

CHAPITRE IV

**CLASSIFICATION PERIODIQUE  
STRUCTURE ELECTRONIQUE ET  
PROPRIETES DES ELEMENTS**

**Définitions et notions devant être acquises** : Période- Colonne – Famille- Bloc(s,p,d et f) Nombre ou degré d'oxydation- Alcalins – Alcalino-terreux- Halogènes -Lanthanides –Actinides- Métaux de transition- Non métaux- Semi métaux- Rayon atomique- Rayon ionique- Energie d'ionisation- Affinité électronique- Electronégativité- Règle de Slater

**Exercice IV. 1.**

Soient les atomes suivants :

N (Z=7), K (Z=19), Sc (Z=21), Cr (Z=24), Mn (Z=25), Fe (Z=26),  
Cu (Z=29), Zn (Z=30), Ag (Z=47), Au(Z=79)

1. Donner les configurations électroniques des atomes. Présenter les électrons de valence pour chaque atome. En déduire le nombre d'électrons de valence.
2. Situer ces atomes dans la classification périodique et les grouper si possible par famille ou par période.
3. Le césium (Cs) appartient à la même famille que le potassium (K) et à la même période que l'or (Au). Donner sa configuration électronique et son numéro atomique.

**Exercice IV. 2.**

Trouver la configuration électronique des éléments suivants et donner les ions possibles qu'ils peuvent former :

1. D'un alcalin de numéro atomique Z supérieur à 12.
2. D'un alcalino-terreux de numéro atomique égale à 12.
3. D'un halogène de numéro atomique inférieur à 18.
4. D'un gaz rare de même période que le chlore (Z = 17).
5. Du troisième halogène.
6. Du deuxième métal de transition.
7. Du quatrième alcalin.

**Exercice IV. 3.**

Le molybdène (Mo) appartient à la famille du chrome Cr (Z=24) et à la cinquième période. Donner sa configuration électronique et son numéro atomique.

**Exercice IV. 4.**

On considère deux éléments de la quatrième période dont la structure électronique externe comporte trois électrons célibataires.

1. Ecrire les structures électroniques complètes de chacun de ces éléments et déterminer leur numéro atomique.
2. En justifiant votre réponse, déterminer le numéro atomique et donner la configuration électronique de l'élément situé dans la même période que le fer ( $Z = 26$ ) et appartenant à la même famille que le carbone ( $Z = 6$ ).

**Exercice IV. 5.**

Combien d'électrons peut contenir au maximum la troisième couche ?

Combien d'éléments comporte troisième période du tableau périodique ?

Pour quelle valeur de  $Z$  (nombre de protons), la troisième couche sera-t-elle entièrement remplie ?

**Exercice IV. 6.**

Donner les symboles et nommer les éléments principaux (leur couche de valence est de type  $ns^x np^y$  où  $1 \leq x \leq 2$  et  $0 \leq y \leq 6$ .) ayant une couche externe à 8 électrons.

Quel est le nom de leur groupe ?

Ont-ils des propriétés chimiques variées ?

Quelles sont leurs caractéristiques physiques ?

Ont-ils des utilisations en industrie ?

**Exercice IV. 7.**

L'atome d'étain (Sn) possède dans son état fondamental deux électrons sur la sous-couche 5p.

1. Donner sa structure électronique, son numéro atomique ainsi que le nombre d'électrons de valence.
2. Fait-il partie des métaux de transition ? Pourquoi ?

**Exercice IV. 8.**

Définir l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et l'électronégativité d'un atome.

Comment varient le rayon atomique, l'électronégativité et le potentiel d'ionisation des éléments suivant une période et suivant une colonne du tableau périodique. Justifier votre réponse.

**Exercice IV. 9.**

On donne les énergies d'ionisation des atomes suivants :

	H	He	Li	Be	C	F	Na	K
Z	1	2	3	4	6	9	11	19
E(e.V)	13,53	22,46	5,36	9,28	11,21	17,34	5,12	4,32

1. Comment expliquer l'évolution des premières énergies d'ionisation de H à He, de Li à F et entre Li, Na, K.
2. En déduire le sens de variation des rayons atomiques lorsque le nombre de protons (Z) augmente.

**Exercice IV. 10.**

Soient les éléments suivants : F (Z=9), Na (Z=11) ; K (Z=19)

1. Classer ces éléments par rayons atomiques croissants, en justifiant la réponse.
2. Quels sont les ions les plus probables auxquels conduisent ces éléments ?
3. Classer l'ensemble des atomes et ions par rayons atomiques ou ioniques croissants.

**Exercice IV. 11.**

Connaissant les rayons atomiques des éléments du premier groupe et de la troisième période du tableau périodique.

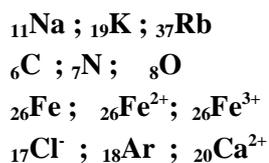
	Li	Na	K	Rb	Cs
Z	3	11	19	37	55
r (Å)	1,50	1,86	2,27	2,43	2,62

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Z	11	12	13	14	15	16	17
r (Å)	1,86	1,60	1,48	1,17	1,00	1,06	0,97

1. Préciser dans quel sens varie l'énergie d'ionisation lorsqu'on parcourt le groupe de Li au Cs et la période de Na à Cl.
2. Quel est l'élément le plus réducteur ?

#### **Exercice IV. 12.**

Classer dans chaque série, les éléments suivants selon leur rayon croissant :



#### **Exercice IV. 13.**

Soit  $_{11}\text{Na}^+$ ,  $_{12}\text{Mg}^{2+}$  et  $_{13}\text{Al}^{3+}$ . Quelle particularité ont ces ions ? Lequel de ces ions a le plus petit rayon ionique ?

#### **Exercice IV. 14.**

Comment expliquer que le cuivre Cu ( $Z=29$ ) existe sous deux degrés d'oxydation  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  et que le potassium K ( $Z=19$ ) existe sous un seul degré d'oxydation  $\text{K}^+$ .

#### **Exercice IV. 15.**

Calculer l'énergie de l'atome de béryllium Be ( $Z=4$ ) et celles des ions  $\text{Be}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$  et  $\text{Be}^{4+}$  dans leur état fondamental.

En déduire les différentes énergies d'ionisation.

Comparer ces résultats aux valeurs expérimentales suivantes :

9,28eV ; 18,1eV ; 155eV ; 217eV.

#### **Exercice IV. 16.**

Calculer la charge nucléaire effective :

1. d'un électron sur l'orbitale 4s, puis celle de l'électron sur l'orbitale 3d de Cu ( $Z = 29$ )
2. d'un électron sur l'orbitale 4p de Se ( $Z = 34$ ).

#### **Exercice IV. 17.**

1. A l'aide des règles de Slater, justifier pourquoi, dans le cas du potassium, l'électron de valence est placé dans la sous couche 4s au lieu de 3d.
2. Calculer les valeurs de la première et de la deuxième énergie d'ionisation du potassium K ( $Z= 19$ ). Expliquer la différence entre ces deux valeurs.

### **Exercice IV. 18.**

Calculer la charge nucléaire effective de l'un des électrons 4s et celle de l'un des électrons 3d du zinc (Z=30).

Expliquer en justifiant par les règles de Slater, pourquoi en cas d'ionisation de Zn, les électrons 4s partent avant 3d.

### **Exercice IV. 19.**

Donner les ions que peut former l'atome de fer Fe (Z=26). Quel est le plus stable ?

### **Exercice IV. 20.**

1. Quelle est la configuration électronique du magnésium Mg (Z=12) dans l'état fondamental ?
2. Déterminer la charge nucléaire effective et l'énergie de chaque électron.
3. Évaluer l'énergie totale d'un atome de magnésium et d'un ion Mg<sup>+</sup>.
4. En déduire la valeur de l'énergie de première ionisation du magnésium.

### **Exercice IV. 21.**

Calculer les électronégativités ( ) dans l'échelle de Pauling des éléments H, Cl et Br en vous servant des données du tableau suivant :

	H-H	F-F	Cl-Cl	Br-Br	H-F	H-Cl	H-Br
Longueur de liaison(Å)	0.74	1.42	1.99	2.28	0.92	1.28	1.42
H <sub>298</sub> de dissociation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	431.5	150.5	238.5	150	560.1	430.5	360

L'électronégativité du fluor ( <sub>F</sub> ) est égale à 4.

La différence d'électronégativité entre 2 éléments dans l'échelle de Pauling obéit à la relation :

$$H_{AB} = \frac{1}{2}( H_{AA} + H_{BB} ) + 96,39 ( \chi_A - \chi_B )^2 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

***Classification périodique, structure électronique et propriétés des éléments***

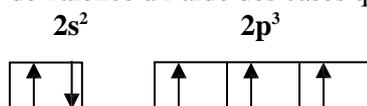
**Exercice IV. 1.**

1. Nous allons écrire pour chaque élément, sa structure électronique selon la règle de Klechkowski et selon la disposition spatiale, et donner le nombre d'électrons de valence.

la règle de Klechkowski	la disposition spatiale	Nombre d'électrons
N (7) : $1s^2 2s^2 2p^3$	[He] $2s^2 2p^3$	5
K (19): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	[Ar] $4s^1$	1
Sc (21) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	[Ar] $3d^1 4s^2$	3
<b>Cr (24)</b> $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	[Ar] $3d^5 4s^1$	6
Mn (25) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$	[Ar] $3d^5 4s^2$	7
Fe (26) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	[Ar] $3d^6 4s^2$	8
<b>Cu (29)</b> $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	11
Zn (30) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	2
Ag (47) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1 4d^{10}$	[Kr] $4d^{10} 5s^1$	11
Au (79) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$	[Xe] $5d^{10} 6s^1$	11

**Exemple:** N (7) :  $1s^2 2s^2 2p^3$

Représentation de la couche de valence à l'aide des cases quantiques :



### Remarque :

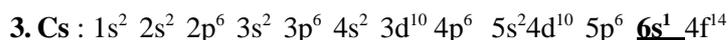
Dans le cas du chrome **Cr (Z=24)**, la structure de la couche de valence doit être selon la règle de Klechkowski : **4s<sup>2</sup> 3d<sup>4</sup>**.

Cette structure est instable. La structure la plus stable est donc 4s<sup>1</sup> 3d<sup>5</sup>. La structure électronique de la sous couche 3d est à **demi remplie**.

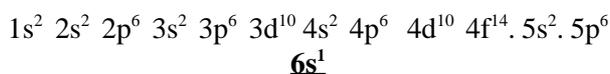
Dans le cas du cuivre **Cu (Z=29)**, la structure de la couche de valence doit être selon la règle de Klechkowski : **4s<sup>2</sup> 3d<sup>9</sup>**. Cette structure est instable. La structure la plus stable est donc 4s<sup>1</sup> 3d<sup>10</sup>. La structure électronique de la sous couche 3d est **totalement remplie**.

### «Les orbitales d à demi remplies ou totalement remplies sont plus stables»

- Un seul élément appartient à la période n=2 : N (Z=7) (groupe V<sub>A</sub>)
  - Les éléments qui appartiennent à la période n=4 sont : K (groupe I<sub>A</sub>), Sc (groupe III<sub>B</sub>), Cr (groupe VI<sub>B</sub>), Mn (groupe VII<sub>B</sub>), Fe (groupe VIII<sub>B</sub>), Cu (groupe I<sub>B</sub>), Zn (groupe II<sub>B</sub>)
  - Les éléments qui appartiennent à la famille **I<sub>B</sub>** sont: Cu (4<sup>ème</sup> période), Ag (5<sup>ème</sup> période), Au (6<sup>ème</sup> période)
  - Les éléments qui appartiennent à la famille de **métaux de transition** (leur couche de valence est de type (n-1)d<sup>y</sup> ns<sup>x</sup> où 1 ≤ x ≤ 2. et 1 ≤ y ≤ 10) sont: Sc (groupe III<sub>B</sub>), Cr (groupe VI<sub>B</sub>), Mn (groupe VII<sub>B</sub>), Fe (groupe VIII<sub>B</sub>), Cu (groupe I<sub>B</sub>), Zn (groupe II<sub>B</sub>)



Selon la règle de Klechkowski



Selon la disposition spatiale

La structure électronique de l'atome de césium est :

[Xe] **6s<sup>1</sup>** et son numéro atomique est égal à 55 (Z=55)

### Exercice IV. 2.

- K (19) : [Ar] 4s<sup>1</sup> un seul ion possible K<sup>+</sup>. K a tendance à avoir la structure stable du gaz inerte l'argon.
- Mg (12) : [Ne] 3s<sup>2</sup> deux ions possibles Mg<sup>2+</sup> et Mg<sup>+</sup>
- Cl (17) : [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>5</sup> un seul ion possible Cl<sup>-</sup> (structure de l'argon : gaz inerte)

4. Ar (18) : [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup> il n'y a pas d'ionisation possible car son état est stable ; c'est un gaz inerte

5. Br (35) : [Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>5</sup> un seul ion possible Br<sup>-</sup> (structure du gaz inerte krypton)

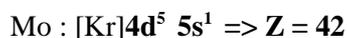
6. Ti (22) : [Ar]3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup> quatre ions possibles Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, Ti<sup>2+</sup> et Ti<sup>+</sup>.  
(Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup> sont les plus stables)

7. Rb (37) : [Kr]5s<sup>1</sup> un seul ion possible Rb<sup>+</sup>

### **Exercice IV. 3.**

La structure électronique du chrome **Cr** : [Ar] **3d<sup>5</sup> 4s<sup>1</sup>**. Il appartient à la famille **des métaux de transition** de structure électronique de couche de valence de type **(n-1)d<sup>5</sup> ns<sup>1</sup>**

Le molybdène Mo appartient à la même famille que le chrome et à la 5<sup>ème</sup> période donc la structure de sa couche de valence de type **(n-1)d<sup>5</sup> ns<sup>1</sup>** avec n=5 :



### **Exercice IV. 4.**

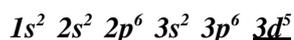
1. Les deux éléments sont le vanadium et l'arsenic.

Le vanadium **V** : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>3</sup>  
d'après la règle de Klechkowski

: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>3</sup>  
4s<sup>2</sup>  
d'après la disposition spatiale

Le numéro atomique est : **Z = 23**

**Remarque** : *En ne respectant pas la règle de Klechkowski, la structure serait la suivante :*



*Cette structure est inexacte.*

*Il faudra donc respecter la règle de Klechkowski pour avoir la structure électronique existante.*

*Cela peut s'expliquer qu'avant remplissage, le niveau de l'orbitale 4s est légèrement inférieur que celui des orbitales atomiques 3d, et qu'après remplissage, ce niveau 4s devient supérieur au niveau 3d.*

Structure électronique de l'arsenic

As :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2} 3d^{10} \underline{4p^3}$  d'après la règle de Klechkowski  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \underline{4s^2} \underline{4p^3}$  d'après la disposition spatiale

Le numéro atomique est  $Z = 33$

2- Structure électronique du fer Fe ( $Z=26$ ) :

[Ar]  $3d^6 4s^2$  ; Le fer appartient à la 4<sup>ème</sup> période  $n=4$

Structure électronique du carbone C ( $Z=6$ )  $1s^2 \underline{2s^2} \underline{2p^2}$

Le carbone appartient à la famille de structure électronique de couche de valence de type  $ns^2 np^2$ .

Donc la structure électronique du germanium est : Ge [Ar]  $3d^{10} \underline{4s^2} \underline{4p^2}$

#### **Exercice IV. 5.**

La troisième couche peut contenir au maximum  $2n^2$  électrons c'est-à-dire 18 électrons.

La troisième période comporte 8 éléments (bloc s et bloc p)

Les deux valeurs de Z, pour lesquelles la 3<sup>ème</sup> couche serait remplie sont :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$   $Z = 30$  (Zinc Zn)

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$   $Z = 29$  (exception) (Cuivre Cu)

#### **Exercice IV. 6.**

Les éléments principaux ayant une couche externe à huit électrons sont les gaz rares :

Ne ( $Z=10$ ) ; Ar ( $Z=18$ ) ; Kr ( $Z=36$ ) ; Xe ( $Z=54$ ) ; Rn ( $Z=86$ )

Les six gaz rares sont inertes.

Ils ne sont pas nocifs pour nous, c'est pourquoi ils ont plusieurs utilisations.

Nous donnons quelques exemples de leurs applications.

**L'hélium :**

- Dans les bonbonnes de plongée des grandes profondeurs
- En cryogénie à cause de sa basse température à l'état liquide.

**L'argon et le néon :**

- Dans les enseignes lumineuses et dans les lasers.

