

Corrigé N° 3 — semaine du 23 Septembre 2025
Molécules, réactions et liaisons atomiques

1. Vrai ou faux ?

| | Vrai | Faux |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| a. Entre le carbone et l'oxygène, on a une liaison de type ionique. <i>Faux : C'est une liaison covalente, les deux partagent des électrons</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| b. Dans une liaison covalente, les atomes partagent les électrons entre eux. <i>Vrai : c'est la définition</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| c. Les liaisons ioniques sont directionnelles, alors que les liaisons covalentes ne le sont pas. <i>Faux : c'est justement le contraire.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| d. Soient les électronégativités suivantes : H (2.1), C (2.5), N (3.0), O (3.5). Une liaison N-H est plus polaire qu'une liaison C-O. <i>Faux : la différence entre les électronégativités de N et H est 0.9 et celle de C et O est 1.0. La différence est très similaire, donc la polarité de la liaison n'est pas très différente, on les considère comme semblables.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| e. Les liaisons fortes sont de l'ordre de quelques centaines de kJ/mol, ce qui correspond à quelques électronvolts. <i>Vrai : voir le tableau dans le cours.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| f. Une liaison polaire est un dipôle électrique qui peut interagir avec un autre dipôle d'une autre molécule et ainsi créer une interaction intermoléculaire. <i>Vrai, voir par exemple la liaison Hydrogène entre les molécules d'eau.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| g. Si on considère le potentiel de Lennard Jones, la distance d'équilibre entre deux atomes correspond au minimum d'énergie potentielle. <i>Vrai : dans ce cas, la force entre les deux est nulle, et le système est à l'équilibre</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| h. L'affinité électronique donne la variation d'énergie de l'atome lors de la capture d'un électron, et est donnée en électron-Volts, alors que l'électronégativité est une valeur sans unité qui décrit la force d'attraction d'un atome engagé dans une liaison avec un autre atome. <i>Vrai : et en effet ce sont les définitions à retenir.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

2. Répondez aux questions suivantes

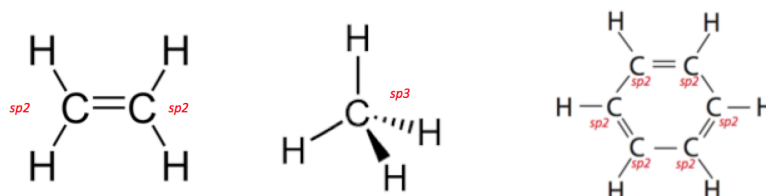
- a. Qualifier la nature et la polarité des liaisons chimiques (ionique, covalente non polaire, covalente polaire, métallique, ion-dipôle, etc...) dans les corps suivants :

HBr, *Ti* avec lui même, *KF*, la liaison *C – C* dans *CH₃CH₂CH₃*, *BaCl₂*, *CO*, *O₂*, *Cl_(aq)⁻*

- Pour HBr, la différence d'électronégativité entre Br et H est de $2.8 - 2.1 = 0.7$. La liaison est covalente et, les atomes étant différents, elle est aussi polaire.
- Le Titane est un métal, donc les liaisons entre des atomes du titane sont métallique.
- La différence d'électronégativité entre F et K, dans KF, est de $4.0 - 0.8 = 3.2$. La liaison est donc nettement ionique.
- La liaison entre carbone du propane est parfaitement symétrique et la différence d'électronégativité est nulle : chaque atome de carbone est lié à des atomes d'hydrogène et la liaison est donc covalente et non polaire.
- Comme pour KF, la liaison entre Ba et Cl est nettement ionique (différence d'électronégativité = $3.0 - 0.9 = 2.1$).
- La différence d'électronégativité entre O et C dans CO est de $3.5 - 2.5 = 1.0$. La liaison est donc covalente et polaire puisque les atomes sont différents. A noter que C et O, grace à l'hybridation, peuvent aussi former entre eux, en plus de la liaison covalente simple C-O, une liaison double C=O, et même une liaison triple : $C \equiv O$, comme dans le gaz CO qui sera vu à l'exercice suivant.
- La molécule d'oxygène est apolaire. La liaison O=O est covalente et non polaire puisque les deux partenaires sont identiques.
- L'ion du chlore est un anion avec une charge 1x négative dans l'eau (= aqueuse). L'eau est une molécule polaire avec des liaisons covalentes H-O. La force entre les molécules d'eau résulte des interactions entre les charges partielles permanentes de leurs dipôles électriques. L'ion du chlore (chlorure) est chargé et interagit avec le dipôle de l'eau formant une force intermoléculaire ion- dipôle.

