

Corrigé N° 3 — Semaine du 23 Septembre 2024
Molécules, réactions et liaisons atomiques

1. Vrai ou faux ?

	Vrai	Faux
a. Les alcalins sont le groupe d'atomes qui possèdent les plus faibles énergies d'ionisation. <i>Vrai : Si l'on extrait un électron de leur couche de valence, les alcalins retrouvent une configuration électronique comme celle des gaz nobles qui est la plus stable. Donc l'énergie requise pour extraire cet électron est la plus faible.</i>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b. Au cours d'une réaction chimique, on peut considérer que la masse totale est conservée. <i>Vrai : les atomes ne sont ni créés, ni détruits, ils changent simplement de partenaires.</i>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
c. A l'intérieur d'une période, l'électronégativité décroît généralement de gauche à droite. <i>Faux : L'électronégativité dans une période croît généralement de gauche à droite.</i>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
d. Le rayon atomique et l'affinité électronique varient dans le même sens. <i>Faux : Le rayon atomique augmente de droite à gauche et de haut en bas par contre l'affinité électronique diminue de droite à gauche et de haut en bas, donc les deux ne varient pas dans le même sens.</i>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
e. 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"/>
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
f. Le carbone quand il est dans la structure diamant comporte 4 liaisons de type sp^3 , toutes dans le même plan. <i>Faux : il y a bien une hybridation de forme sp^3 dans le diamant, mais les liaisons forment un tétraèdre (une pyramide) et ne sont donc pas toutes dans le même plan.</i>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

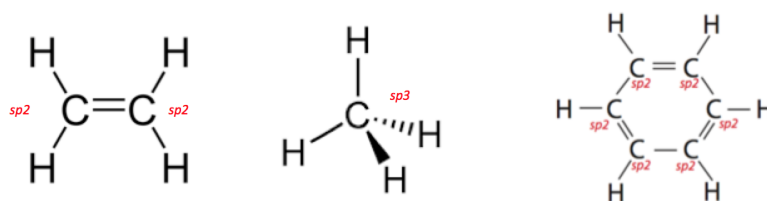
- | | Vrai | Faux |
|---|--------------------------|-------------------------------------|
| g. Dans une liaison covalente un atome cède un ou plusieurs électrons qui sont principalement localisés sur un autre atome. <i>Faux : les liaisons covalentes ont la caractéristique de partager les électrons entre les deux atomes mis en jeu. Elles sont souvent entre deux matériaux de même nature (liaison C-C par exemple) et dans ce cas aucun atome n'a de propension à capter un électron plus que l'autre.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" 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 , Al , KF , la liaison $C - C$ dans $CH_3CH_2CH_3$, $BaCl_2$, CO , O_2 , $Cl^-_{(aq)}$
- 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.
 - L'aluminium est un métal, donc les liaisons entre des atomes de l'aluminium sont métalliques.
 - 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.
 - 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

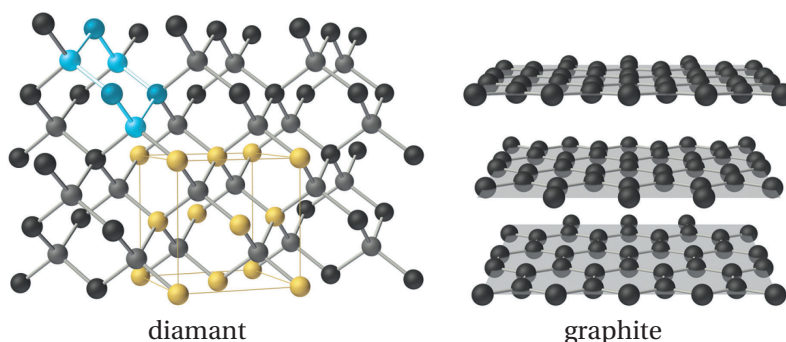
(= aqueuse). L'eau est une molécule polaire avec des liaisons covalentes H-O. La force entre les molécules d'eau résulte des interactions entre les charges partielles permanentes de leurs dipôles électriques. L'ion du chlore (chlorure) est chargé et interagit avec le dipôle de l'eau formant une force intermoléculaire ion- dipôle.