Le **radon** :

- Dans les industries, il sert initier et à influencer des réactions chimiques.
- Dans les appareils servant à prévenir les tremblements de terre.
- En médecine, pour les traitements anti-cancer.

Le **xénon** :

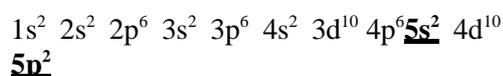
- Dans les industries de fabrication des lampes à haute intensité
- Dans les lasers à ultraviolet.
- En médecine, surtout pour les anesthésies.

Le **krypton** :

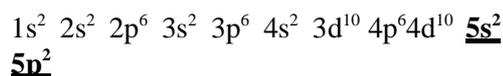
- Dans certaines ampoules électriques incandescentes et fluorescentes
- Dans les lasers et l'holographie.

### **Exercice IV. 7.**

#### **1. Sn :**



D'après la règle de Klechkowski



D'après la disposition spatiale

L'atome de l'étain possède quatre électrons de valence et son numéro atomique est égal à 50.

2. Non, il ne fait pas partie des métaux de transition car la sous-couche 4d est remplie.

### **Exercice IV. 8.**

**Rayon atomique :**

Dans une colonne du tableau périodique, quand le numéro de la période(n) augmente, le rayon atomique croit.

Dans une période, n est constant, Z augmente. L'effet d'écran variant peu, les électrons ont tendance à être plus attiré par le noyau et par conséquent le rayon diminue.

**L'énergie d'ionisation** : c'est l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un atome dans son état fondamental (première ionisation) ou à un ion (deuxième ou troisième ionisation) pour lui arracher un électron.

Elle diminue quand le rayon atomique augmente et elle augmente quand le rayon diminue.

**L'affinité électronique** : c'est l'énergie mise en jeu (libérée dans de nombreux cas) lors de la capture d'un électron par un atome pour former un anion.

**L'électronégativité** : c'est la tendance d'un atome à attirer les électrons de la liaison. Elle varie dans le même sens que l'énergie d'ionisation.

#### **Exercice IV. 9.**

1. Dans une période du tableau périodique, le nombre de couche(n) est constant, Z augmente, l'effet d'écran varie peu, les électrons ont tendance à être plus attiré par le noyau et par conséquent le rayon diminue et l'énergie d'ionisation croît de la gauche vers la droite.

$$I(\text{He}) > I(\text{H}) \quad \text{et} \quad I(\text{F}) > \dots > \dots > I(\text{Li})$$

Dans une même colonne (ou groupe) du tableau périodique, quand le numéro de la période (n) augmente, le rayon atomique croît et l'énergie d'ionisation diminue du haut vers le bas.

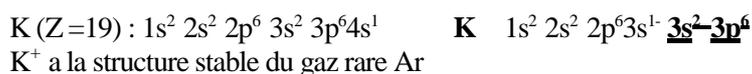
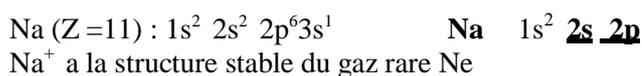
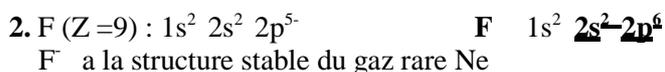
Nous avons donc :

$$I(\text{Li}) > I(\text{Na}) > I(\text{K})$$

2. Le rayon atomique augmente dans un même groupe du haut vers le bas et dans une même période de la droite vers la gauche (voir exercice V.8)

#### **Exercice IV. 10.**

1.  $r_{\text{F}} < r_{\text{Na}} < r_{\text{K}}$  car le numéro de la couche de valence (n) augmente de F à K : n (F) = 2 ; n (Na) = 3 et n (K) = 4.



3.  $r_F < r_{F^-}$  F et  $F^-$  possèdent le même nombre de protons, mais le nombre d'électrons est plus grand sur l'ion  $F^-$

L'attraction noyau- électrons sur  $F^-$  est donc plus forte et par conséquent le rayon  $r_{F^-}$  est plus grand.

$r_{Na} < r_{Na^+}$  Na et  $Na^+$  possèdent le même nombre de protons, mais le nombre d'électrons est plus grand sur l'atome Na.

L'attraction noyau-électrons sur  $Na^+$  est donc plus forte et par conséquent le rayon de l'atome  $Na^+$  est plus petit.

$r_K < r_{K^+}$  K et  $K^+$  possèdent le même nombre de protons, mais le nombre d'électrons est plus grand sur K.

L'attraction noyau- électrons sur  $K^+$  est donc plus forte et par conséquent le rayon  $r_{K^+}$  est plus petit

$r_{Na} < r_{Na^+}$  Na et  $Na^+$  possèdent la même structure électronique, mais le nombre de protons est plus grand sur l'ion  $Na^+$ .

L'attraction noyau-électrons sur  $Na^+$  est donc plus forte et par conséquent le rayon de l'ion  $Na^+$  est le plus petit.

Expérimentalement, nous avons :  $r_{K^+} = r_{F^-}$  . À Cela s'explique par le nombre de protons et le nombre d'électrons sont plus importants dans l'ion  $K^+$ . Par conséquent, l'attraction augmente et le rayon diminue. Il devient alors égal à celui de  $F^-$ .

Par conséquent :  $r_{F^-} < r_{Na^+} < r_{Na}$      $r_{K^+} < r_{Na^+} < r_{Na}$

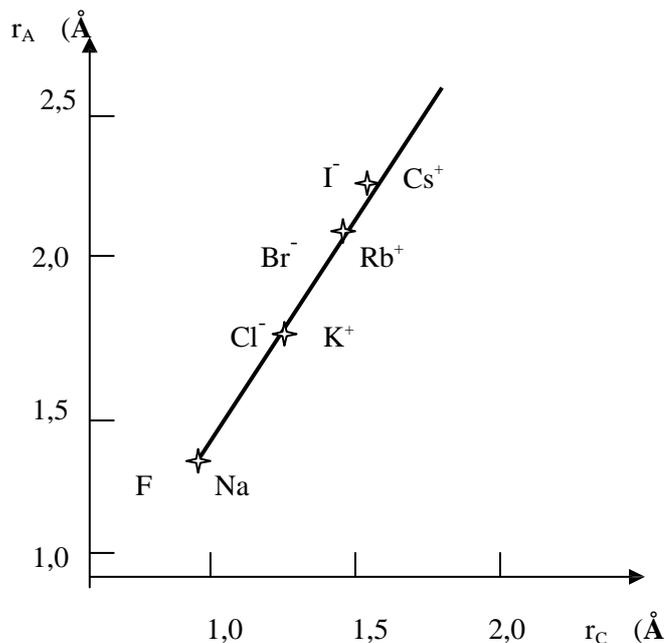


Figure représentant la confrontation des valeurs des rayons ioniques (M. Karapetiantz et S. Drakine Constitution de la matière p.102) ;  $r_A$  est le rayon anionique ;  $r_C$  est le rayon cationique.

#### **Exercice IV. 11.**

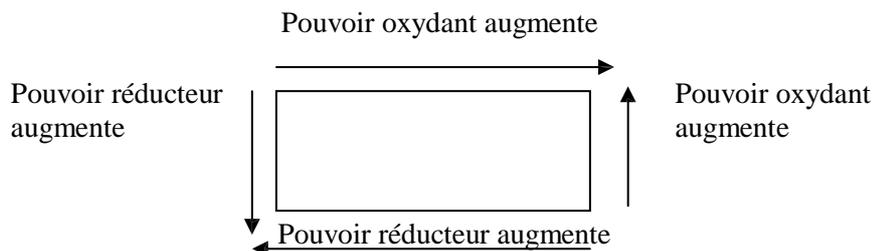
1. Dans la famille des alcalins, le rayon atomique augmente du lithium au césium car il augmente du haut vers le bas dans une colonne du tableau périodique. Par conséquent, l'attraction entre l'électron périphérique et le noyau devient de plus en plus faible et l'énergie d'ionisation diminue du lithium au césium.

Le rayon atomique diminue du sodium au chlore. Ces atomes appartiennent à la même période. Leur numéro de la couche de valence est le même. Cependant, leur nombre de protons augmente entraînant une attraction de plus en plus forte entre l'électron périphérique et le noyau. L'énergie d'ionisation devient de plus en plus importante du sodium au chlore.

2. Un réducteur est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement les électrons.

Du sodium au chlore, les atomes sont de moins en moins réducteurs.

Le césium est le plus réducteur. Il se trouve en bas et à gauche du tableau périodique (représenté par un rectangle).



### **Exercice IV. 12.**

- Dans une même colonne du tableau périodique, le numéro de la couche de valence augmente du haut vers le bas.

Par conséquent, l'attraction entre l'électron périphérique et le noyau devient de plus en plus faible et le rayon atomique augmente du sodium au rubidium.



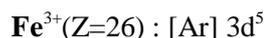
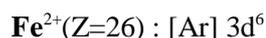
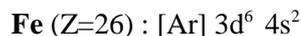
- C (Z=6), N (Z=7), O (Z=8) :

Ces atomes appartiennent à la même période. Le numéro de la couche de valence est toujours le même, mais le numéro atomique (Z) augmente du carbone vers l'oxygène.

La force d'attraction est de plus en plus importante, et par conséquent le rayon diminue du carbone vers l'oxygène.

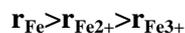


- Les structures électroniques de Fe, Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> sont :



Pour ces trois éléments, le nombre de protons est constant, le nombre d'électrons diminue. Cela entraîne une diminution de l'effet d'écran exercé par les électrons les uns par rapport aux autres.

Par conséquent, l'attraction augmente et le rayon diminue :



- Cl (Z=17), Ar (Z=18), Ca<sup>2+</sup> (Z=20)

Ces trois éléments ont la même structure électronique 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup>. Ils sont isoélectroniques (même nombre d'électrons).

L'attraction devient ainsi plus importante quand le numéro atomique (Z) augmente, donc le rayon diminue :

$$r_{Cl} > r_{Ar} > r_{Ca^{2+}}$$

### **Exercice IV. 13.**

Les ions Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup> ont la structure du Néon : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup>

2p<sup>6</sup>. Ils sont isoélectroniques.

Le nombre d'électrons étant constant, l'attraction devient plus importante quand le numéro atomique (Z) augmente, entraînant une diminution du rayon.

Puisque Z<sub>Al</sub> > Z<sub>Mg</sub> > Z<sub>Na</sub>, nous avons : r<sub>Na<sup>+</sup></sub> > r<sub>Mg<sup>2+</sup></sub> > r<sub>Al<sup>3+</sup></sub>

### **Exercice IV. 14.**

Cu (Z=29) : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup> 4s<sup>1</sup>

Cu<sup>+</sup> (Z=29) : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup>

L'électron de la dernière couche est arraché.

Cu<sup>2+</sup> (Z=29) : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>9</sup>

Le cation Cu<sup>2+</sup> existe. La sous couche 3d, malgré qu'elle soit saturée, perd un électron.

Ceci est caractéristique des éléments de transition, qui sont capables de perdre les électrons de la dernière couche, ainsi que certains électrons de la sous couche d en cours de remplissage.

K (Z=19) : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>1</sup>

Le potassium ne peut perdre qu'un seul électron pour avoir la structure stable du gaz rare le plus proche (l'argon Ar)

### **Rappel des Règles de Slater**

Les valeurs des différentes constantes d'écran d'un électron du groupe j sur un électron du groupe i (j > i) sont ;

Quand i = j :  $\sigma_{ji} = 0,35$

Sauf si i = j = 1s,  $\sigma_{ji} = 0,3$

Quand  $i > j$   $\sum_{j=i}^n a_j = 1$

Sauf si  $i$  est sur  $s$  ou sur  $p$  et  $n = 1$ , alors  $\sum_{j=i}^n a_j = 0,85$

Quand  $i < j$   $\sum_{j=i}^n a_j = 0$

On considère les groupes de Slater suivant la disposition spatiale :

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11  
 1s (2s 2p) (3s 3p) 3d (4s 4p) 4d 4f (5s 5p) 5d 5f (6s 6p)

**Exercice IV. 15.**

Be ( $Z = 4$ ) ;  $1s^2 2s^2$

1<sup>ère</sup> ionisation: Be  $\rightarrow$  Be<sup>+</sup> + e  $I_1 = E_{Be^+} - E_{Be}$

2<sup>ème</sup> ionisation: Be<sup>+</sup>  $\rightarrow$  Be<sup>2+</sup> + e  $I_2 = E_{Be^{2+}} - E_{Be^+}$

3<sup>ème</sup> ionisation : Be<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  Be<sup>3+</sup> + e  $I_3 = E_{Be^{3+}} - E_{Be^{2+}}$

4<sup>ème</sup> ionisation : Be<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Be<sup>4+</sup> + e  $I_4 = E_{Be^{4+}} - E_{Be^{3+}}$

Pour calculer l'énergie d'ionisation des atomes polyélectroniques, il faut d'abord déterminer la charge nucléaire effective et l'énergie d'un électron  $i$  considéré pour chaque groupe de Slater, puis l'énergie totale de chaque atome à l'aide de la relation suivante (méthode d'approximation) :

Expression de l'énergie d'un électron  $i$  :  $E_i = (Z^*/n^2)E_1$

Avec  $E_1 = -13,6 \text{ eV}$

Expression de la charge effective d'un électron :  $Z_i^* = Z - \sum_{j \neq i} a_j$

**Be ( $Z = 4$ ) : ( $1s^2$ ) ( $2s^2$ )**

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

L'énergie totale de l'atome de Be:  $E_{Be} = 2E_{1s} + 2E_{2s}$

$Z_{1s}^* = Z - (1_{1s} 1s) = 4 - 0,3 = 3,7$

$E_{1s} = (-13,6) [(3,7)^2/1^2]$

$Z_{2s}^* = Z - (1_{2s} 2s + 2_{1s} 2s) = 4 - (0,35 + 2 \cdot 0,85) = 1,97$

$E_{2s} = (-13,6) [1,97^2/2^2]$

$E_{Be} = -398,2 \text{ eV}$

**Be<sup>+</sup> ( $Z = 4$ ) ;  $1s^2 2s^1$**

$E_{Be^+} = 2E_{1s} + E_{2s}$

$Z_{1s}^* = Z - (1_{1s} 1s) = 4 - 0,3 = 3,7$

$E_{1s} = (-13,6) [(3,7)^2/1^2]$

$$Z^*_{2s} = Z - (2 \text{ }_{1s} \text{ }_{2s}) = 4 - (2 \cdot 0,85) = 2,3$$

$$E_{2s} = (-13,6)[2,3^2/2^2]$$

$$E_{Be^+} = -390,35 \text{ eV}$$

**Be<sup>2+</sup>(Z = 4) ; 1s<sup>2</sup>**

$$E_{Be^{2+}} = 2E_{1s}$$

$$Z^*_{1s} = Z - ( \text{ }_{1s} \text{ }_{1s} ) = 4 - (0,3) = 3,7$$

$$E_{Be^{2+}} = -372,37 \text{ eV}$$

**Be<sup>3+</sup>(Z = 4) ; 1s<sup>1</sup>**

$$E_{Be^{3+}} = E_{1s}$$

$$Z^*_{1s} = Z = 4 \text{ (Car il n'y plus d'effet d'écran)}$$

$$E_{Be^{3+}} = -217,60 \text{ eV}$$

**(Be<sup>3+</sup> est un hydrogénoïde)**

Les énergies d'ionisation sont :

$$I_1 = 7,85 \text{ eV}$$

$$I_2 = 17,98 \text{ eV}$$

$$I_3 = 154,77 \text{ eV}$$

$$I_4 = 217,60 \text{ eV}$$

Les valeurs des énergies d'ionisation de Be sont comparables avec les valeurs expérimentales.

On constate que l'utilisation des règles de Slater permet de calculer facilement et rapidement une valeur assez rapprochée de l'énergie d'ionisation.