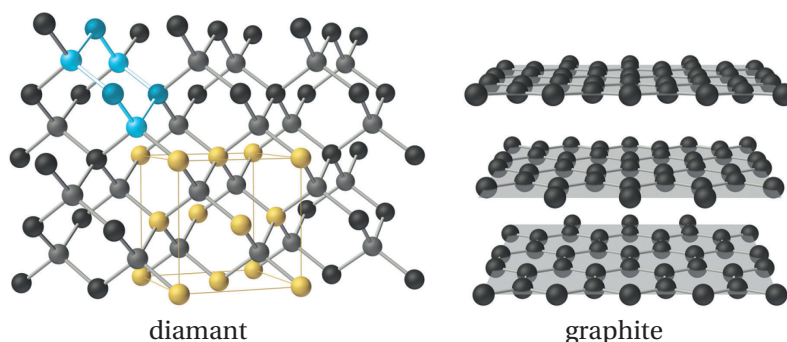
- b. Quelle est l'hybridation des atomes de Carbone dans l'éthylène, le mé-

thane et le benzène (C_6H_6)? Pour déterminer le type d'hybridation d'un atome ayant 4 électrons de valence ou moins, il s'agit de connaître le nombre d'atomes qui lui sont liés. On obtient ainsi :



Dans l'éthylène, les deux carbones doublement liés sont hybridés sp^2 , alors que dans le méthane, le carbone est hybridé sp^3 . Dans le benzène, tous les carbones sont hybridés sp^2 .

- c. Et dans la molécule d'éthyne (ou acétylène C_2H_2)? Les carbones sont hybridés sp , formant une molécule linéaire.
- d. Et dans le diamant et le graphite? Quelle influence cela peut-il avoir sur leur conductivité des électrons? Le diamant et le graphite sont tous deux composés de carbone mais ont toutefois des propriétés très différentes, dues à des structures bien distinctes :



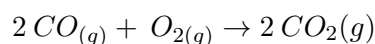
<http://catalog.flatworldknowledge.com>

Dans le diamant, chaque atome de carbone est fortement lié à ses 4 voisins, formant un tétraèdre. Les 4 électrons de valence de chaque atome participent à la formation de liaisons covalentes fortes et les atomes sont donc hybridés sp^3 . Comme il n'y a pas d'électrons libres qui peuvent se déplacer à travers la structure, le diamant est un isolant. Dans le graphite en revanche, les atomes sont liés de manière à former des feuillets (graphènes). Dans ces feuillets, chaque atome est lié à 3 atomes adjacents, formant une structure hexagonale. Sur les 4 électrons de valence du carbone, 3 servent donc à former des liaisons covalentes dans les feuillets et les atomes sont hybridés sp^2 . Le 4^{ème} électron est en revanche libre de se déplacer parallèlement aux feuillets, conférant au graphite sa qualité de conducteur électrique.

- e. Pourquoi les métaux conduisent-ils l'électricité ? Les métaux conduisent l'électricité car leur bande de valence est incomplète, c'est à dire que les orbitales qui correspondent au nombre quantique n le plus grand de cet atome ne sont pas remplies totalement. Les électrons peuvent alors facilement bouger si ils sont dans un champ électrique, et passer dans une orbitale de l'atome voisin...Finalement, dans un solide métallique, les électrons de valence sont donc délocalisés et très mobiles, ce qui permet la conduction de l'électricité.

3. Dioxyde de Carbone

La transformation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone se fait naturellement dans l'atmosphère par le biais de l'oxygène. La réaction chimique s'écrit comme suit :



L'enthalpie de cette réaction est : $\Delta H = -566 kJ$. On vous donne aussi l'énergie de la liaison O=O dans l'oxygène qui est $E_{(O=O)} = 498 kJ/mol$, et l'énergie de la liaison C=O dans le CO_2 qui est $E_{(C=O)} = 799 kJ/mol$. Estimez à partir de ces données quelle est l'énergie de la liaison $C \equiv O$ dans la molécule de CO. Indice : L'enthalpie de la réaction correspond à l'énergie pour briser les liaisons $C \equiv O$, et O_2 , plus l'énergie pour former les liaisons C=O du CO_2 . Souvenez vous aussi que l'enthalpie de bris de liaisons est positive, et l'enthalpie de formation de liaison est négative (et vaut l'opposé de l'énergie de la liaison). On a donc :

$$\Delta H_{reaction} = \Delta H_{brisdelaissions} + \Delta H_{formationdelaissions}$$

Dans cette réaction, on brise 2 moles de liaisons $C \equiv O$, et une mole de liaisons O=O, et on forme 2 moles de CO_2 qui ont chacun 2 liaisons C=O. On peut donc écrire :

$$\Delta H_{reaction} = -566 kJ = 2E_{(C \equiv O)} + E_{(O=O)} - 2 \cdot 2E_{(C=O)}$$

Et donc $E_{(C \equiv O)} = \frac{1}{2}(2 \cdot 2 \cdot 799 - 566 - 498) = 1066 kJ/mol$; Si on regarde dans des tables de chimie, la valeur est en réalité 1079 kJ/mol donc la valeur trouvée n'est pas si loin.

