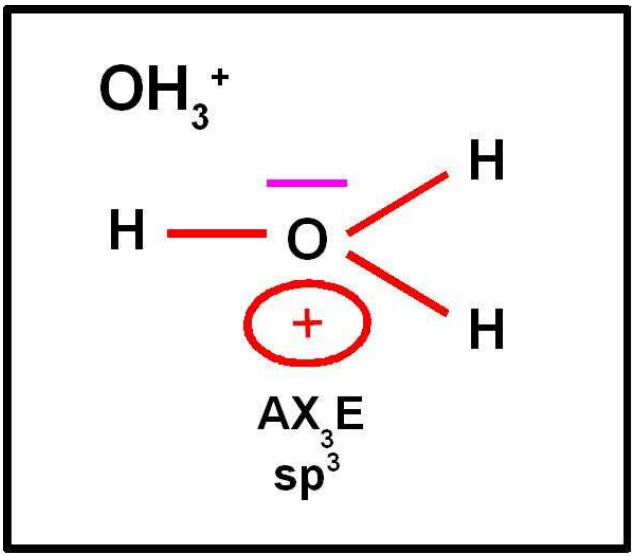


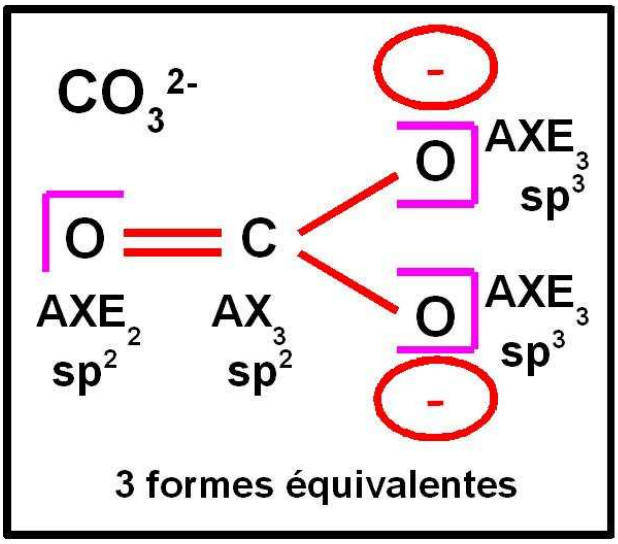
Forme mésomère principale

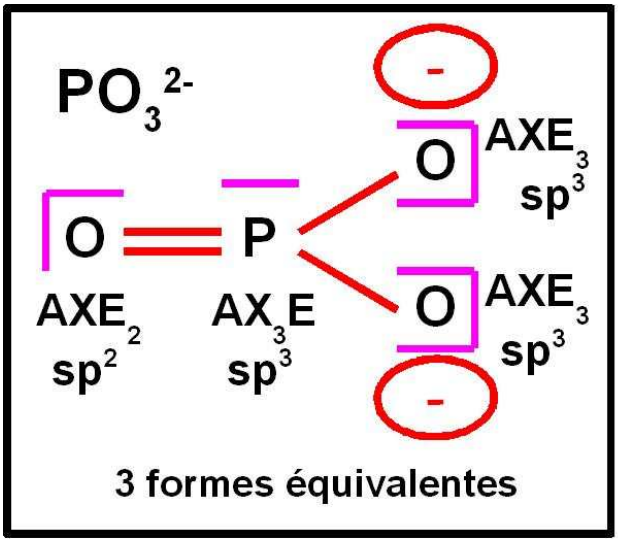


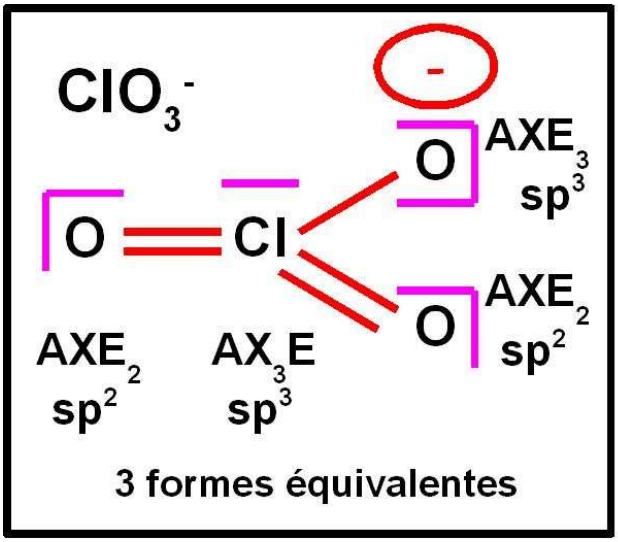
Hybride de résonance

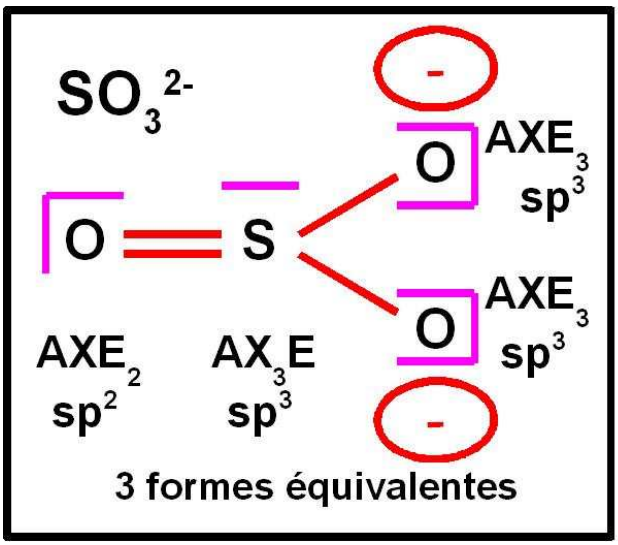


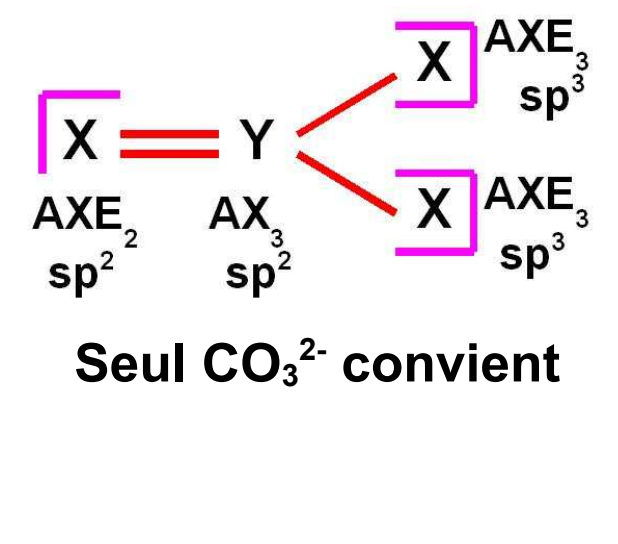

OH_3^+
H
O
H
H
+
AX_3E
sp^3


CO_3^{2-}
-
O
AXE_3
sp^3
O
C
O
AXE_3
sp^3
-
AXE_2
sp^2
AX_3
sp^2
3 formes équivalentes

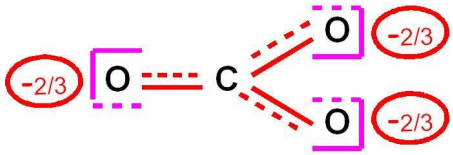

PO_3^{2-}
-
O
AXE_3
sp^3
O
P
O
AXE_3
sp^3
-
AXE_2
sp^2
AX_3E
sp^3
3 formes équivalentes


ClO_3^-
-
O
AXE_3
sp^3
O
Cl
O
AXE_2
sp^2
AXE_2
sp^2
AX_3E
sp^3
3 formes équivalentes

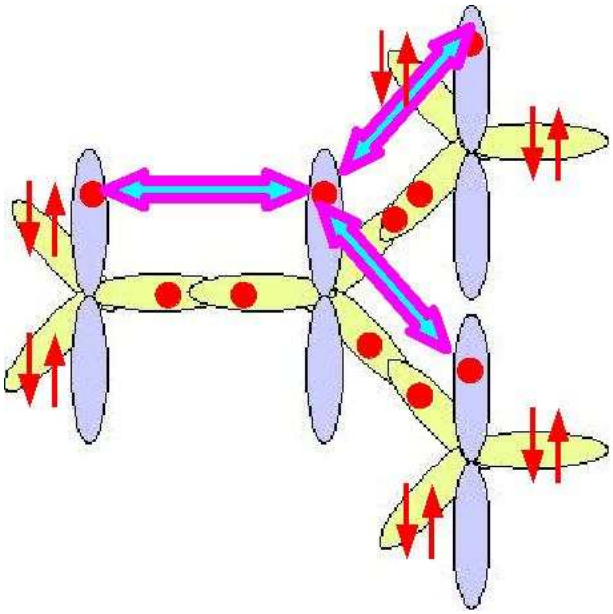

SO_3^{2-}
-
O
AXE_3
sp^3
O
S
O
AXE_3
sp^3
-
AXE_2
sp^2
AX_3E
sp^3
3 formes équivalentes

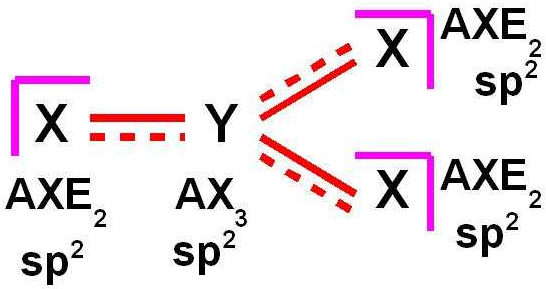

X
AXE_3
sp^3
X
Y
X
AXE_3
sp^3
AXE_2
sp^2
AX_3
sp^2
Seul CO_3^{2-} convient

En fait ce schéma n'est pas satisfaisant car les trois atomes latéraux n'y jouent pas le même rôle.
Puisqu'il s'agit d'atome de même nature ils devraient être parfaitement identiques.
b) Ecrire les trois formes mésomères possibles pour cet ion.
c) En déduire la structure de l'hybride de résonance représentatif de la molécule réelle.



Le schéma de droite représente cet hybride de résonance
d) Quel est l'état d'hybridation des divers atomes ?
e) Ajouter les électrons sur ce schéma et expliquer la formation des liaisons π.
f) Montrer que cela justifie simplement le fait que les liaisons soient toutes identiques et intermédiaires entre liaisons simples et liaisons doubles.





Les trois orbitales p parallèles se recouvrent simultanément.