#### **Exercice IV. 16.**

L'expression de la charge effective d'un électron est :  $Z^* = Z - \sum_{i \neq j} \sigma_{ij}$

1. Cu (Z=29) : (1s<sup>2</sup>) (2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>) (3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup>) (3d<sup>10</sup>) (4s<sup>1</sup>)

Aspect spatial

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

$$Z^*_{4s} = Z - (10 \text{ }_{3d} \text{ }_{4s} + 8 \text{ }_{3s,3p} \text{ }_{4s} + 8 \text{ }_{2s,2p} \text{ }_{4s} + 2 \text{ }_{1s} \text{ }_{4s})$$

$$Z^*_{4s} = 29 - [(10 \cdot 0,85) + 10] = 3,7$$

$$Z^*_{3d} = Z - (9 \text{ }_{3d} \text{ }_{3d} + 8 \text{ }_{3s,3p} \text{ }_{3d} + 8 \text{ }_{2s,2p} \text{ }_{3d} + 2 \text{ }_{1s} \text{ }_{3d})$$

$$Z^*_{3d} = 29 - (9 \cdot 0,35 + 8 + 10) = 7,85$$

2. Se (Z = 34). (1s<sup>2</sup>) (2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>) (3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup>) (3d<sup>10</sup>) (4s<sup>2</sup> 4p<sup>4</sup>)

Aspect spatial

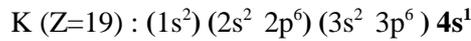
(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

$$Z^*_{4p} = Z - (5 \text{ }_{4s,4p} \text{ }_{4p} + 10 \text{ }_{3d} \text{ }_{4p} + 8 \text{ }_{3s,3p} \text{ }_{4p} + 8 \text{ }_{2s,2p} \text{ }_{4p} + 2 \text{ }_{1s} \text{ }_{4p})$$

$$Z^*_{4p} = 34 - [5 \cdot 0,35 + (18 \cdot 0,85) + 8 + 2] = 6,95$$

### **Exercice IV. 17.**

1. La structure électronique du potassium est :

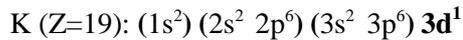


(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

$$Z^*_{4s} = Z - (8 \text{ }_{3s,3p} \text{ }_{4s} + 8 \text{ }_{2s,2p} \text{ }_{4s} + 2 \text{ }_{1s} \text{ }_{4s})$$

$$Z^*_{4s} = Z^*_{4s} = 19 - 8 \cdot 0,85 + 10 = 2,2$$

Si nous ne respectons pas la règle de remplissage de Klechkowski, nous aurons la structure électronique du potassium suivante :



$$Z^*_{3d} = Z - (8 \text{ }_{3s,3p} \text{ }_{3d} + 8 \text{ }_{2s,2p} \text{ }_{3d} + 2 \text{ }_{1s} \text{ }_{3d})$$

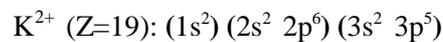
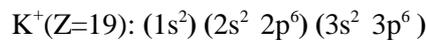
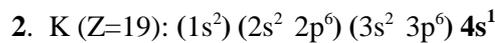
$$Z^*_{3d} = 19 - 18 = 1$$

$$E_n = (Z^*{}^2 / n^2) E_1$$

$$E_{4s} = 2,2^2 / 4^2 (-13,6) = -4,11 \text{ eV}$$

$$E_{3d} = 1^2 / 3^2 (-13,6) = -1,51 \text{ eV}$$

$E_{3d} > E_{4s} \Rightarrow$  les électrons occupent le niveau d'énergie le plus faible c'est-à-dire le niveau 4s.



Première énergie d'ionisation :  $I_1 : \text{K} \rightarrow \text{K}^+ +$

$$1e^- \quad I_1 = E_{\text{K}^+} - E_{\text{K}}$$

$$I_1 = [2E_{1s} + 8E_{2s,2p} + 8E_{3s,3p}] - [2E_{1s} + 8E_{2s,2p} + 8E_{3s,3p} - E_{4s}] = -E_{4s}$$

Remarque : On peut négliger l'énergie interne des couches complètes

$[2E_{1s} + 8E_{2s,2p} + 8E_{3s,3p}]$  lorsqu'on fait la différence de deux énergies ( $E_{\text{K}^+} - E_{\text{K}}$ )

$$I_1 = -E_{4s} = 4,11 \text{ eV}$$

Deuxième énergie d'ionisation :  $I_2 : K^+ \rightarrow K^{2+} + 1e^-$

$$I_2 = E(K^{2+}) - E(K^+)$$

$$I_2 = [2E_{1s} + 8E_{2s,2p} + 7E_{3s,3p}(K^{2+})] - [2E_{1s} + 8E_{2s,2p} + 8E_{3s,3p}(K^+)]$$

$$I_2 = 7E_{3s,3p}(K^{2+}) - 8E_{3s,3p}(K^+)$$

Remarque : On peut négliger l'énergie interne des couches complètes

$[2E_{1s} + 8E_{2s,2p}]$  lorsqu'on fait la différence de deux énergies  $[E(K^{2+}) - E(K^+)]$

$$Z_{3s,3p}^*(K^{2+}) = Z - (6 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1) = 8,1$$

$$Z_{3s,3p}^*(K^{2+}) = 19 - (6,0,35 + 8,0,85 + 2) = 8,1$$

$$E_{3s,3p}(K^{2+}) = -99,144eV$$

$$Z_{3s,3p}^*(K^+) = Z - (7 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1) = 7,71$$

$$Z_{3s,3p}^*(K^+) = 19 - (7,0,35 + 8,0,85 + 2) = 7,71$$

$$E_{3s,3p}(K^+) = -90,761eV \quad I_2 = 32,082eV$$

$I_2 > I_1$  car  $K^+$  possède la structure stable du gaz inerte Ar. Il serait très difficile d'arracher un deuxième électron au potassium.

#### Exercice IV. 18.

$$Zn (Z=30) : (1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (3d^{10}) (4s^2)$$

$$Z_{4s}^* = Z - (1 \cdot 0,35 + 10 \cdot 0,85 + 8 \cdot 0,85 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1) = 4,35$$

$$Z_{4s}^* = 30 - (0,35 + 10,0,85 + 8 \cdot 0,85 + 10) = 4,35$$

$$Z_{3d}^* = Z - (9 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1) = 8,85$$

$$Z_{3d}^* = 30 - (9,0,35 + 18) = 8,85$$

$Z_{4s}^* < Z_{3d}^*$  : Les électrons sur l'orbitale 4s subissent un effet d'écran plus important que les électrons de l'orbitale 3d. La force qui les retient est donc plus faible que celle des électrons de l'orbitale 3d.

Ceci explique qu'en cas d'ionisation, les électrons 4s partent avant les électrons 3d.

### Exercice IV. 19.

**Fe (Z = 26) :**

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^6}$  D'après la règle de Klechkowski

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^6 4s^2}$  D'après la disposition spatiale

Les ions que peut former l'atome de fer **sont** :

**Fe<sup>2+</sup> (Z = 26) :**  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

$3p^6 \underline{3d^6}$

**Fe<sup>3+</sup> (Z = 26) :**  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^5}$

L'orbitale 3d peut contenir au maximum 10 électrons. Elle est plus stable quand elle est remplie complètement ou à moitié remplie

L'ion Fe<sup>3+</sup> est donc le plus stable car dans sa structure, l'orbitale 3d est à moitié remplie : **3d<sup>5</sup>**

### Exercice IV. 20.

**1. Mg (Z = 12) :**  $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2)$  Aspect spatial

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

**2. Calcul de la charge nucléaire effective puis celle de l'énergie d'un électron i considéré de chaque groupe de Slater.**

$$Z_{3s}^* = Z - (1_{3s} + 8_{2s,2p} + 2_{1s})$$

$$Z_{3s}^* = 12 - (0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2) = 2,85$$

$$Z_{2s,2p}^* = Z - (7_{2s,2p} + 2_{1s})$$

$$Z_{2s,2p}^* = 12 - (7 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85) = 7,85$$

$$Z_{1s}^* = Z - 1_{1s}$$

$$Z_{1s}^* = 12 - 0,30 = 11,70$$

$$E_{3s} = -13,6 \cdot (2,85^2 / 9) = -12,27 \text{ eV}$$

$$E_{2s,2p} = -13,6 \cdot (7,85^2 / 4) = -209,51 \text{ eV}$$

$$E_{1s} = -13,6 \cdot (11,70)^2 = -1861,7 \text{ eV}$$

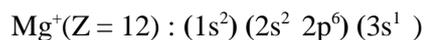
**3. L'énergie totale d'un atome de magnésium Mg et d'un ion Mg<sup>+</sup>.**

M Mg<sup>+</sup> + e

Mg (Z = 12) :  $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2)$

$$E(\text{Mg}) = 2 E_{1s} + 8 E_{2s,2p} + 2$$

$$E_{3s} E(\text{Mg}) = -5422,02 \text{ eV}$$



$$E(\text{Mg}^+) = 2 E_{1s} + 8 E_{2s2p} + 1E_{3s}$$

$$Z_{3s}^*(\text{Mg}^+) = Z - (8_{2s,2p} + 2_{1s}) = 3,2$$

$$Z_{3s}^*(\text{Mg}^+) = 12 - (8,0,85 + 2,1) = 3,2$$

$$E_{3s}(\text{Mg}^+) = -13,6(3,2^2/9) = -15,47 \text{ eV}$$

$$E_{3s}(\text{Mg}^+) \neq E_{3s}(\text{Mg}) \text{ car } Z_{3s}^*(\text{Mg}^+) \neq Z_{3s}^*(\text{Mg})$$

L'électron 3s de Mg subit un effet d'écran de l'électron 3s du même groupe.

L'électron 3s de  $\text{Mg}^+$  ne subit plus d'effet d'écran de l'électron 3s du même groupe, car il reste seul dans cet orbitale.

$$E(\text{Mg}^+) = 2 E_{1s} + 8 E_{2s2p} + E_{3s} = - 5414,95 \text{ eV}$$

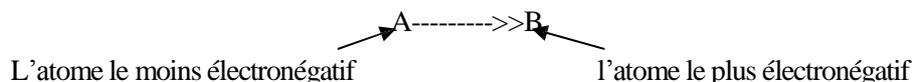
4. L'énergie de première ionisation du magnésium. :

$$E_i = E_{\text{Mg}^+} - E_{\text{Mg}} = 9,07 \text{ eV}$$

### **Exercice IV. 21.**

**Electronégativité :** c'est la tendance d'un atome à attirer vers lui les électrons de la liaison.

Soit la molécule AB



L'échelle de Pauling permet de calculer l'électronégativité ( ) d'un atome en considérant l'électronégativité  $\chi_F$  du fluor égale à 4 (valeur fixée arbitrairement).

Soit la réaction suivante :  $A-A + B-B \rightarrow 2 A-B$

L'enthalpie de dissociation  $H_{AB} = 1/2( H_{AA} + H_{BB}) + \Delta H_{AB}$

$\Delta H_{AB}$  est l'énergie de liaison supplémentaire

$$\Delta H_{AB} (\text{J.mol}^{-1}) = 96,39 \cdot 10^3$$

L'enthalpie de dissociation de la molécule AB est :

$$H_{AB} = 1/2( H_{AA} + H_{BB}) + 96,39 ( \chi_A - \chi_B)^2 (\text{kJ.mol}^{-1})$$

D'où l'expression de la différence d'électronégativité entre A et B :

$$\chi_A - \chi_B = (H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}))^{1/2} / (96,39)^{1/2} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

Pour la molécule HF :  $(\chi_F - \chi_H) = 1,76$

$$\chi_F = 4 \quad \chi_H = 2,24$$

Pour la molécule HCl :  $(\chi_{Cl} - \chi_H) = 1,34$

$$\chi_H = 2,24 \quad \chi_{Cl} = 3,58$$

Pour la molécule HBr :  $(\chi_{Br} - \chi_H) = 1,34$

$$\chi_H = 2,24 \quad \chi_{Br} = 3,36$$

CHAPITRE V

**LIAISON CHIMIQUE**

**Définitions et notions devant être acquises** : Représentations de Lewis- Règle de l'Octet- LCAO- Orbitale moléculaire –Liaison covalente- Liaison polaire- Liaison ionique-Liaison sigma - Liaison Orbitale liante – Orbitale anti liante- Indice (ou ordre) de liaison- Liaison multiple- Energie de liaison- Longueur de liaison- Electrons anti-liants- Electrons non liants – Molécule homonucléaire- Molécule hétéronucléaire- Moment dipolaire – Hybridation – Conjugaison- Règle de Gillespie (VSEPR).

## **V. I. Représentation de Lewis**

### **Exercice V. 1. 1.**

Représenter selon le modèle de Lewis, les éléments du tableau périodique suivants :

H, He, Li, Be, B, C, N, F, Ne.

### **Exercice V. 1. 2.**

1. Donner la notation de Lewis des molécules et ions suivants :

$H_2$  ;  $Cl_2$  ;  $H_2O$  ;  $H_3O^+$  ;  $NH_3$  ;  $NH_4^+$  ;  $CH_4$  ;  $C_2H_6$  ;  $SF_4$  ;  $SF_6$  ;  
 $PCl_3$  ;  $PCl_5$  ;  $NCl_3$

2. Quels sont parmi ces composés ceux qui ne respectent pas la règle de l'Octet ?

3. En se basant sur les structures électroniques des atomes de soufre et de phosphore, expliquer la formation des molécules  $SF_6$  et  $PCl_5$ .

4. Prévoyez les différentes valences possibles du phosphore. Les deux chlorures  $PCl_3$  et  $PCl_5$  existent. Expliquer pourquoi on ne connaît que le composé  $NCl_3$  alors que le composé  $NCl_5$  n'existe pas.

## **V. 2. Liaison chimique : covalente, polaire et ionique**

### **Exercice V. 2. 1.**

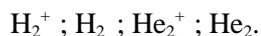
1. Rappeler les principaux résultats obtenus lors de l'étude de la formation de la liaison H-H.

2. Quelles sont les orbitales moléculaires qui peuvent se former lors du recouvrement des orbitales s-s ; s-p et p-p.

3. Représenter l'aspect spatial de ces orbitales moléculaires.

### **Exercice V. 2. 2.**

1. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (O M) et la structure électronique moléculaire des espèces chimiques suivantes :



2. Calculer leur nombre de liaisons.
3. Attribuer à chaque molécule ou ion moléculaire, une longueur de liaison et une énergie de dissociation :  
 $l(\text{Å}) : 0,74 ; 1,06 ; 1,08$        $E_{\text{diss}}(\text{J/mol}) : 251 ; 256 ; 432$
4. Classer ces espèces chimiques par ordre de stabilité.

### **Exercice V. 2. 3.**

1. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule homonucléaire de  $\text{O}_2$ .
2. En déduire la structure électronique des ions moléculaires suivants :  
 $\text{O}_2^- ; \text{O}_2^+ \text{ et } \text{O}_2^{2+}$
3. Comparer le nombre de liaisons et la longueur de liaison de ces ions avec ceux de la molécule  $\text{O}_2$  et attribuer à chaque molécule ou ion moléculaire une des longueurs de liaison suivantes : 1,49 Å ; 1,26 Å ; 1,21 Å et 1,12 Å.
4. Classer ces espèces chimiques par force de liaison croissante.

### **Exercice V. 2. 4.**

La famille du carbone ( $Z=6$ ) comporte dans l'ordre les éléments suivants :



- Donner la configuration électronique :

1. De l'atome de carbone à l'état fondamental.
2. De l'atome de germanium (Ge) à l'état fondamental et de l'ion  $\text{Ge}^{2+}$ .
3. D'un atome X, sachant qu'il appartient à la même période que celle du germanium (Ge) et au groupe VI<sub>B</sub>.
4. Classer par ordre croissant le rayon atomique des éléments suivants : C, Si, Ge, Sn, Pb.
5. Expérimentalement, on constate que la molécule  $\text{C}_2$  est diamagnétique. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de cette molécule en justifiant votre réponse. C ( $Z=6$ ).

### **Exercice V. 2. 5.**

- La famille du bore B (Z=5) comporte dans l'ordre les éléments suivants :

B ; Al ; Ga ; In.

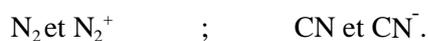
1. Donner la configuration électronique
  - a) De Al, Ga et In à l'état fondamental.
  - b) D'un élément X, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'aluminium et au groupe chimique I<sub>A</sub>.
  - c) D'un élément Y, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'aluminium et au groupe chimique VII<sub>A</sub>.
2. A quelles familles appartiennent les éléments X et Y ?
3. Peut-on prévoir la nature de la liaison dans la molécule XY. Justifier votre réponse.
4. Comment varie l'énergie d'ionisation des éléments de la famille du bore ?
5. Comparer les énergies d'ionisation des éléments Y, Al et X.
6. Donner le diagramme énergétique des orbitales atomiques de la molécule de B<sub>2</sub>. En déduire la configuration électronique de B<sub>2</sub>. Prévoir les propriétés magnétiques de B<sub>2</sub>.

### **Exercice V. 2. 6.**

1. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de N<sub>2</sub> et CN.

