

# Liaison chimique

Durée : 2h00

*Documents non autorisés*

---

## 1. Soufre et oxygène

---

- a. Écrire la structure de Lewis de l'anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$  et de l'anhydride sulfurique  $\text{SO}_3$ .  
On donne :  $^8\text{O}$  et  $^{16}\text{S}$ .
- b. Quelle est la géométrie de ces molécules ?
- c. Si on substitue un oxygène de l'ion sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) par un soufre on obtient l'ion thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Proposer différentes formes mésomères pour  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Préciser, en justifiant, les poids relatifs de ces formes.
- d. En se limitant aux formes les plus probables, donner la géométrie de l'ion moléculaire et donner les valeurs approximatives des angles.
- e. Il est possible de former l'ion tétrathionate  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  à partir de l'ion thiosulfate par création d'une liaison S–S. Proposer une structure de Lewis pour cet ion.

---

## 2. $\text{S}_2$ et ses ions

---

- a. Donner le diagramme d'orbitales moléculaires de  $\text{S}_2$  en supposant qu'il n'y a pas d'interaction entre les orbitales  $3s$  et  $3p$ .
- b. Donner une représentation de chacune des orbitales.
- c. Donner la configuration électronique de  $\text{S}_2$  dans son état fondamental (le numéro atomique de S est 16). En déduire le nombre et la nature des liaisons ainsi que les propriétés magnétiques de  $\text{S}_2$ .
- d. Interpréter les observations expérimentales présentées dans le tableau ci-dessous.

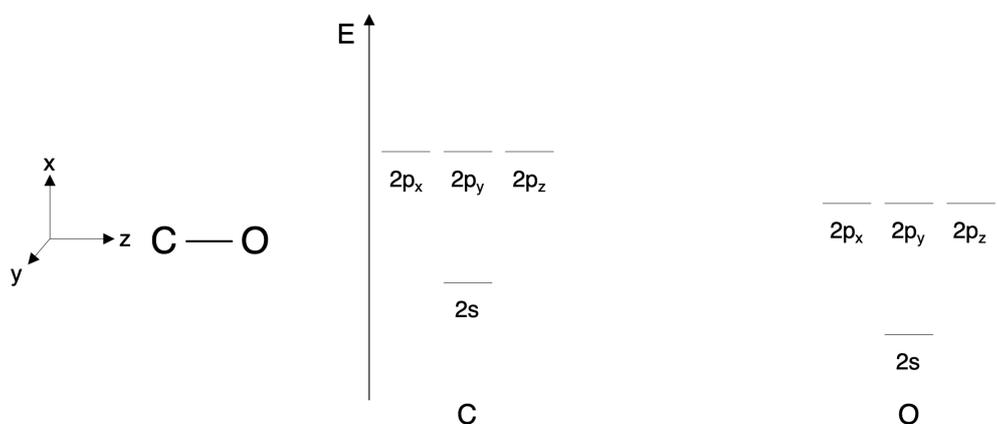
Molécule ou ion	$\text{S}_2^{2+}$	$\text{S}_2^+$	$\text{S}_2$	$\text{S}_2^-$	$\text{S}_2^{2-}$
$d_{\text{S-S}}$ (pm)	172	179	188	200	220

### 3. Le monoxyde de carbone

- a. Donner la configuration électronique des atomes de carbone et d'oxygène et y repérer les électrons de valence ( $Z(\text{C})=6$ ,  $Z(\text{O})=8$ ). Proposer deux formules mésomères pour le monoxyde de carbone.
- b. La longueur de la liaison CO dans le monoxyde de carbone vaut 113 pm. Commenter cette valeur. On donne les longueurs typiques de liaisons covalentes dans le tableau ci-dessous.

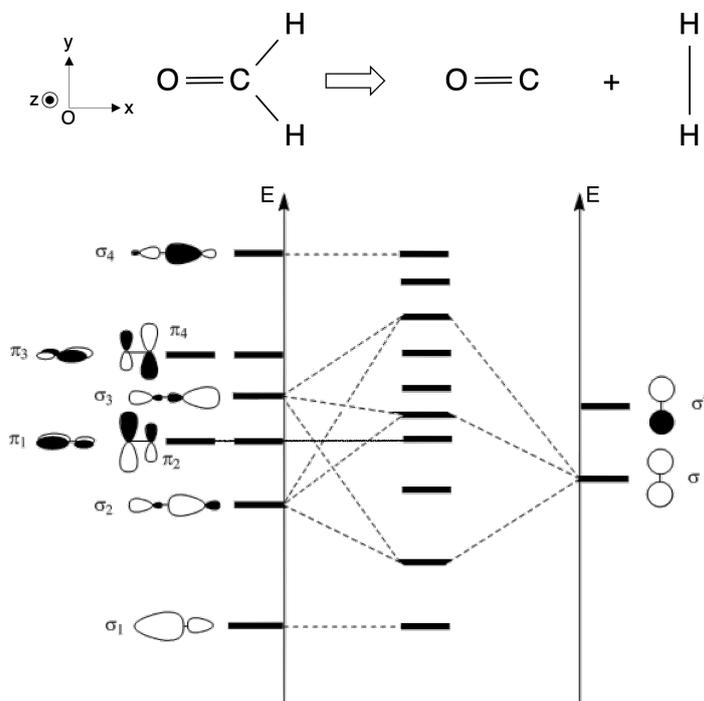
Liaison	C—O	C=O	C≡O
Longueur d (pm)	143	122	112

- c. On donne les positions des orbitales atomiques de C et O ci-dessous. Justifier les positions relatives des orbitales de C et O.
- d. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires (OM). On négligera l'interaction entre les orbitales  $2s$  et  $2p$ .
- e. Identifier la symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$  de chacune de ces OM. Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque OM. Placer les électrons dans ce diagramme.
- f. Expliquer si la formule mésomère la plus représentative de CO est en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires.



#### 4. Étude du méthanal

On cherche à construire les orbitales moléculaires du méthanal en considérant l'interaction entre les fragments CO et H<sub>2</sub> allongé. La géométrie d'étude ainsi qu'une ébauche du diagramme obtenu sont présentés ci-dessous. Les plans P1 (O<sub>xy</sub>) et P2 (O<sub>xz</sub>) sont des plans de symétrie pour la molécule.



- a. Indiquer la symétrie de ces orbitales de fragments par rapport aux plans P1 et P2. On présentera la réponse sous forme de tableau, en portant S pour symétrique et A pour anti-symétrique.

Orbitale	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\pi_1$	$\pi_2$	$\sigma_3$	$\pi_3$	$\pi_4$	$\sigma_4$	$\sigma$	$\sigma^*$
P1										
P2										

- b. En déduire que l'on doit formellement considérer une interaction à cinq orbitales, une interaction à 3 orbitales, et deux orbitales non liantes.

Dans le diagramme fourni l'interaction à 5 orbitales a été traitée comme suit : le recouvrement des deux orbitales extrêmes avec les autres orbitales a été négligé et on a considéré cette interaction à 5 orbitales comme un système comprenant une interaction à trois orbitales et deux orbitales non liantes.

- c. Expliquer la simplification réalisée pour traiter le système d'interaction à cinq orbitales.  
d. Compléter le diagramme fourni en faisant apparaître les traits de corrélation manquant ainsi qu'un remplissage électronique.  
e. Qualifier le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque orbitale moléculaire du méthanal.