

Exercices 9

Exercice 9.1

Parmi les paires suivantes, quelle substance possède le point de fusion (ou d'ébullition) le plus élevé ? Justifiez votre réponse.

- | | |
|--------------------|-------------------------------|
| b) HF | HCl |
| c) CH ₄ | C ₂ H ₆ |
| d) NH ₃ | H ₂ O |
| e) NH ₃ | PH ₃ |

Solution:

- b) HF forme des ponts hydrogènes plus forts que HCl (i.e. différence d'EN) et possède donc un point d'ébullition plus haut. Bien que HCl soit une molécule plus grande (forces de London plus importantes), les ponts hydrogène sont bien plus forts que les forces de London.
- c) La structure de l'éthane (C₂H₆) est plus longue que celle du méthane (CH₄), elle contient donc plus d'électrons et exerce des forces de London plus importantes. C₂H₆ possède donc un point d'ébullition plus élevé.
- d) L'eau possède un point d'ébullition plus élevé que l'ammoniac pour deux raisons:
- 1) parce que son moment dipolaire est plus important (différence d'EN plus grande entre O et H que entre N et H).
 - 2) parce que la molécule d'eau contient deux hydrogène et deux paires libres. Ainsi chaque molécule d'eau peut former deux ponts hydrogènes avec les molécules voisines. En contraste, la molécule d'ammoniac ne possède qu'une seule paire libre pour 3 hydrogènes. Le nombre d'interactions intermoléculaires favorables par molécule est donc accrue dans le cas de l'eau.
- e) La molécule d'ammoniac peut former des ponts hydrogène, alors que la paire libre sur le phosphore est trop diffuse et sa différence d'électronégativité avec l'hydrogène ne lui permet de former des ponts hydrogène.

Exercice 9.2

Pour les molécules de type AH_x, avec A étant un élément des groupes V (15) à VII (17), qu'est-ce qui distingue la deuxième période des périodes suivantes en termes d'interactions intermoléculaires ? Pourquoi cette distinction n'existe-t-elle pas pour le groupe IV (14) ?

Solution:

NH₃, H₂O et HF peuvent former de forts ponts hydrogène, ce qui n'est pas le cas des périodes suivantes (par exemple PH₃, H₂S et HCl). Le groupe IV(14) n'est pas concerné par ce changement car ni le carbone ni les atomes des périodes suivantes ne sont capables de former des ponts hydrogène.

Exercice 9.3

À quel(s) type(s) d'interaction(s) peut-on s'attendre entre les molécules de :

- a) Benzene
- b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

Solution:

- a) La molécule de benzène est fortement symétrique, ce qui implique qu'elle ne possède pas de dipôle. Puisqu'elle ne contient ni nitrogène, ni soufre, ni oxygène, elle ne peut pas former de pont hydrogène. Elle n'est donc sujette qu'aux forces de London (entre deux dipôles instantanés), qui sont présentes chez toutes les molécules.
- b) La molécule d'éthanol exerce aussi des forces de London. De plus, elle possède un dipôle permanent (due à la présence d'une charge partielle négative sur l'oxygène). Enfin la présence d'un hydrogène directement lié à l'oxygène implique qu'elle peut aussi former des ponts hydrogènes.
- c) La molécule de diéthylether possède elle aussi un dipôle. La présence de deux paires libres sur l'oxygène central implique que la structure n'est pas linéaire mais tétraédrique (modèle VSEPR AX_2E_2). En revanche, elle ne peut pas former de pont hydrogène puisque aucun atome H n'est lié à l'oxygène.

Exercice 9.4

Quelle(s) interaction(s) peut-on observer entre les molécules de $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$? Commencez par dessiner les deux structures de Lewis possibles pour cette molécule.

Puis, utilisez chacune des structures de Lewis possibles pour prédire les interactions entre les molécules de $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$.

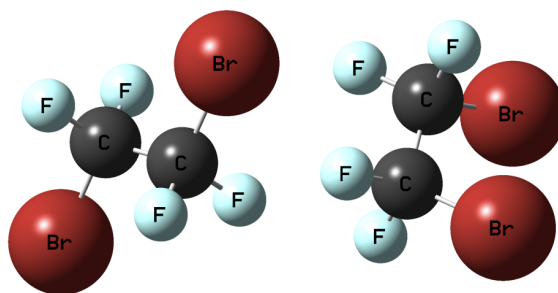
Solution:

Il n'existe que deux structure de Lewis possible pour $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$:



Il est important de considérer chacun des carbones indépendamment, puisque chacun des groupes le long de la liaison C-C peut librement tourner sur lui-même. De plus, sur la structure de droite les deux carbones ne sont pas équivalents, ce qui implique que les dipôles sur chaque carbone ne se compensent pas, résultant ainsi en un moment dipolaire global non-nul. La molécule de $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ est donc sujette aux interactions de type dipole-dipole ainsi que les forces de London.