2. En déduire les propriétés magnétiques de N<sub>2</sub> et CN.

3. Comparer la stabilité des espèces chimiques suivantes en justifiant vos réponses.



### **Exercice V. 2. 7.**

1. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) des molécules hétéronucléaire de : CO ; CO<sup>+</sup> et CO<sup>-</sup>.

2. En déduire leur configuration électronique et leur indice de liaison.

3. Laquelle, parmi ces espèces, celle qui a la plus courte liaison ?

4. Indiquer leur propriété magnétique.

### **Exercice V. 2. 8.**

1. Classer les éléments suivants par ordre des électronégativités croissantes :

C (Z=6) ; N (Z=7) ; O (Z=8) ; F (Z=9) ; S (Z=16) ; Cl (Z=17) ;

Se (Z=34) ; Br (Z=35) ; I (Z=53).

2. Connaissant l'électronégativité des atomes H (2,2), F(4), Cl(3,1), K( 0,8), prévoir le caractère principal (ionique, polaire, covalent) des liaisons dans les molécules suivantes :

K-F ; H-F ; K-Cl ; H-Cl et H-H.

3. Calculer le pourcentage ionique et le pourcentage covalent des liaisons dans ces molécules.

Dans le tableau suivant, sont données la valeur en Å de leur distance internucléaire (d) et celle en Debye (D) de leur moment dipolaire ( $\mu$ ). On sait que  $1 \text{ e Å} = 4,8\text{D}$

	KF	KCl	HF	HCl	H <sub>2</sub>
d(Å)	2,17	2,67	0,92	1,27	0,95
$\mu_{\text{exp}}$ (D)	9,62	10,10	1,82	1,07	0

4. Donner le diagramme énergétique de la formation HF

### **Exercice V. 2. 9.**

1. On considère les molécules HF, HCl, HBr et HI. Si la liaison entre l'hydrogène et l'halogène était purement ionique, quelle serait en unité Debye, la valeur du moment dipolaire de chacune de ces molécules.

On donne les longueurs de liaisons en angströms (Å) :

H-F	H-Cl	H-Br	H-I
0,92	1,27	1,40	1,61

2. En fait, on trouve expérimentalement les valeurs suivantes des moments dipolaires exprimées en unités Debye.

$$\begin{aligned}\mu_{\text{H-F}} &= 1,82\text{D} & \mu_{\text{H-Cl}} &= 1,07\text{D} \\ \mu_{\text{H-Br}} &= 0,79\text{D} & \mu_{\text{H-I}} &= 0,38\text{D}\end{aligned}$$

Ces valeurs étant différentes de celles trouvées précédemment, on est amené à supposer que la liaison est partiellement ionique. Ce qui se traduit par l'écriture  $H^+ X^-$ .

Calculer les valeurs de  $\mu$  pour les quatre molécules considérées.

Quelle remarque peut-on faire concernant la série des halogénures d'hydrogène proposés ?

### **Exercice V. 2. 10.**

Dans la molécule d'eau, l'angle  $H\hat{O}H$  a pour valeur expérimentale  $105^\circ$ .

1. Calculer le moment dipolaire de cette molécule, en considérant qu'il est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des deux liaisons O-H.
2. Calculer le pourcentage ionique de la liaison O-H dans  $H_2O$ .

On donne  $\mu_{O-H} = 1,51D$  et  $l_{O-H} = 0,96 \text{ \AA}$ .

### ***V. 3. Hybridation***

#### **Exercice V. 3. 1.**

1. Pourquoi est-on amené à définir les états d'hybridation ?
2. Représenter les niveaux d'énergie des électrons de la dernière couche de l'atome de carbone dans : l'état fondamental, l'état excité et les différents états hybridés.
3. Donner la configuration spatiale des trois états hybridés (s,p) dans un repère cartésien (l'atome de carbone occupe le centre).

#### **Exercice V. 3. 2.**

1. On considère les molécules suivantes :  $BF_3$  ;  $CO_2$  ;  $CH_4$  ;  $C_2H_4$  et  $C_2H_2$ . Préciser les états d'hybridation des atomes de carbone et de bore.
2. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaire de  $CH_4$  ;  $C_2H_4$  et  $C_2H_2$ .

### **Exercice V. 3. 3.**

Donner la structure électronique du béryllium Be ( $Z=4$ ) dans son état fondamental et dans son premier état excité.

1. Représenter l'aspect spatial des orbitales atomiques de couche de valence.
2. On connaît la structure de la molécule de  $\text{BeH}_2$  : les deux liaisons Be-H ont la même énergie. Comment justifier cette observation ?
3. Quel est le type des liaisons formées ?
4. Quelle est la géométrie de la molécule ?

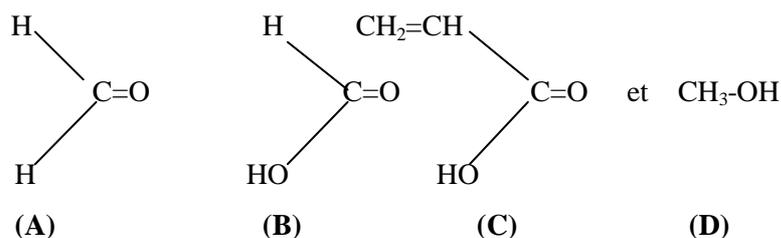
### **Exercice V. 3. 4.**

L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  a une structure tétraédrique avec des angles de liaisons de  $109^\circ 28'$  environ.

1. Quel est l'état d'hybridation de l'azote dans ce cation ?
2. Construire le diagramme énergétique de  $\text{NH}_4^+$  sachant que les énergies moyennes 1s de l'hydrogène, 2s et 2p de l'azote sont respectivement -13,6eV, -25,5eV et -13,1eV.
3. Donner la disposition spatiale des liaisons dans  $\text{NH}_4^+$  (schéma de recouvrement des orbitales).

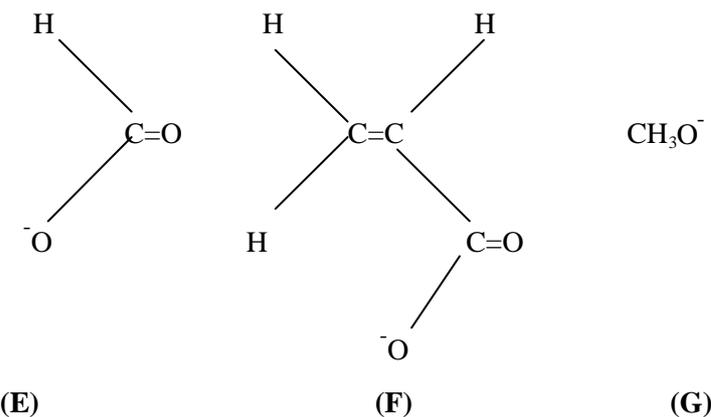
### **Exercice V. 3. 5.**

1. Comparer les structures électroniques de l'oxygène et de l'azote à celle du carbone excité, et envisager toutes les possibilités de remplissage des orbitales atomiques hybridées (représentation énergétique et spatiales).
2. Après avoir donné la structure électronique du bore, expliquer en considérant les trois atomes N, O et B hybridés en  $sp^3$ , les diagrammes énergétiques de formation des orbitales moléculaires des molécules :  $(\text{NH}_3 + \text{H}^+)$  ;  $(\text{NH}_3 + \text{H}^-)$  ;  $(\text{BH}_3 + \text{H}^+)$  ;  $(\text{BH}_3 + \text{H}^-)$  ;  $(\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+)$  et  $(\text{H}_2\text{O} + \text{H}^-)$ .
3. En supposant l'oxygène toujours hybridé en  $sp^2$  dans les composés organiques, faire apparaître les liaisons et les paires libres  $sp^2$  ou p dans les molécules suivantes :



- Que peut-on conclure quant à la nature des paires libres en fonction du type de liaison (C, O) ?

- Expliquer ensuite la différence de stabilité des ions suivants.



- Etant donné qu'à une stabilité plus grande correspond une basicité plus faible, déduire l'ordre de basicité croissant pour ces molécules.

### **Exercice V. 3. 6.**

La molécule de butadiène  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$  est plane.

1. Préciser les états d'hybridation des atomes de carbone.
2. Proposer deux formes géométriques du butadiène en respectant les valeurs des angles entre les liaisons.

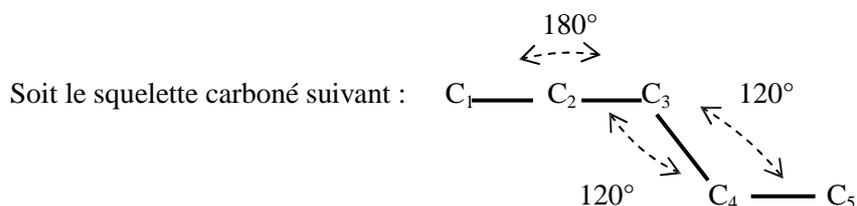
### **Exercice V. 3. 7.**

On considère la molécule organique suivante :  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH} = \text{CH}-\text{CN}$

1. Donner la forme développée de cette molécule en précisant les valeurs des angles de liaisons.

2. Préciser les états d'hybridation des atomes de carbone.
3. Préciser les atomes qui se trouvent dans le même plan.

**Exercice V. 3. 8.**



Sachant que les atomes  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sont alignés, que les cinq atomes sont dans le même plan et que les angles  $\hat{C}_2 C_3 C_4$  et  $\hat{C}_3 C_4 C_5$  sont égaux avec une valeur de  $120^\circ$ .

1. Donner la formule développée des deux hydrocarbures pouvant présenter cette géométrie en précisant le nombre et la position des atomes d'hydrogène.
2. Donner le type d'hybridation de chaque atome dans chacune des deux structures.

**Exercice V. 3. 9.**

Les molécules  $CCl_4$ ,  $BCl_3$  et  $BeH_2$  ne sont pas polaires. Que peut-on déduire qu'en à leur forme géométrique.

Quel est l'état d'hybridation des atomes C, B et Be dans ces trois composés ?

**Exercice V. 3. 10.**

Les structures des molécules suivantes sont :

$CS_2$  molécule linéaire

$H_2CO$  ou  $Cl_2CO$  et  $B(OH)_3$  molécules planes

$CH_3-CCl_3$  et  $CH_3-CH_2-CH_3$  molécules tétraédriques

Que peut-on dire de l'état d'hybridation de chaque atome ?

**Exercice V. 3. 11.**

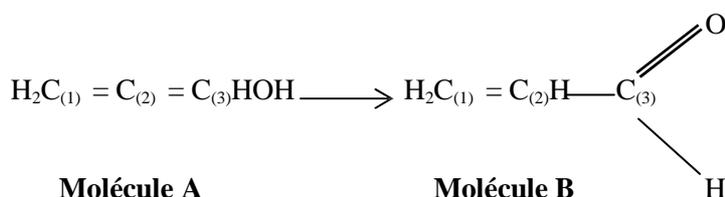
On considère les molécules :  $C_2H_2$  ;  $N_2H_2$  ;  $H_2O_2$

Donner l'état d'hybridation des atomes C, N, O dans ces trois molécules ainsi que le nombre, la nature des liaisons et le nombre de doublets libres dans chacune d'elles.

#### V. 4. Conjugaison

##### Exercice V. 4. 1.

Soit la réaction d'isomérisation suivante :

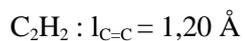
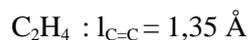
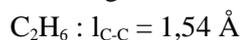


1. Préciser pour chaque molécule les états d'hybridation des atomes de carbone.
2. Donner la géométrie de ces molécules en indiquant les angles de liaisons.  
Préciser pour la molécule A, les atomes qui se trouvent dans le même plan.
3. Sachant que l'énergie théorique de formation de la molécule B calculée à partir des énergies de liaison est de  $-94,87\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  alors que la valeur expérimentale de  $-122,05\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
Expliquer pourquoi ces énergies ne sont pas identiques.  
En déduire l'énergie de conjugaison.

##### Exercice V. 4. 2.

1. Donner une représentation spatiale simple des orbitales moléculaires (OM) dans le cas du butadiène, du benzène et de l'allène, en mettant en valeur les liaisons et les orbitales p de départ.  
Faire apparaître la conjugaison des orbitales.
2. Définir l'énergie de conjugaison. Expliquer la valeur de la longueur de liaison C-C dans le benzène.

On donne les longueurs de liaison C-C : dans les molécules suivantes



### **Exercice V. 4. 3.**

Sachant que le moment dipolaire résultant de la molécule  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$  est nul. Préciser sa forme géométrique.

### **Exercice V. 4. 4.**

1. Ecrire la structure électronique de l'azote et du fluor.

En déduire le nombre de liaisons que peuvent établir ces atomes.

2. La difluorodiazine est une molécule plane. Les deux atomes de fluor sont liés chacun à un atome d'azote.

a) Représenter le recouvrement spatial des orbitales dans  $\text{N}_2\text{F}_2$ .

b) Quel est l'angle des liaisons  $\hat{F}\hat{N}\hat{N}$  ?

c) Si la molécule est apolaire ( $\mu = 0$ ), comment placez-vous les fluors dans la molécule  $\text{N}_2\text{F}_2$  ?

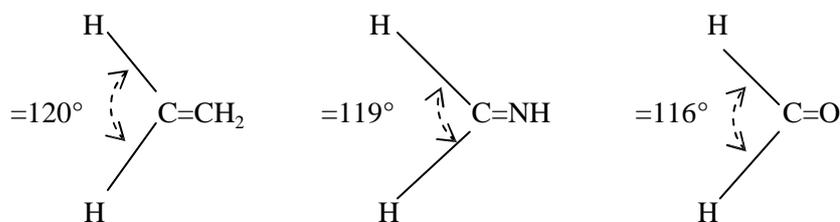
## ***V. 5. Théorie de Gillespie : Modèle VSEPR***

### **Exercice V. 5. 1.**

Définir brièvement la théorie de Gillespie et à l'aide de cette théorie, préciser la géométrie des molécules suivantes :  $\text{MgF}_2$  ;  $\text{AlCl}_3$  ;  $\text{CH}_4$  ;  $\text{PCl}_5$  ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{AsCl}_3$  ;  $\text{CO}_2$ .

### **Exercice V. 5. 2.**

On donne les trois molécules suivantes :



1. Préciser pour chaque molécule, l'état d'hybridation des atomes C, N et O.

2. L'angle n'a pas la même valeur pour les trois molécules, pourquoi ?

### **Exercice V. 5. 3.**

Prévoir la géométrie des molécules  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_2$  sachant que:

$$\mu_{\text{CO}_2} = 0 \text{ et } \mu_{\text{SO}_2} \neq 0.$$

### **Exercice V. 5. 4.**

A l'aide de la théorie de Gillespie, préciser la géométrie des molécules suivantes :  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{H}_2\text{S}$  ;  $\text{H}_2\text{Se}$  et  $\text{H}_2\text{Te}$ .

Expliquer comment varient les angles de liaisons  $\widehat{H\hat{X}H}$  dans ces molécules.

### **Exercice V. 5. 5.**

On donne les angles suivants :

Dans la molécule  $\text{NH}_3$ , l'angle  $\widehat{H\hat{N}H}$  est égal à  $107^\circ$ .

Dans la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ , l'angle  $\widehat{H\hat{O}H}$  est égal à  $105^\circ$ .

Expliquer cette différence entre ces deux valeurs.

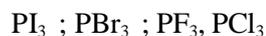
### **Exercice V. 5. 6.**

A l'aide de la théorie de Gillespie, préciser la géométrie des molécules suivantes :  $\text{BCl}_3$  et  $\text{BF}_3$ .

Expliquer comment varient les angles de liaisons  $\widehat{X\hat{B}X}$  dans ces molécules.

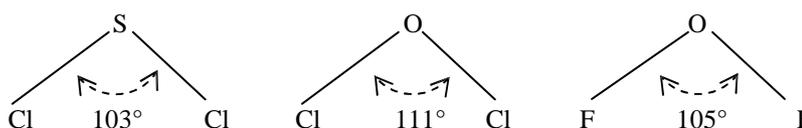
### **Exercice V. 5. 7.**

Classer suivant l'angle de la liaisons  $\widehat{X\hat{P}X}$  les molécules suivantes :



### **Exercice V. 5. 8.**

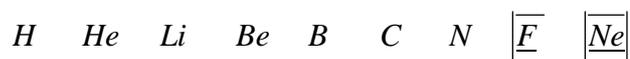
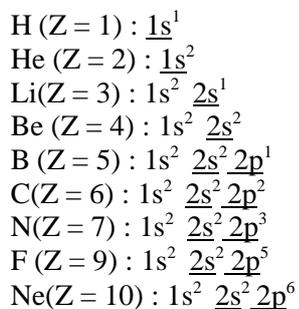
Comment peut-on expliquer la différence des angles de liaison dans les molécules suivantes ?