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

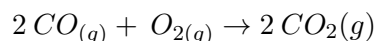
Dans le diamant, chaque atome de carbone est fortement lié à ses 4 voisins, formant un tétraèdre. Les 4 électrons de valence de chaque atome participent à la formation de liaisons covalentes fortes et les atomes sont donc hybridés sp^3 . Comme il n'y a pas d'électrons libres

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. Formation du 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 liaison O=O dans l'oxygène qui est $E_{(O=O)} = 498 kJ/mol$, et l'énergie de la liaison $C \equiv O$ dans la molécule de CO qui est $E_{(C \equiv O)} = 1079 kJ/mol$. Estimez à partir de ces données quelle est l'énergie de la liaison C=O dans le CO_2 . 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 :

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

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 :

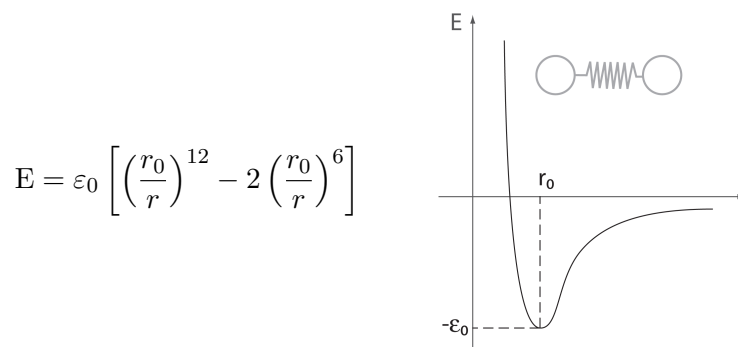
$$\Delta H_{reaction} = -566 kJ = 2E_{(C \equiv O)} + E_{(O=O)} - 2 \cdot 2E_{(C=O)}$$

Et donc $E_{(C=O)} = \frac{1}{4}(566 + 2 \cdot 1079 + 498) = 805 kJ/mol$; Si on regarde dans des tables de chimie, la valeur est en réalité 799 kJ/mol donc

la valeur trouvée n'est pas si loin et donne une bonne estimation de l'énergie de liaison. Petit ajout lié à l'hybridation : dans la molécule de CO_2 , qui comporte 2 doubles liaisons : $O=C=O$, le carbone est hybridé sp, molécule linéaire, 2 liaisons sigma et 2 liaisons pi.

4. Énergie et force interatomique

L'énergie entre deux atomes peut être décrite par le potentiel de Lennard-Jones qui est donné par :



- a. Calculez la valeur de l'énergie quand $r = r_0$. Vérifiez que c'est bien ce que l'on a sur le graphique. Si on remplace r par r_0 dans l'équation ci-dessus, on se retrouve avec

$$E = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r_0} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_0} \right)^6 \right] = -\varepsilon_0$$

On vérifie que c'est bien ce qui est donné sur le graphique.

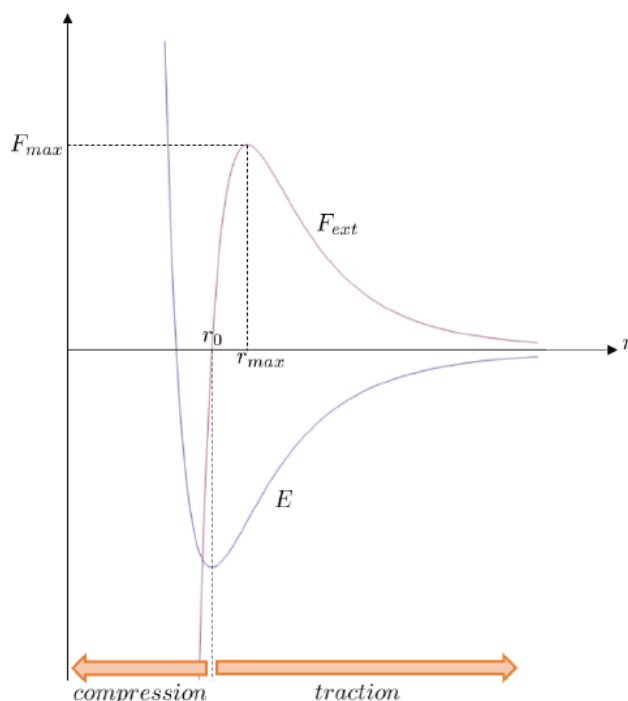
- b. Calculez la force exercée entre deux atomes, celle-ci étant donnée par

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

La force exercée entre deux atomes s'obtient par dérivation de l'énergie de liaison :

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

- c. Pour déplacer un atome par rapport à un autre, il faut 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 ($F_{ext} < 0$).

- d. Quelle force devrait-on appliquer pour maintenir les atomes à une distance donnée (principe d'action-réaction) ? Dessinez schématiquement cette force en fonction de r . Indiquez les régions de la courbe où il faut appliquer une force de traction ou de compression. 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 L-J :

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

qui s'annule pour :

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

- e. En déduire la valeur de la force de traction maximale que l'on peut exercer sur deux atomes en ce point (pour l'application numérique, on donne $\varepsilon_0 = 1 \text{ eV} = 1.60217663 \cdot 10^{-19} \text{ Joules}$, $r_0 = 2 \text{ \AA}$). 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 $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$) :

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

On se servira de cette valeur un peu plus tard en cours, pour estimer la contrainte maximale théorique qu'un matériau cristallin peut subir avant de rompre.