Pour la structure de gauche, chaque atome de carbone possède les mêmes substituants, le dipôle total va dépendre de l'orientation spécifique de chacun des groupes.



La configuration sur la figure de gauche montre des liaisons C-Br qui s'orientent dans des directions opposées, elles se compensent. Il en est de même pour le dipôle résultant de deux liaisons C-F et le moment dipolaire global est nul.

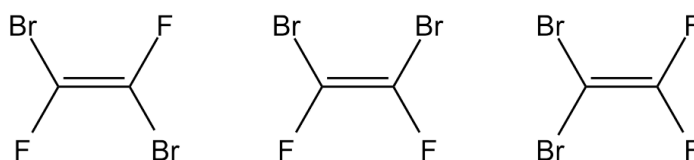
En revanche, dans la configuration sur la figure de droite, les liaisons C-Br sont orientées dans la même direction, un moment dipolaire global non-nul existe. Cependant, la conformation de moindre énergie est celle dont la distance entre les deux bromes est la plus grande, afin de limiter les interactions défavorables entre eux. La molécule ne possède en moyenne pas de moment dipolaire global.

La molécule $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ n'est donc sujette qu'aux forces de London.

La molécule, dans n'importe quelle configuration, ne peut former aucun pont hydrogène.

En ce qui concerne la molécule de $\text{C}_2\text{F}_2\text{Br}_2$, nous savons déjà qu'elle est sujette aux forces de London et qu'elle ne peut former aucun pont hydrogène.

Elle présente en revanche trois structures distinctes:



Pour deux d'entre elles (celle du milieu et celle tout à droite) les dipôles ne se compensent pas et on peut observer un moment dipolaire global non-nul, il y aura donc des interactions dipole-dipole. En revanche la structure de gauche est parfaitement symétrique et ne possède aucun dipôle global.

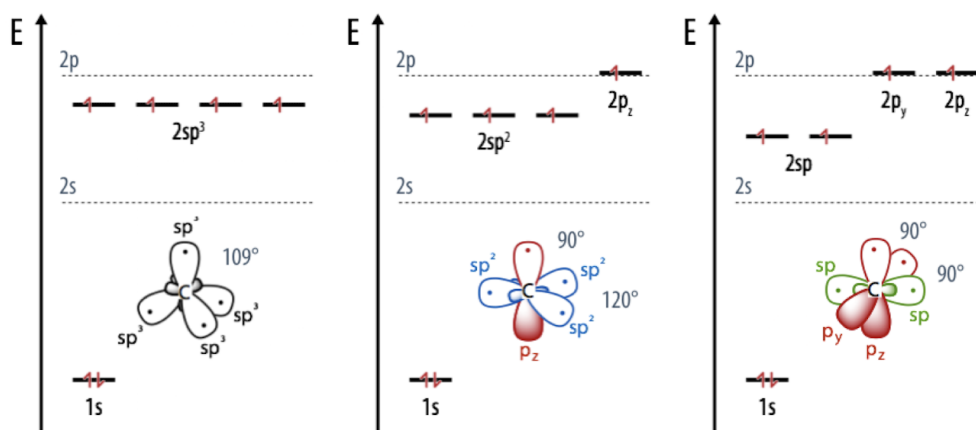
La rotation autour d'une liaison double n'est pas possible, les rotamères ne sont pas à considérer ici.

Exercise 9.5

Décrivez trois types d'orbitales hybrides qui peuvent se former dans un atome de carbone. Incluez un diagramme de niveaux d'énergie pour chaque type, et fournissez des illustrations montrant la forme et l'orientation de chaque orbitale hybride résultante.

Solution:

Le configuration électronique du carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$. En utilisant des combinaisons linéaires, l'atome de carbone peut mixer ses orbitales pour former 3 type d'orbitales hybrides: sp^3 , sp^2 , et sp .

**Exercise 9.7**

Dessinez un diagramme schématique des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires pour l'interaction entre deux atomes d'hélium, incluant des illustrations des orbitales moléculaires résultantes. Étiquetez chaque orbitale atomique et orbitales moléculaires, en ajoutant les électrons à chacune. Définissez les termes "orbitales moléculaires liantes" et "orbitales moléculaires anti-liantes", et expliquez pourquoi He_2 est instable comparé à deux atomes d'hélium isolés.

Solution:

Les orbitales moléculaires liantes sont formées par recouvrement constructif et une stabilité accrue, en contraste, les orbitales anti-liantes sont le résultat d'un recouvrement destructif diminuant la stabilité. Pour la molécule de He_2 , les orbitales liantes et antiliantes sont toutes les deux occupées et s'annulent, ce qui rend He_2 instable.