## *Liaison chimique*

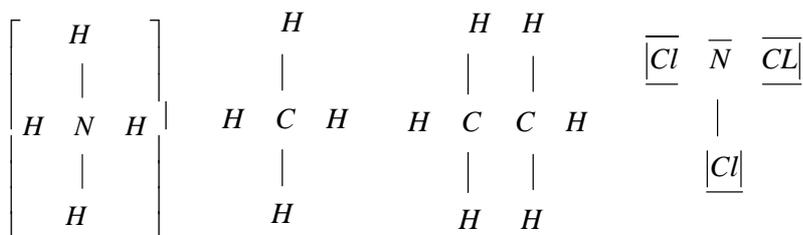
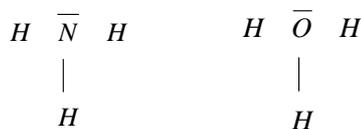
### V. 1. Représentation de Lewis

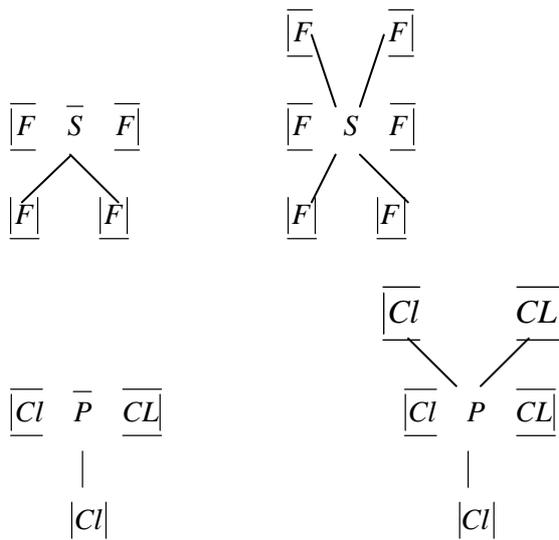
#### Exercice V. 1. 1.



#### Exercice V. 1. 2.

1. Notation de Lewis des molécules et ions suivants :





**2. Règle de l'Octet :** Les atomes caractérisés par  $Z > 4$  tendent à posséder 8 électrons sur leur couche périphérique afin d'acquies un état stable.

### Limite du modèle de l'octet

La règle de l'octet ne s'applique strictement qu'aux atomes C, N, O et F de la 2<sup>e</sup> période du tableau périodique.

Ces atomes ne peuvent posséder que huit électrons au maximum sur leur couche périphérique (couche de valence).

Par contre, un atome peut posséder

- soit moins de huit électrons autour de lui : c'est le cas du bore

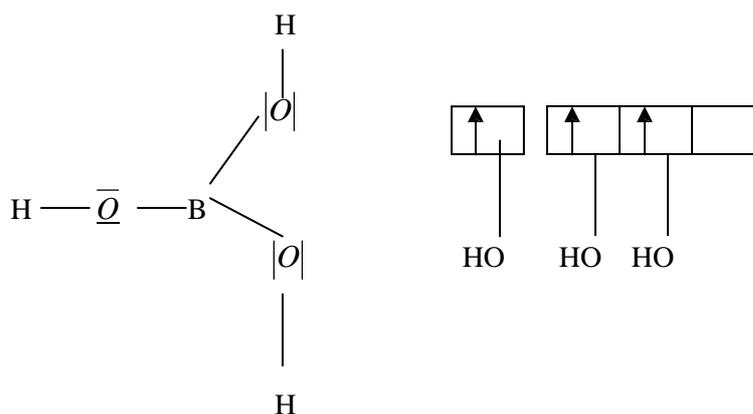
Exemple :  $H_3BO_3$

- soit plus que huit électrons sur sa couche M (troisième période) : c'est le cas du phosphore.

Exemple :  $PCl_5$

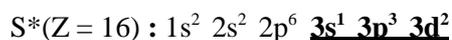
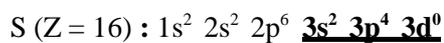
B :  $1s^2 \mathbf{2s^2-2p^1}$

B\*(état excité) :  $1s^2 \mathbf{2s^1-2p^2}$

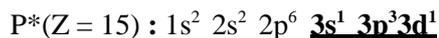
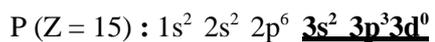


Les composés qui ne respectent pas la règle de l'Octet sont : **SF<sub>4</sub>** ; **SF<sub>6</sub>** ; **PCl<sub>5</sub>**

### 3. Formation des molécules **SF<sub>6</sub>** et **PCl<sub>5</sub>**.



6 électrons célibataires



5 électrons célibataires

Le soufre et le phosphore sont des atomes de la 3<sup>e</sup> période. Ils peuvent donc loger plus de 8 électrons en utilisant les orbitales atomiques 3d.

4. Dans l'azote et le phosphore, les électrons externes sont au nombre de 5 dont 3 électrons célibataires ; d'où l'existence de NCl<sub>3</sub> et de PCl<sub>3</sub>.

La formation de PCl<sub>5</sub> fait intervenir 5 électrons célibataires qui se répartissent dans les sous couches 3s, 3p et 3d. Par contre, dans la couche externe de l'azote (n = 2 ; couche L) la sous couche d n'existe pas.

## V. 2. Liaison chimique : covalente, polaire et ionique

### Exercice V. 2. 1.

1. Les principaux résultats obtenus lors de l'étude de la formation de la liaison H-H.

Aspect mathématique : La méthode C.L.O.A

Cette méthode consiste à considérer que la fonction d'onde moléculaire est une Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (C.L.O.A).

L'atome  $H_A$  possède une orbitale atomique (OA)  $1s_A$  qui correspond à la fonction d'onde  $a$

L'atome  $H_B$  possède une orbitale atomique (OA)  $1s_B$  qui correspond à la fonction d'onde  $b$

La molécule  $H_A - H_B$  possède une orbitale moléculaire (OM)  $\psi_{AB}$

Avec  $\psi_{AB} = a \psi_A + b \psi_B$

En réalité seul le carré de la fonction d'onde possède un sens physique (probabilité de présence).

$$\psi_{AB}^2 = (a \psi_A + b \psi_B)^2 = a^2 \psi_A^2 + 2ab \psi_A \psi_B + b^2 \psi_B^2$$

La probabilité de trouver l'électron autour du noyau est égale à :

$a^2 \psi_A^2$  : si l'électron est proche de l'atome  $H_A$

$b^2 \psi_B^2$  : si l'électron est proche de l'atome  $H_B$

$2ab \psi_A \psi_B$  : si l'électron est situé entre de l'atome  $H_A$  et l'atome  $H_B$  assurant la liaison.

Pour des raisons de symétrie, les atomes  $H_A$  et  $H_B$  jouent le même rôle et il n'y a pas de raison pour que l'électron soit plus près de  $H_A$  que de  $H_B$  ou inversement.

La probabilité de trouver l'électron près de  $H_A$  est donc égale à la probabilité de le trouver près de  $H_B$ .

Nous avons donc :  $a^2 \psi_A^2 = b^2 \psi_B^2$

De plus dans ce cas les orbitales  $\psi_A$  et  $\psi_B$  sont identiques (type 1s).

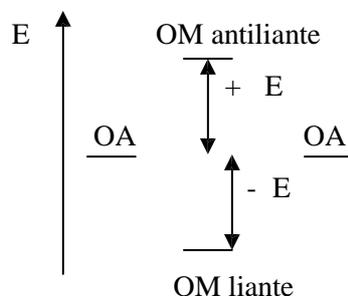
D'où  $a^2 = b^2$  et  $b = \pm a$

$\psi_{AB} = a \psi_A + a \psi_B = a (\psi_A + \psi_B)$  Orbitale moléculaire (OM) liante

$$\psi_{AB} = a \psi_A - a \psi_B = a (\psi_A - \psi_B) \quad \text{Orbitale moléculaire (OM) antiliante}$$

Ainsi le recouvrement de deux Orbitales Atomiques (OA) donne naissance à deux Orbitales Moléculaires (OM):

- **Une orbitale liante** d'énergie plus basse que celle des deux Orbitales Atomiques (OA).
- Recouvrement de deux lobes "semblables". Dans ce type d'orbitale moléculaire (OM), les électrons ont une forte probabilité d'occupation de l'espace situé entre les noyaux, ce qui conditionne une liaison efficace.
- **Une orbitale antiliante** d'énergie plus haute que celle des deux Orbitales Atomiques (OA).
- Recouvrement de deux lobes de signes opposés. Cette orbitale moléculaire (OM) possède un plan nodal où la probabilité de rencontrer des électrons est nulle. Dans ce type d'orbitale moléculaire (OM), les électrons ont plus de chance de se trouver en dehors de l'espace internucléaire.



Représentation schématique de l'interaction de 2 OA pour engendrer 2 OM

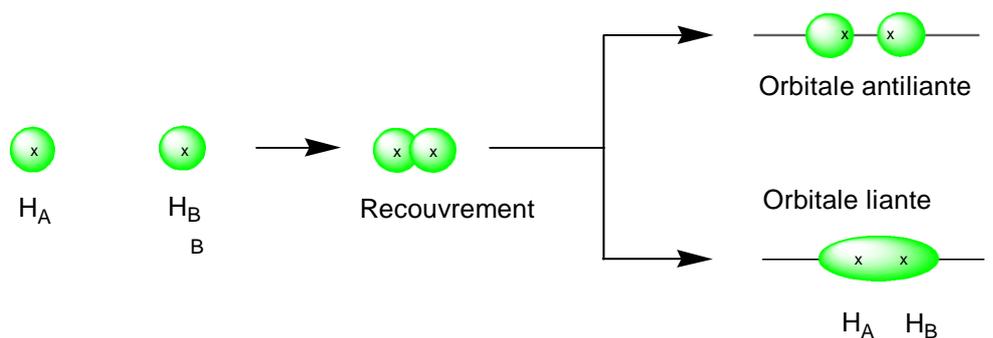
2. Les orbitales moléculaires qui peuvent se former lors du recouvrement des orbitales s-s ; s-p et p-p sont :

Recouvrement axial : Si le recouvrement s'effectue de telle sorte que les deux orbitales atomiques mettent en commun leur axe de symétrie (ou un de leurs axes de symétrie), qui devient celui de l'orbitale moléculaire, il s'agit d'une liaison sigma .

Les recouvrements des orbitales atomiques s-s et s-p permettent la formation des liaisons sigma .

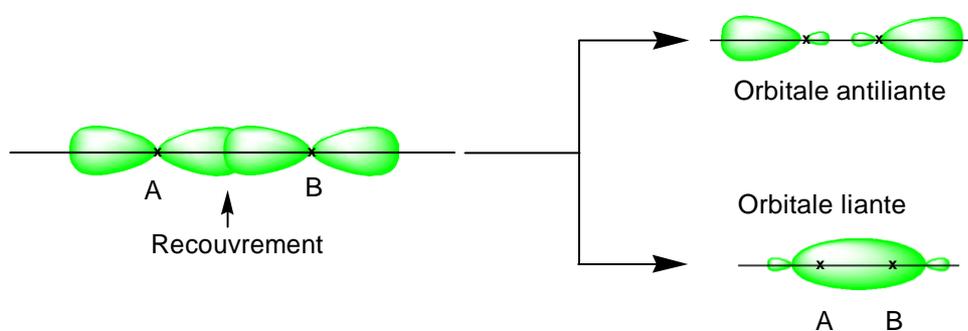
Il y a aussi le recouvrement axial entre deux OA de type p.

### Recouvrement axial entre s et s



Combinaisons liante et antiliante de deux OA s

### Recouvrement axial entre p et p



Combinaisons liante et antiliante de deux OA  $p_z$  et  $p_z$

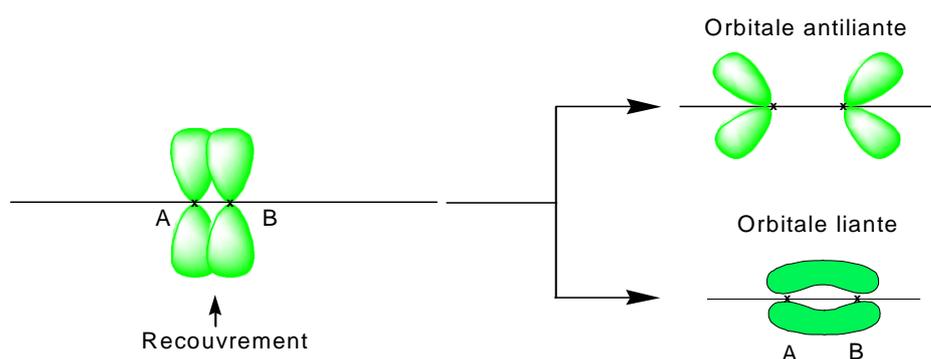
Recouvrement latéral : ce recouvrement ne peut s'effectuer que entre deux orbitales p où les orbitales atomiques sont orientées perpendiculairement à l'axe internucléaire.

Il s'agit d'une liaison

Toutes les liaisons simples sont du type  $\sigma$ , alors que les liaisons doubles ont une de type  $\sigma$  et une de type  $\pi$ .

Les liaisons triples ont une de type  $\sigma$  et deux de type  $\pi$ .

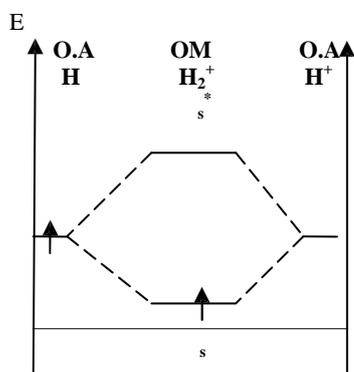
### Recouvrement latéral entre p et p



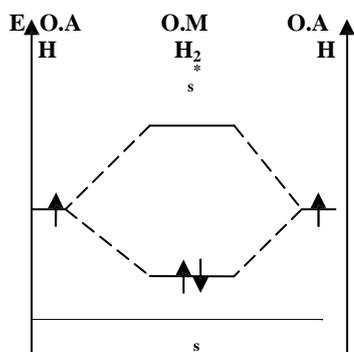
Liaison entre des orbitales atomiques ( $2p_x + 2p_x$ ) ou ( $2p_y + 2p_y$ ).

### Exercice V. 2. 2.

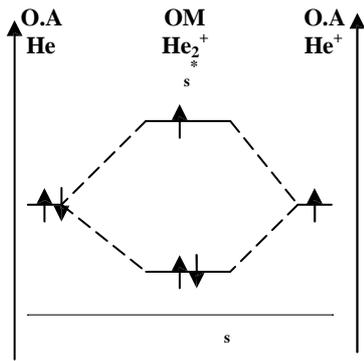
1. Diagramme énergétique et structure électronique moléculaire des espèces chimiques suivantes :  $H_2^+$  ;  $H_2$  ;  $He_2^+$  ;  $He_2$ .



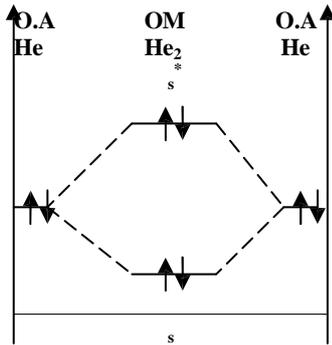
L'indice (ou nombre) de liaison de  $H_2^+$  est :  $i = 1/2(n - n^*) = 1/2(1 - 0) = 1/2$



L'indice de liaison de  $H_2$  est  $i = 1/2(2 - 0) = 1$

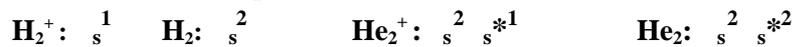


L'indice de liaison de  $\text{He}_2^+$  est  $i = 1/2(2-1) = 1/2$



L'indice de liaison de  $\text{He}_2$  est  $i = 1/2(2-2) = 0$

Les structures électroniques des molécules et des ions suivants sont :



2. Quand l'indice de liaison ( $i$ ) augmente, la longueur de liaison ( $l$ ) diminue, l'énergie de dissociation ( $E_{\text{diss}}$ ) augmente et la stabilité augmente dans le sens :  $\text{H}_2 > \text{H}_2^+ > \text{He}_2^+$ .