4. Potentiel de Lennard Jones

Une liaison atomique correspond à un équilibre entre les forces d'attraction et de répulsion entre les atomes. Ces forces, tout comme la force de rappel d'un ressort par exemple, sont conservatives, c'est à dire qu'elles peuvent s'exprimer comme la dérivée d'une énergie potentielle $E(r)$ (considérée comme

dépendante d'une seule variable de l'espace), selon la relation $\vec{F}(r) = F(r)\vec{e}_r$ avec $F(r) = -dE/dr$. En vertu du principe d'action/réaction, si la force de rappel est donnée par F , alors la force extérieure à appliquer pour maintenir l'atome à une position r est donnée par $F_{ext} = -F$. A la position d'équilibre, les composantes attractive et répulsive se compensent et la force F vaut zéro. L'énergie potentielle correspondante est alors minimale. Dans cet exercice, on va voir pourquoi le potentiel de Lennard-Jones présenté en cours modélise bien l'interaction entre deux atomes.

- a. On considère l'énergie potentielle d'une liaison exprimée sous la forme $E(r) = A/r^\alpha$, avec $\alpha > 0$ et entier. Quel doit être le signe de la constante A pour avoir une force attractive (pour laquelle l'énergie potentielle diminue quand la distance r augmente) ?

Avec l'énergie sous la forme proposée, la valeur de la force est donnée par $F(r) = -dE/dr = \frac{\alpha A}{r^{\alpha+1}}$. Si on fixe un atome et on laisse l'autre libre de bouger, la force est attractive si elle est dirigée vers l'atome fixé, c'est à dire à l'opposé de la direction e_r que l'on a imposée. Il faut donc que $F(r)$ soit négatif, donc que $A < 0$. Un autre point de vue, celui de l'énergie potentielle de la liaison, peut aussi être pris : si une force est attractive, alors elle diminue l'énergie potentielle du système lorsque l'on réduit la distance r séparant les deux atomes. L'énergie potentielle est donc une fonction croissante de la coordonnée r . Cela implique aussi que $A < 0$.

- b. Montrer qu'il ne peut pas y avoir de position d'équilibre pour une telle énergie.

La force $F(r) = -dE/dr = \frac{\alpha A}{r^{\alpha+1}}$ ne peut être nulle, donc il ne peut y avoir de position d'équilibre et d'extremum d'énergie.

- c. On considère maintenant une énergie composée de deux termes : $E(r) = A/r^\alpha + B/r^{2\alpha}$, avec A et B non nuls, et $\alpha > 0$. Pour avoir une position d'équilibre à une distance $r = r_0$, quelle relation doit-on avoir entre A, B, α et r_0 ? Exprimer A en fonction des autres paramètres. Qu'en déduire sur le signe de A et B , et qu'est-ce que cela signifie physiquement ?

La dérivée $dE/dr = \frac{-\alpha A}{r^{\alpha+1}} - \frac{2\alpha B}{r^{2\alpha+1}}$ est nulle en $r = r_0$ si $\frac{-A}{r_0^{\alpha+1}} = \frac{2B}{r_0^{2\alpha+1}}$, donc $A = \frac{-2B}{r_0^\alpha}$. On voit que A et B doivent être de signe opposé, les deux termes correspondent donc à une force attractive et une force répulsive.

Seul l'équilibre entre une (ou plusieurs) force attractive et une (ou plusieurs) force répulsive peut amener une position d'équilibre.

