

Examen de Liaison Chimique

Date : 23/01/2009

Durée : 1h30

Lieu : Amphi Ourisson

Nombre de pages : 4

Remarques :

- Le numéro d'anonymat est obligatoire. Écrivez-le sur chaque feuille.
- Avant de commencer à résoudre les exercices, lisez attentivement le texte entier.
- Il n'est pas nécessaire de résoudre les questions dans l'ordre.
- Le barème des questions est indiqué par les valeurs **n** dans les cases.
- Tous documents sont permis. L'usage de la calculatrice est autorisé conformément à la circulaire 86.228 du 28/07/1986. Tout échange de calculatrice et documents entre les candidats est interdit.

1 Questions de cours

4

Crocher la bonne réponse, sans justifier :

vrai faux

La liaison chimique est due à l'interaction électrostatique entre les électrons et les protons.

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--------------------------	--------------------------

L'atome de fer est hypervalent.

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--------------------------	--------------------------

La longueur d'une liaison chimique est égale au double du rayon atomique.

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--------------------------	--------------------------

Une orbitale d peut interagir avec une orbitale s.

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--------------------------	--------------------------

Dans une molécule linéaire ayant une liaison σ , la fonction décrivant la densité électronique possède une symétrie cylindrique.

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--------------------------	--------------------------

Une orbitale anti-liante ne participe pas à la formation de la liaison chimique.

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--------------------------	--------------------------

L'agrégat $(\text{H}_2\text{O})_2$ existe.

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--------------------------	--------------------------

L'énergie de liaison est égale à la différence entre l'énergie d'une orbitale σ^* et une orbitale σ .

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
--------------------------	--------------------------

2 Interaction d'orbitales

3

Indiquer, dans le tableau ci-dessous, les possibles interactions d'orbitales le long de l'axe y : insérer 1 dans une case lorsque l'interaction est possible, ou 0, quand elle n'est pas possible.

	s	p_x	p_y	p_z	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
p_x									
p_y									
p_z									

3 Énergies de liaison

3

La molécule CHFClBr est formée par liaison covalente. Si seulement les énergies des orbitales atomiques sont pris en compte dans le raisonnement, dire laquelle des quatre liaisons serait probablement la plus facile d'être rompue. Justifier qualitativement.

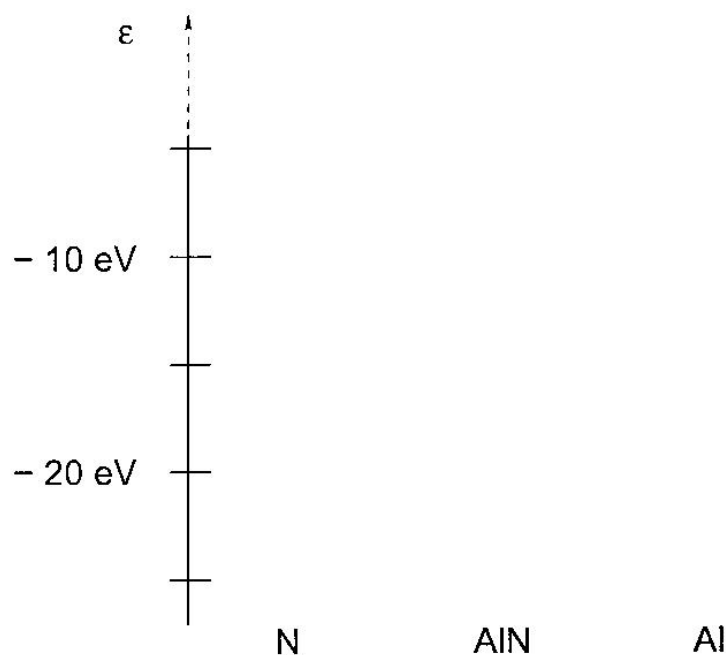
Données : Énergies effectives des orbitales 2p, 3p et 4p, respectivement : -17,4 eV (F) ; -13,0 eV (Cl) ; -11,8 eV (Br). Énergie moyenne d'une orbitale sp^3 du carbone : -15 eV.

4 Diagramme d'interaction d'orbitales : molécule diatomique

6

Dans le diagramme ci-dessous indiquer, avec des traits horizontaux, les positions des orbitales de frontière de Al, d'un côté, et de N dans l'autre. Puis tracer les possibles interactions d'orbitales avec des traits pointillés et indiquer qualitativement les positions des orbitales moléculaires en résultant. Occuper les orbitales de frontière et les orbitales moléculaires avec les électrons de valence correspondants, puis donner la configuration fondamentale du nitride d'aluminium AlN. Quel est le type et l'ordre de la liaison ? Est-ce que la liaison est polaire ? Si oui, quel est la direction du dipôle électrique (définition physique) ?

Données : Énergies des orbitales 2s et 2p : Al : -11,3 eV (2s), -5,9 eV (2p) ; N : -25,6 eV (2s), -13,2 eV (2p).



5 Diagramme d'interaction d'orbitales : molécule polyatomique

4

La molécule N_2H_2 existe sous plusieurs formes stéréoisomères, dont deux formes seront étudiées dans cet exercice : le forme trans-diazène, coudée, et la forme diimide, linéaire. Il est possible d'expliquer ces deux formes géométriques à l'aide des diagrammes d'interaction d'orbitales.

Dans une première approche qualitative, nous supposons que les orbitales moléculaires résultant d'un diagramme d'interaction d'orbitales des fragments NH (ci-dessous) ont les mêmes positions énergétiques pour ces deux isomères. Mais en fonction de la géométrie de l'édifice moléculaire, les orbitales moléculaires résultent de l'interaction d'orbitales de frontière différentes. Dans le diagramme ci-dessous à gauche indiquer, avec des traits pointillés, les interactions donnant lieu à la forme coudée et, à droite, celles donnant lieu à la forme linéaire. Compléter, sur les deux diagrammes, les types d'orbitales moléculaires résultantes entre les atomes d'azote, ainsi que, dans le cas du diimide, leur symétrie "g" et "u".