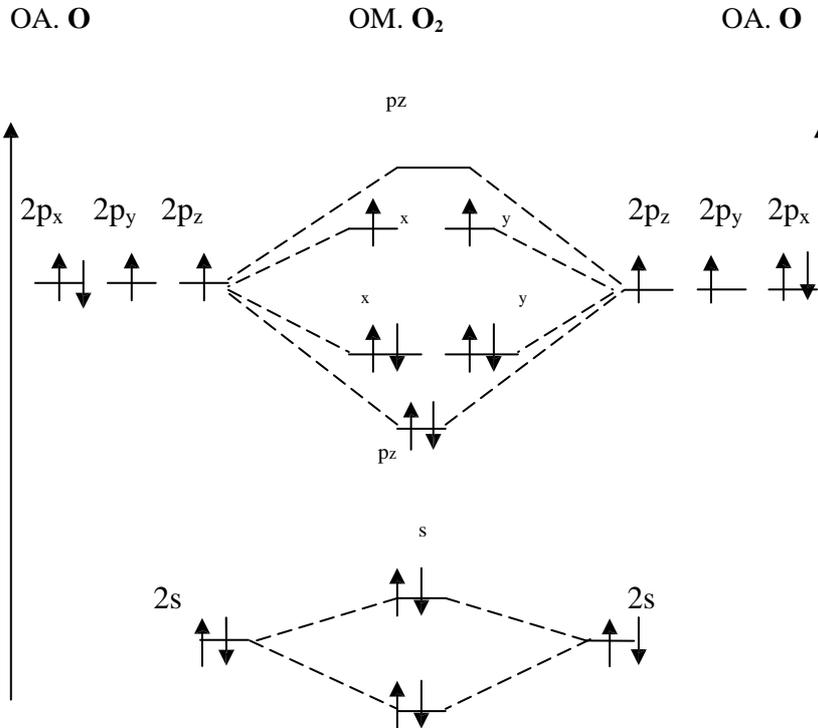
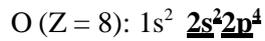
Remarque : Dans la molécule  $\text{He}_2^+$ , la liaison est affaiblie par la présence d'un électron sur l'orbitale moléculaire antiliante  $s^*$ ; d'où sa longueur de liaison légèrement supérieure à celle de  $\text{H}_2^+$ .

	$\text{H}_2$	$\text{H}_2^+$	$\text{He}_2^+$
$i$	1	1/2	1/2
$l$ (Å)	0,74	1,06	1,08
$E_{\text{diss}}$ (kJ/mol)	432	256	251

La molécule  $\text{He}_2$  n'existe pas car son indice de liaison est nul.

**Exercice V. 2. 3.**

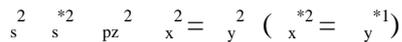
1. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule homonucléaire de O<sub>2</sub> :



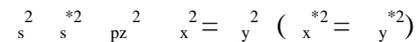
La structure électronique de O<sub>2</sub> est :  $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 (\pi_x^2 = \pi_y^2) (\pi_x^{*1} = \pi_y^{*1})$   
 L'indice de liaison est :  $i(O_2) = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$

2. Structure électronique des ions moléculaires suivants : O<sub>2</sub><sup>-</sup> ; O<sub>2</sub><sup>+</sup> et O<sub>2</sub><sup>2-</sup>

- La structure électronique de O<sub>2</sub><sup>-</sup> est :



- La structure électronique de O<sub>2</sub><sup>2-</sup> est :



- La structure électronique de O<sub>2</sub><sup>+</sup> est :



3. Comparaison du nombre de liaisons et de la longueur de liaison de ces ions avec  $O_2$

$$i(O_2) = \frac{1}{2}(8-4) = 2$$

$$i(O_2^-) = \frac{1}{2}(8-5) = 1,5$$

$$i(O_2^+) = \frac{1}{2}(8-3) = 2,5$$

$$i(O_2^{2-}) = \frac{1}{2}(8-6) = 1$$

Lorsque l'indice de liaison augmente, la longueur de liaison diminue :

$$i(O_2^+) > i(O_2) > i(O_2^-) > i(O_2^{2-})$$

$$l(O_2^+) < l(O_2) < l(O_2^-) < l(O_2^{2-})$$

D'où les longueurs de liaison suivantes :

$$l(O_2^+) = 1,12 \text{ \AA}$$

$$l(O_2) = 1,21 \text{ \AA}$$

$$l(O_2^-) = 1,26 \text{ \AA}$$

$$l(O_2^{2-}) = 1,49 \text{ \AA}$$

4. Quand la longueur de la liaison augmente, l'interaction s'affaiblit, la force de la liaison devient moins intense et l'énergie de dissociation  $H_d$  diminue :

$$H_d(O_2^+) > H_d(O_2) > H_d(O_2^-) > H_d(O_2^{2-}).$$

#### **Exercice V. 2. 4.**

La famille du carbone ( $Z = 6$ ) comporte dans l'ordre les éléments suivants : C, Si, Ge, Sn, Pb.

1. La configuration électronique de l'atome de carbone à l'état fondamental est :  $1s^2 2s^2 2p^2$ .
2. Le germanium est de la même famille que le carbone. La structure de sa couche de valence est donc :  $ns^2 np^2$ .

Pour le carbone, le numéro de la période est  $n = 2$ , pour le silicium  $n = 3$  et donc pour le germanium  $n = 4$ .

Ceci nous permet de conclure que la configuration électronique de l'atome de germanium (Ge) à l'état fondamental est :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 \mathbf{4s^2} 3d^{10} \mathbf{4p^2}$$
 d'après la règle de Klechkowski.

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \mathbf{4s^2 4p^2}$$
 d'après la disposition

spatiale. La configuration électronique de l'ion  $Ge^{2+}$  est donc :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \mathbf{4s^2}.$$

3. L'atome X appartient à la même période que celle du germanium (Ge) et au groupe VI<sub>B</sub>.

Il appartient donc à la période n = 4 et possède six électrons de valence.

La structure de sa couche de valence doit être : 4s<sup>2</sup> 3d<sup>4</sup>. Or cette structure est instable.

La structure la plus stable est donc 4s<sup>1</sup> 3d<sup>5</sup> (la sous couche 3d est semi remplie).

La configuration électronique de l'atome X à l'état fondamental est finalement 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>4s<sup>1</sup>3d<sup>5</sup>.

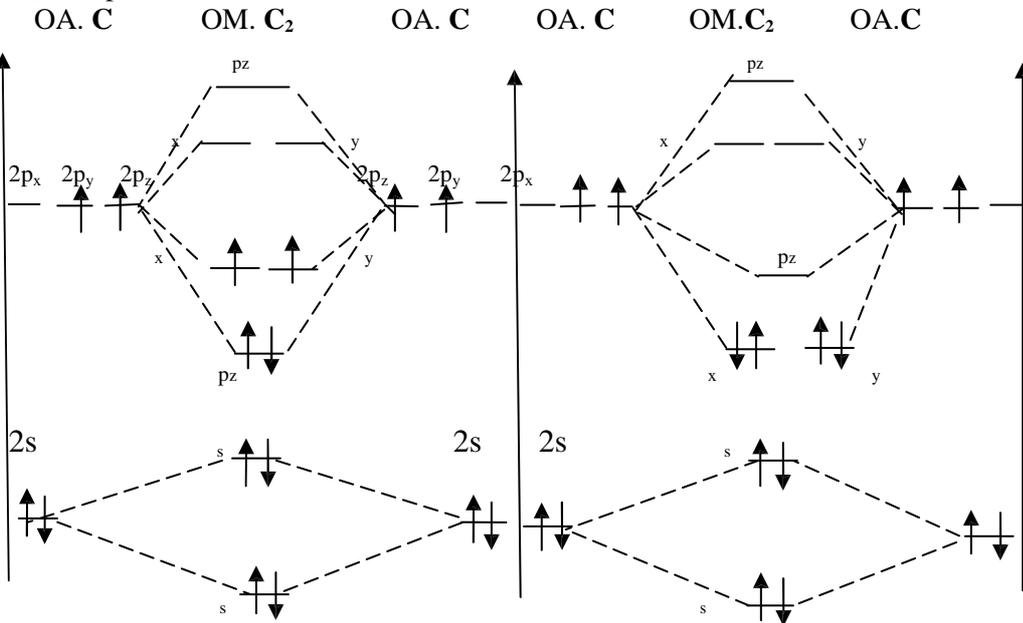
4. Dans une colonne (ou groupe chimique) du tableau périodique, le nombre de couches augmente du haut vers le bas.

Par conséquent, le rayon atomique augmente du haut vers le bas.

Le rayon des atomes augmente ainsi dans l'ordre : C, Si, Ge, Sn, Pb.

5. C (Z = 6) : 1s<sup>2</sup> ~~2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>~~

Deux diagrammes énergétiques des orbitales moléculaires de la molécule C<sub>2</sub> sont possibles :



**Sans interaction**  
entre les orbitales atomiques s et p

**Avec interaction**  
entre les orbitales atomiques s et p  
Inversion des OM<sub>x</sub> et y avec l'OM<sub>pz</sub>

La présence d'électrons célibataires sur les OM de  $C_2$  rend cette molécule paramagnétique. Par contre, quand les électrons sont appariés, la molécule  $C_2$  possède un caractère diamagnétique.

La molécule  $C_2$  étant diamagnétique, nous avons une interaction entre les orbitales atomiques s et p.

La structure électronique de  $C_2$  est donc :  $s^2 s^{*2} (x^2 y^2)$

**Remarque** : pour les molécules homonucléaires formées d'atomes ayant leur numéro atomique inférieur ou égal à sept ( $Z \leq 7$ ), il y a des interactions entre les orbitales atomiques s et p qui impliquent une inversion des orbitales moléculaires  $x$  et  $y$  avec l'orbitale moléculaire  $p_z$ .

### **Exercice V. 2. 5.**

- La famille du bore comporte dans l'ordre les éléments suivants :

B ; Al ; Ga ; In.

1. a) La structure électronique du bore (B :  $Z=5$ ) est :  $1s^2 2s^2 2p^1$ . La famille du bore possède une couche de valence de structure de type  $ns^2 np^1$

Pour le bore, le numéro de la période est  $n = 2$ . Pour l'aluminium, ce numéro est égal à 3. Pour le gallium, il est égal à 4. Pour l'indium, il est égal à 5.

Les structures électroniques sont donc :

Al :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$  ou [Ne]  $3s^2 3p^1$   
 Ga :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$  ou [Ar]  $3d^{10} 4s^2 4p^1$   
 In :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$  ou [Kr]  $4d^{10} 5s^2 5p^1$

b) L'atome X appartient à la même période que celle de l'aluminium ( $n = 3$ ) et au groupe chimique  $I_A$ . (1 seul électron de valence).

La structure de sa couche de valence est donc :  $3s^1$ .

La structure électronique de l'atome X est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

C'est l'atome de sodium Na.

c) L'atome Y appartient à la même période que celle de l'aluminium

( $n = 3$ ) et au groupe chimique  $VII_A$ . (7 électrons de valence).

La structure de sa couche de valence est donc :  $3s^2 3p^5$ .

La structure électronique de l'atome Y est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

C'est l'atome du chlore (Cl).

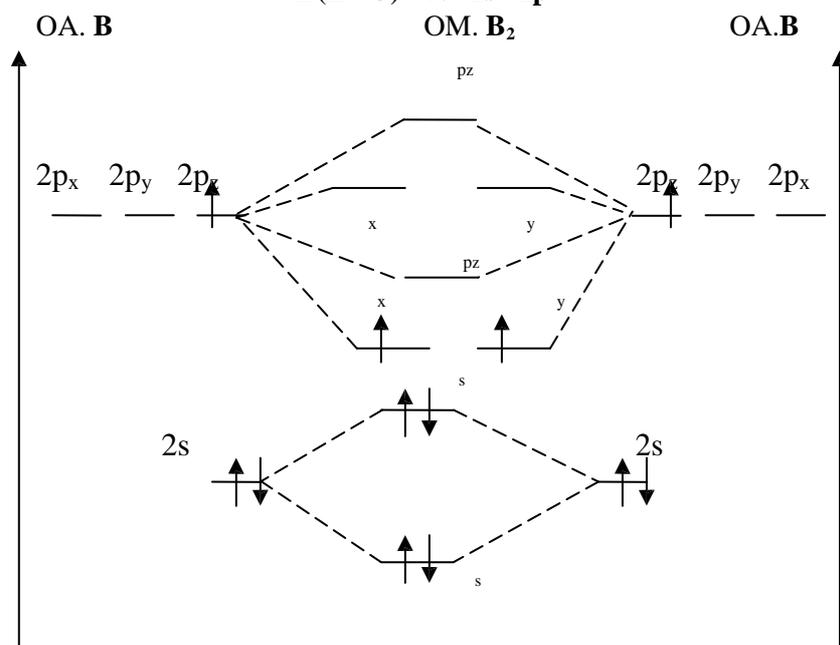
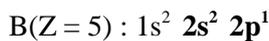
- L'atome X appartient à la famille des alcalins et l'atome Y appartient à la famille des halogènes.
- La nature de la liaison dans la molécule XY (NaCl) sera une liaison ionique car la différence d'électronégativité est grande.
- L'énergie d'ionisation des éléments de la famille du bore diminue du bore à l'indium car le rayon augmente du bore à l'indium.
- Les atomes X, Al et Y appartiennent à la même période ( $n=3$ ).

Le nombre de couche étant constant, la force d'attraction entre le noyau et les électrons augmente puisque le numéro atomique augmente de X vers Y.

Par conséquent, le rayon atomique diminue de X vers Y et l'énergie d'ionisation augmente de X vers Y.

$$r_X > r_{Al} > r_Y \quad I_X < I_{Al} < I_Y$$

- Pour la molécule homonucléaire  $B_2$  ( $B : Z=5 < 7$ ), il y a des interactions entre les orbitales atomiques s et p qui impliquent une inversion des orbitales moléculaires  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$  avec l'orbitale moléculaire  $\sigma_{pz}$ .

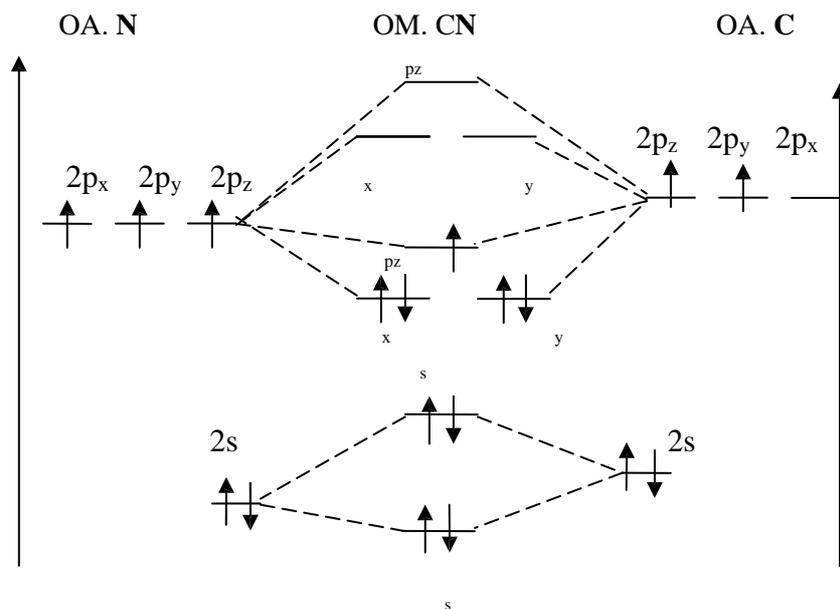






L'atome d'azote N est plus électronégatif que l'atome de carbone. Les valeurs des énergies des orbitales atomiques de l'azote sont donc plus faibles que celles du carbone.

Le diagramme énergétique, dans ce cas, est asymétrique.



La structure électronique de la molécule CN est :  $s^2 s^{*2} (x^2 = y^2) p_z^1$

## 2. Les propriétés magnétiques de N<sub>2</sub> et CN.

La présence d'électron célibataire sur les orbitales moléculaires de CN rend cette molécule paramagnétique.

Par contre dans la molécule N<sub>2</sub>, nous trouvons que les électrons sont appariés ; ce qui confère à N<sub>2</sub> un caractère diamagnétique.