- d. On considère maintenant le potentiel de Lennard-Jones, en posant que $\varepsilon_0 = \frac{B}{r_0^{2\alpha}}$, et en choisissant $\alpha = 6$:

La force exercée par l'atome qui est à une distance r , sur l'autre qui

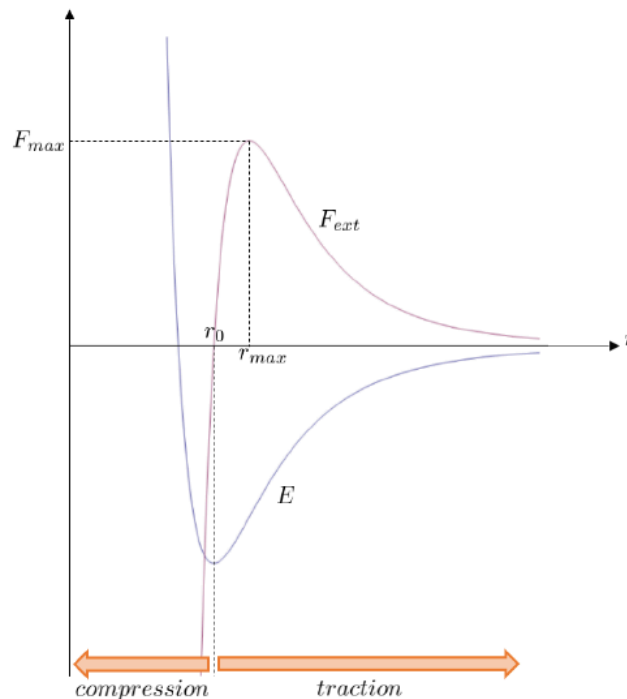
est à la position $r=0$, est donc donnée par

$$F = -\frac{dE}{dr}$$

Trouvez l'expression de cette force, à partir de celle donnée pour l'énergie. La force exercée entre deux atomes s'obtient par dérivation de l'énergie de liaison :

$$F(r) = -\frac{\delta E}{\delta r} = -\varepsilon_0 \left[-12 \left(\frac{r_0^{12}}{r^{13}} \right) + 12 \left(\frac{r_0^6}{r^7} \right) \right]$$

- e. A quelle valeur de r cette force est-elle nulle? Pourquoi? Dessinez la forme (approximative) de la force à exercer pour séparer les atomes en fonction de la position r . La force est nulle pour $r=r_0$, comme on peut le trouver en posant $F(r)=0$. Cela correspond au minimum de l'énergie potentielle, puisque la force est la dérivée de l'énergie potentielle par rapport à r . Pour déplacer un atome par rapport à un autre, il faut donc appliquer une force extérieure F_{ext} de même amplitude que la force exercée entre deux atomes, mais de sens opposé, donc $F_{ext} = -F$



Pour éloigner les deux atomes il faut donc appliquer une force de traction ($F_{ext} > 0$), tandis que pour les rapprocher il faut appliquer une force de compression ($F_{ext} < 0$).

- f. Trouver une expression de la distance r_{max} en fonction de r_0 où la force en traction est maximale. Indiquez sur la courbe la distance interatomique correspondant à cette force. Pour trouver la force maximale en traction, il faut trouver le zéro de la dérivée de la force (F_{ext}) pour un $r_{ext} > r_0$. Cette distance correspond au point d'inflexion sur la courbe du potentiel de Lennard-Jones :

$$\frac{\delta F_{ext}}{\delta r} = 12\varepsilon_0 \left[-13 \left(\frac{r_0^{12}}{r^{14}} \right) + 7 \left(\frac{r_0^6}{r^8} \right) \right] = \frac{12\varepsilon_0}{r_0^2} \left(\frac{r_0}{r} \right)^8 \left[-13 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + 7 \right]$$

qui s'annule pour :

$$r_{max} = \sqrt[6]{\frac{13}{7}} r_0$$

- g. En déduire la valeur de la force de traction maximale que l'on peut exercer sur deux atomes en ce point (faire l'application numérique avec $\varepsilon_0 = 1 \text{ eV}$, $r_0 = 2 \text{ \AA}$). Il faut maintenant évaluer la force F_{ext} en ce point r_{ext} , en se rappelant que 1 Newton vaut $1 \text{ J}\cdot\text{m}^{-1}$ (rappelez-vous par exemple que le travail (énergie en J) effectué par une force F pour déplacer un objet d'une distance infinitésimale dx (longueur en m) est $\delta W = F \cdot dx$, soit $1 \text{ J} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}$) :

$$\begin{aligned} F_{ext}(r_{max}) = -F_{max} &= \varepsilon_0 \left[\frac{-12 \cdot r_0^{12}}{\left(\frac{13}{7}\right)^{13/6} r_0^{13}} + \frac{12 \cdot r_0^6}{\left(\frac{13}{7}\right)^{7/6} r_0^7} \right] = \varepsilon_0 \left[\frac{504 \cdot \left(\frac{7}{13}\right)^{1/6}}{169 \cdot r_0} \right] \\ &= 2.15 \times 10^{-9} \text{ N} \end{aligned}$$