### 3. Comparaison de la stabilité des espèces chimiques :

$N_2$  et  $N_2^+$  ;  $CN$  et  $CN^-$

$$i(N_2) = \frac{1}{2}(8-2) = 3 \qquad i(N_2^+) = \frac{1}{2}(7-2) = 2,5$$

$$i(CN) = \frac{1}{2}(7-2) = 2,5 \qquad i(CN^-) = \frac{1}{2}(8-2) = 3$$

Lorsque l'indice de liaison diminue, la longueur de liaison augmente, l'interaction s'affaiblit, la force de la liaison devient moins intense et l'énergie de dissociation  $H_d$  diminue :

$$i(N_2^+) < i(N_2) \qquad H_d(N_2^+) < H_d(N_2)$$

$N_2^+$  est moins stable que  $N_2$

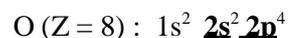
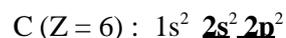
$$i(CN) < i(CN^-) \qquad H_d(CN) < H_d(CN^-)$$

$CN$  est moins stable que  $CN^-$

#### Exercice V. 2. 7.

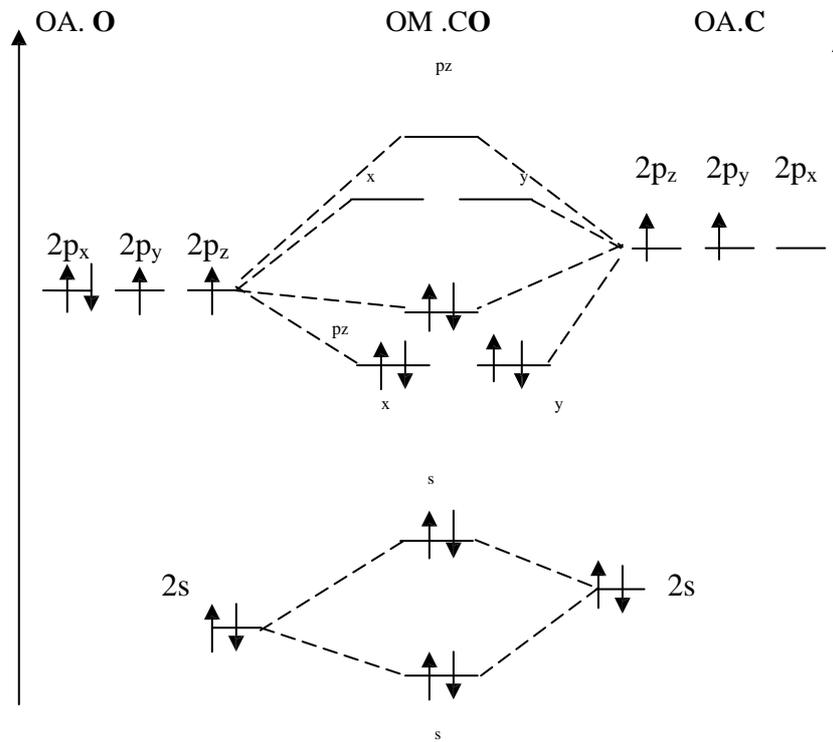
##### 1. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de CO :

Pour les molécules hétéronucléaires formées à partir d'atomes de la deuxième période du tableau périodique, il y a des interactions entre les orbitales atomiques  $s$  et  $p$  qui impliquent une inversion des orbitales moléculaires  $x$  et  $y$  avec l'orbitale moléculaire  $p_z$ .



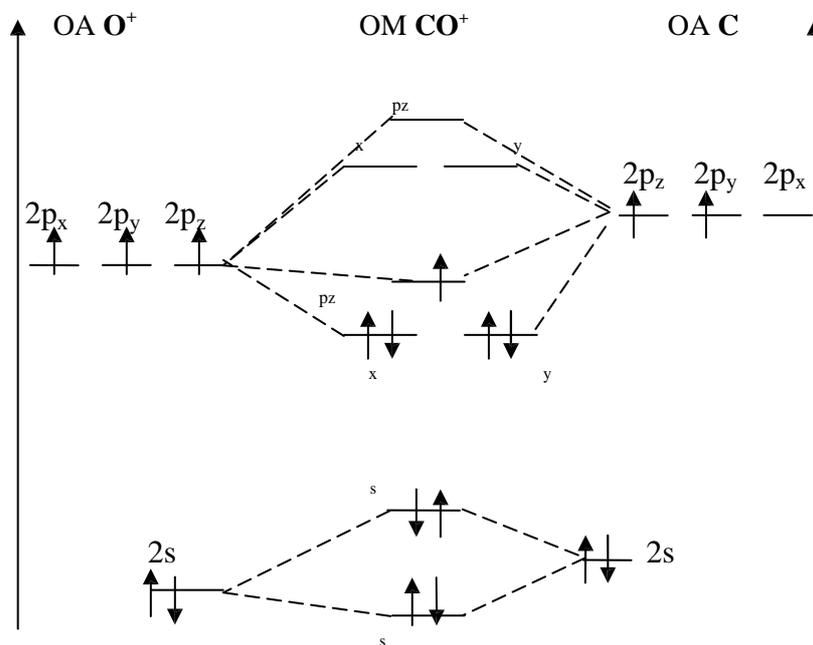
L'atome d'oxygène  $O$  est plus électronégatif que l'atome du carbone. Les énergies des OA de l'oxygène sont donc plus faibles que celles du carbone. Le diagramme énergétique, dans ce cas, est asymétrique.

Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de CO



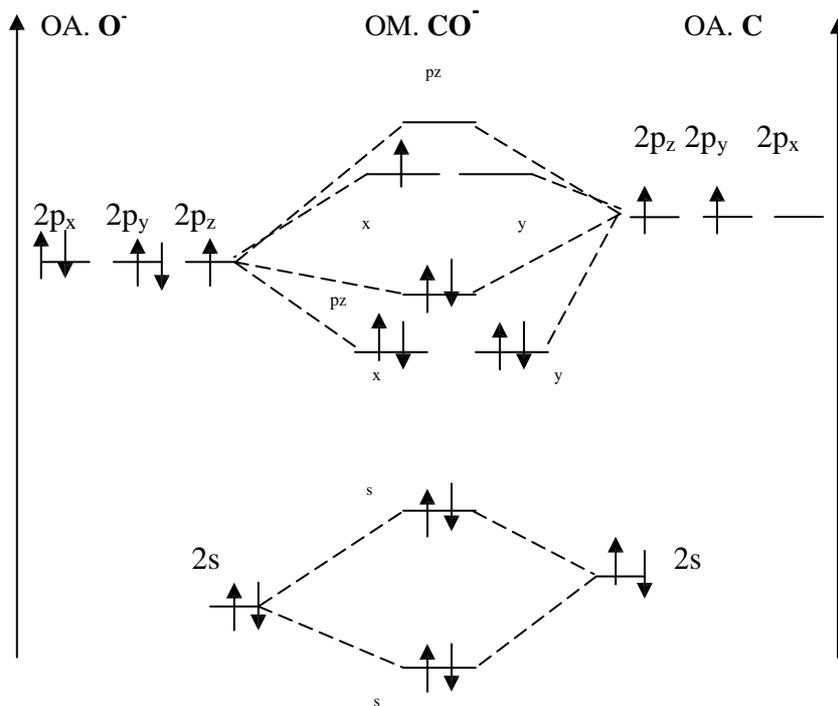
La structure électronique de la molécule CO est :  $1\sigma^2 2\sigma^2 (2\pi_x^2 = 2\pi_y^2) 3\pi^2$   
 L'indice de liaison est :  $i(\text{CO}) = \frac{1}{2}(8-2) = 3$

Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de CO<sup>+</sup>

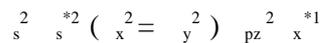


La structure électronique de la molécule CO<sup>+</sup> est :  $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} (\pi_x^2 = \pi_y^2) \sigma_{2p_z}^1$   
 L'indice de liaison est :  $i(\text{CO}^+) = \frac{1}{2}(7-2) = 2,5$

Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de  $\text{CO}^-$



La structure électronique de la molécule  $\text{CO}^-$  est :



L'indice de liaison est :  $i(\text{CO}) = \frac{1}{2}(8-3) = 2,5$

4. Les indices de liaisons sont :  $i(\text{CO}) = \frac{1}{2}(8-2) = 3$

$$i(\text{CO}^-) = \frac{1}{2}(8-3) = 2,5$$

$$i(\text{CO}^+) = \frac{1}{2}(7-2) = 2,5$$

5. La présence d'un électron célibataire sur les orbitales moléculaires de  $\text{CO}^-$  et  $\text{CO}^+$  rend ces molécules paramagnétiques.

Par contre dans la molécule  $\text{CO}$ , les électrons sont appariés ; ce qui confère à  $\text{CO}$  un caractère diamagnétique.

**Exercice V. 2. 8.**

1. Classement par ordre d'électronégativité (croissante :

L'électronégativité est la tendance de l'atome considéré d'attirer vers lui les électrons de liaison.

Dans le tableau périodique, l'électronégativité croît du bas vers le haut dans une colonne et de gauche vers la droite dans une période (dans le sens de diminution du rayon atomique).

F, Cl, Br ; I Ces éléments appartiennent à la même colonne  $F > Cl > Br > I$

O ; S ; Se Ces éléments appartiennent à la même colonne  $O > S > Se$

C ; N ; O, F Ces éléments appartiennent à la même période  $F > O > N > C$

2. Caractère principal (ionique, polaire, covalent) des liaisons dans :

H-F ; K-Cl ; H-Cl et H-H.

La différence d'électronégativité entre l'élément le plus électronégatif F(4,0) et le moins électronégative Cs (0,8) étant égal à 3,2, nous pouvons admettre que la liaison CsF est purement ionique.

Ainsi lorsque est de l'ordre de 1,6(correspondant à  $3,2/2$ ), la liaison entre deux atomes est à 50 % ionique.

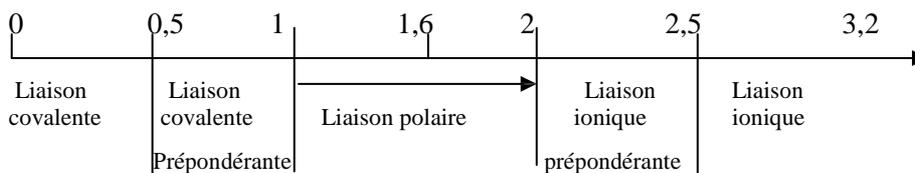
Si  $\gg 1,6$  - le caractère ionique prédomine (Vers  $\geq 2$ )

Si  $\ll 1,6$  - le caractère covalent prédomine. (Vers  $\leq 1$ )

Si  $1 \leq \leq 2$  - la liaison est polaire (les atomes portent des charges partielles  $\pm$  )

Si  $< 0,5$  - la liaison est covalente.

Si  $> 2,5$  - la liaison est ionique (on suppose que chaque atome porte une charge égale à 1électron)



Pour KF,  $\Delta \chi = 3,2$  - le caractère est ionique. ( $K^+$ ,  $F^-$ )

Pour KCl,  $\Delta \chi = 2,3$  - le caractère est ionique prépondérant mais moins marqué

Pour HF,  $\Delta \chi = 1,8$  - la liaison est polaire. Les atomes portent des charges partielles :  $H^+ - F^-$ .

Pour HCl  $\Delta \chi = 0,9$  - la liaison est polaire mais moins marquée.

Pour HH,  $\Delta \chi = 0$  - la liaison est covalente pure.

3. Si la liaison est polaire, deux charges  $+$  et  $-$  sont placées sur les atomes de la molécule (HF) à une distance  $d$  avec un moment dipolaire égal à :

$$\mu = q \cdot d = .e \cdot d \text{ (en électron. \AA)}$$

Avec 1 electron.  $\text{\AA} = 4,8 \text{ Debye}$ , nous avons :  $\mu = .e \cdot d \cdot 4,8$  (en Debye)

Avec nous supposons que la liaison est purement ionique.

Le moment dipolaire théorique est :  $\mu_{\text{théorique}} = e \cdot d \cdot 4,8$  (en Debye)

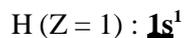
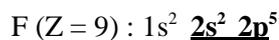
En réalité, la liaison est partiellement ionique.

C'est pourquoi nous avons compris entre 0 et 1

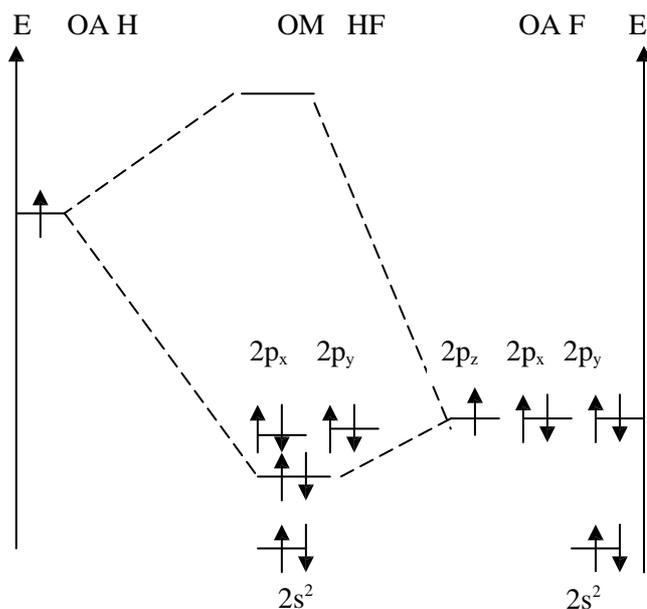
Le pourcentage ionique =  $(\mu_{\text{expérimental}} / \mu_{\text{théorique}}) \cdot 100\%$

	<b>KF</b>	<b>KCl</b>	<b>HF</b>	<b>HCl</b>	<b>H<sub>2</sub></b>
$d$ (Å)	2,17	2,67	0,92	1,28	0,952
$\mu_{\text{expérimental}}$ (D)	9,62	10,10	1,82	1,04	0
$\mu_{\text{théorique}}$ (D)	10,46	2,82	4,42	6,1	4,57
	0,924	0,788	0,412	0,176	0
ionique	92,4	78,8	41,2	17,6	0
covalent	7,6	21,2	58,8	82,4	100

#### 4. Diagramme énergétique de la formation HF



L'atome F est plus électronégatif que l'atome H. Les énergies des OA du fluor sont donc plus faibles que celle de l'hydrogène.



**Exercice V. 2. 9.**

1. Dans le cas d'une liaison purement ionique, le moment dipolaire est donné par la relation :

$$\mu = \text{e.d. (en e. \AA)} = \text{e.d.}4,8 \text{ (en Debye)}$$

$$\mu_{\text{th}} = \text{e.d.}4,8 \text{ (en Debye)} \quad \text{avec } \epsilon = 1$$

	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
d(\AA)	0,92	1,27	1,40	1,61
$\mu_{\text{exp}}(\text{D})$	4,41	6,16	6,79	7,81

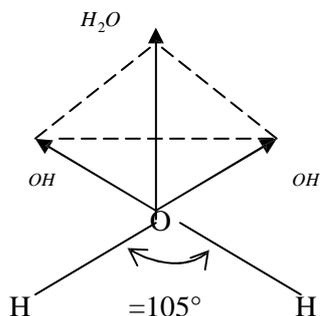
$$= (\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{th}})$$

$$\text{HF} = 0,408 \quad \text{HCl} = 0,173 \quad \text{HBr} = 0,116 \quad \text{HI} = 0,048$$

Ces molécules sont polaires. Les valeurs de  $\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{th}}$  montrent que le caractère ionique de la liaison décroît de HF à HI.

### Exercice V. 2. 10.

#### 1. Moment dipolaire de la molécule H<sub>2</sub>O :



L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène, la liaison O-H est polarisée.

Il existe donc un moment dipolaire  $\mu_{OH}$  ayant pour direction chaque liaison O-H, le sens étant par convention dirigé des charges positives vers les charges négatives.

En faisant la somme des deux vecteurs  $\mu_{OH}$ , on obtient le moment dipolaire  $\mu_{H_2O}$  de la molécule qui est dirigé suivant la bissectrice de l'angle HÔH.

$$\mu_{H_2O} = 2 \mu_{OH} \cdot \cos(\theta/2) = 2 \cdot 1,51 \cos(105/2) = 1,84 \text{ Debye}$$

#### 2. Pourcentage ionique de la liaison O-H dans H<sub>2</sub>O.

Le pourcentage ionique =  $(\mu_{\text{expérimental}}/\mu_{\text{théorique}}) \cdot 100\%$

Le moment dipolaire théorique :  $\mu = q \cdot d$  .e.d. 4,8 (en Debye) avec  $q = 1$

$$\mu_{O-H} = 1,51 \text{ D et } d_{O-H} = 0,96 \text{ \AA}$$

$$\text{ionique} = [1,51 / (1 \cdot 0,96 \cdot 4,8)] \cdot 100 = 32,8$$

La liaison est de 33 % ionique.

### V. 3. Hybridation

#### Exercice V. 3. 1.

##### 1. Définition de la théorie d'hybridation :

L'hybridation permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules.

- L'hybridation  $sp^3$  permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules telles que  $CH_4$  ou  $NH_4^+$  dont l'angle de liaison HCH ou HNH est égal à  $109^\circ 28'$ .

Ce qui distribue les atomes d'hydrogène au sommet d'un tétraèdre régulier. Le carbone ou l'azote occupe le centre.

Dans ce cas, l'orbitale  $s$  forme avec les trois orbitales  $p$  de la même couche, quatre orbitales hybridées  $sp^3$ .

- L'hybridation  $sp^2$  permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules telles que  $C_2H_4$ .

Cette molécule est plane où chaque atome de carbone n'est lié qu'à trois atomes (un atome de carbone et deux hydrogènes).

Les angles entre les liaisons sont identiques ( $120^\circ$ ).

Ceci s'explique par le fait que l'orbitale  $s$  forme avec les deux orbitales  $p$  de la même couche, trois orbitales hybridées  $sp^2$  coplanaires.

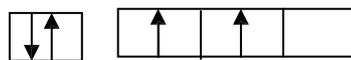
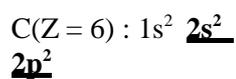
Il reste une orbitale  $p$  non hybridée pour chaque atome de carbone.

Ces orbitales  $p$  pures qui sont perpendiculaires au plan de la molécule vont ainsi assurer la double liaison entre les carbones

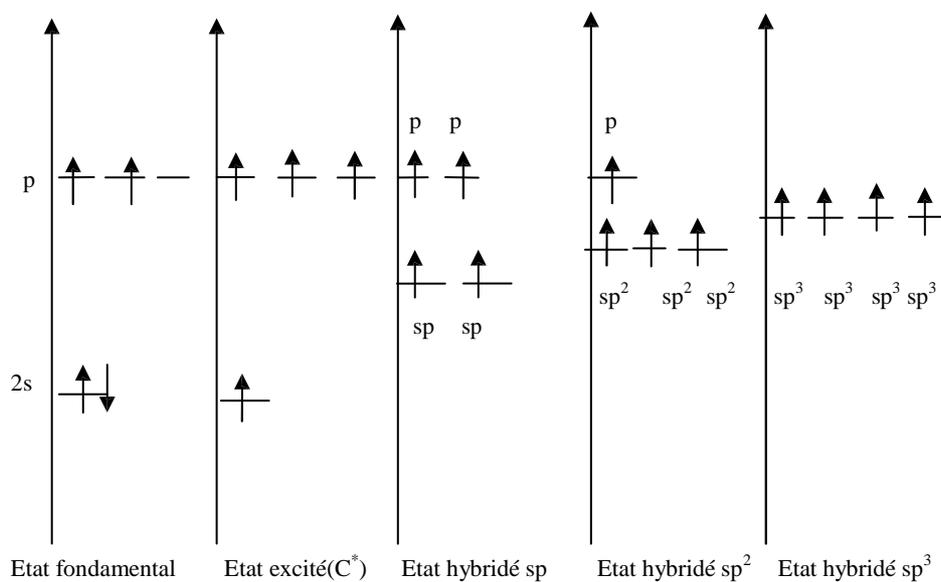
- L'hybridation  $sp$  permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules comme l'acétylène  $C_2H_2$  : molécule linéaire avec deux carbones triplement liés. Dans ce cas, l'orbitale  $s$  forme avec une orbitale  $p$  de la même couche, deux orbitales hybridées  $sp$ .

Il reste deux orbitales  $p$  non hybridées pour chaque atome de carbone, qui assurent deux liaisons entre les carbones.

2. Niveaux d'énergie des électrons de la dernière couche de l'atome de carbone dans : l'état fondamental, l'état excité et les différents états hybridés.

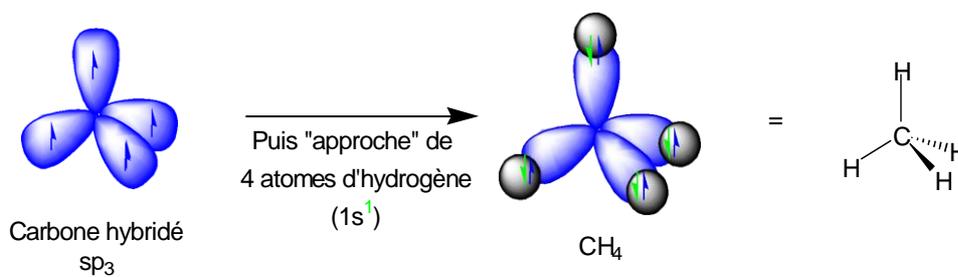


Représentation schématique de la couche de valence

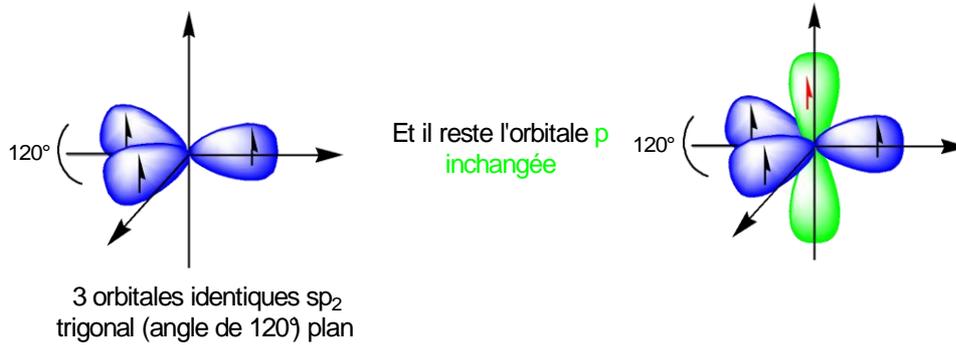


3. Configuration spatiale des trois états hybridés (s, p) dans un repère cartésien (l'atome de carbone occupe le centre).

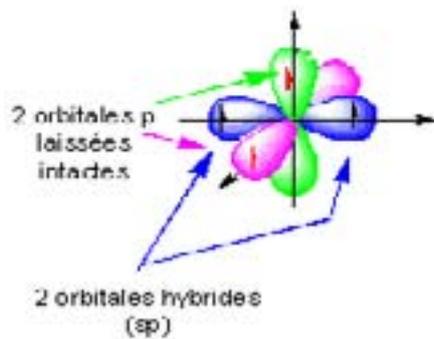
### Hybridation $sp^3$



### Hybridation $sp^2$



### Hybridation $sp$

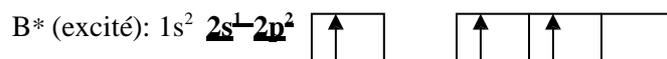


### Exercice V. 3. 2.

1. Etat d'hybridation des atomes de carbone et de bore.

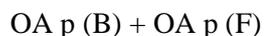
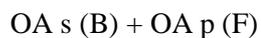
Le recouvrement des orbitales atomiques hybridées ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ) forme des liaisons sigma (recouvrement axial).

Le recouvrement des orbitales atomiques **p** forme des liaisons (recouvrement latéral).



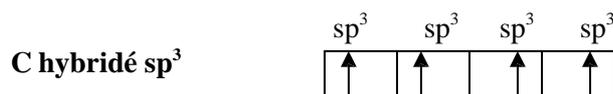
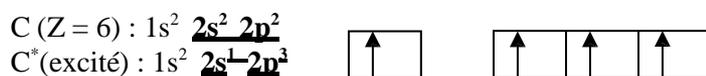
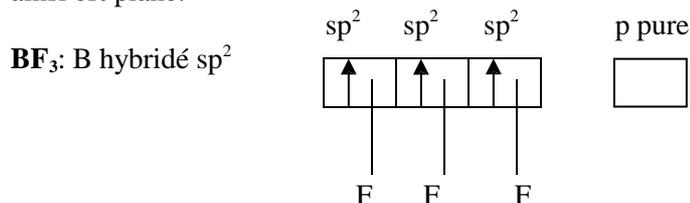
Trois électrons de valence ( $2s^1 2p^2$ ) assurent trois liaisons simples mais de natures différentes.

Si les liaisons sont formées à partir de recouvrement des orbitales atomiques pures (s et p), l'angle entre les liaisons serait alors de  $90^\circ$  :

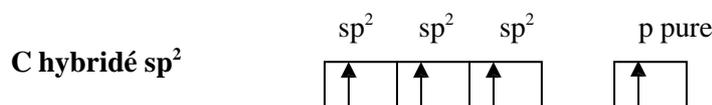


Pour assurer trois liaisons identiques, les orbitales atomiques de B (s et p) se combinent entre elles pour former trois orbitales hybridées  $sp^2$  (identiques).

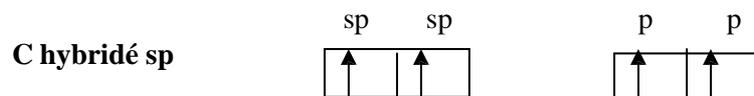
Les angles entre les liaisons deviennent égaux ( $120^\circ$ ). La molécule formée ainsi est plane.



L'orbitale s forme avec les trois orbitales p, quatre orbitales hybridées  $sp^3$  qui vont assurer quatre liaisons



L'orbitale s forme avec les deux orbitales p, trois orbitales hybridées  $sp^2$  qui vont assurer trois liaisons, l'orbitale p «pure» forme une liaison.



L'orbitale **s** forme avec l'orbitale **p**, deux orbitales hybridées **sp** qui vont assurer deux liaisons . Les deux orbitales **p** «pures» forment deux liaisons .

Dans la molécule **CO<sub>2</sub>**, le carbone est hybridé **sp** ;

Dans la molécule ; **CH<sub>4</sub>** ;, le carbone est hybridé **sp<sup>3</sup>**.

Dans la molécule **C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>** ;, le carbone est hybridé **sp<sup>2</sup>**.

Dans la molécule **C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>** ;, le carbone est hybridé **sp**.

**2. Diagrammes énergétiques des orbitales moléculaires de CH<sub>4</sub> ; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

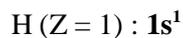
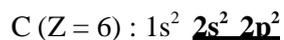


Diagramme énergétique des orbitales moléculaire de CH<sub>4</sub>

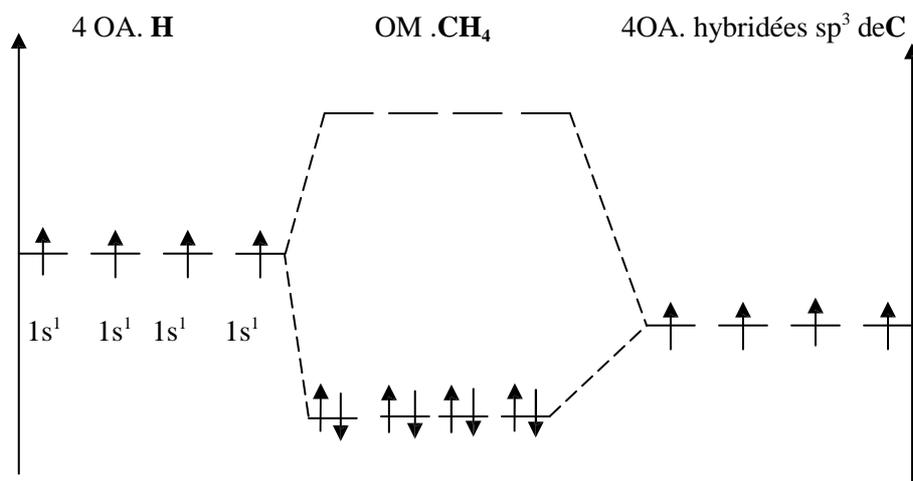


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de  $C_2H_4$

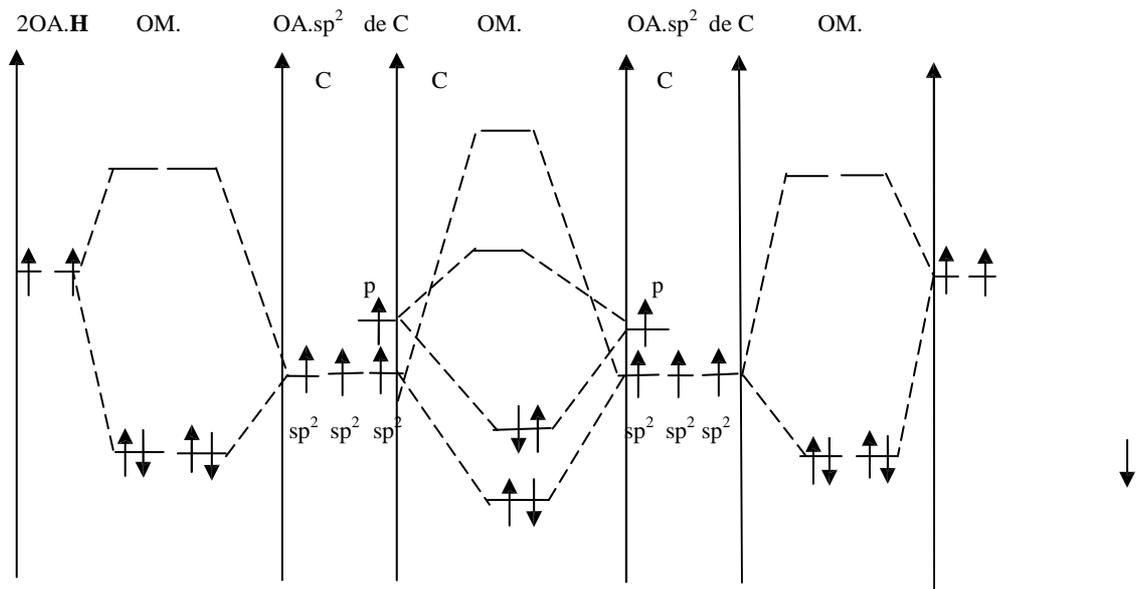
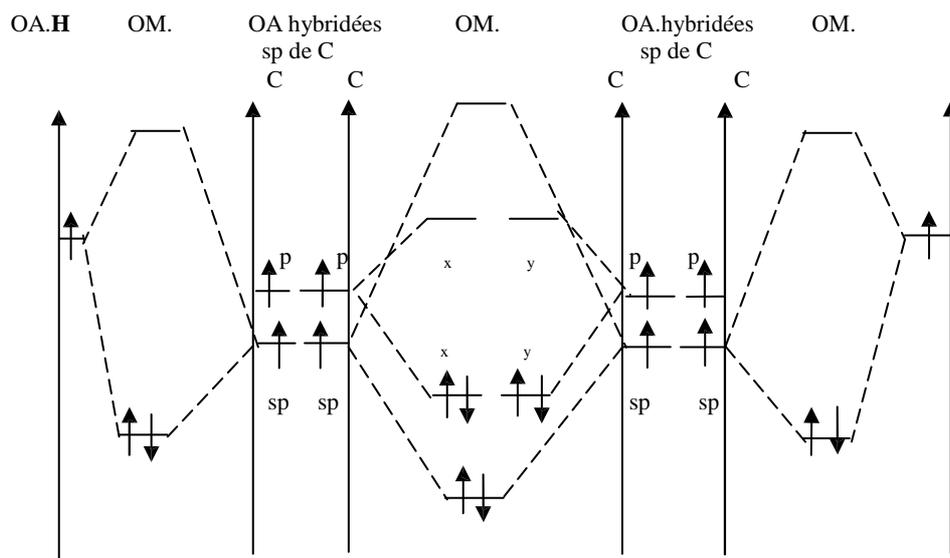


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de  $C_2H_2$



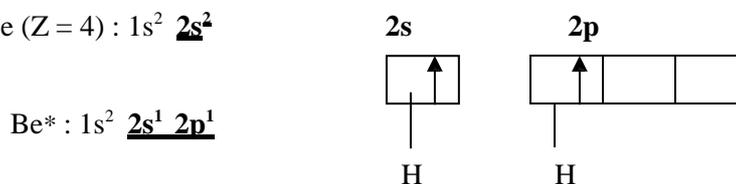
### Exercice V. 3. 3.

1. Structure électronique du béryllium Be dans son état fondamental et dans son premier état excité.



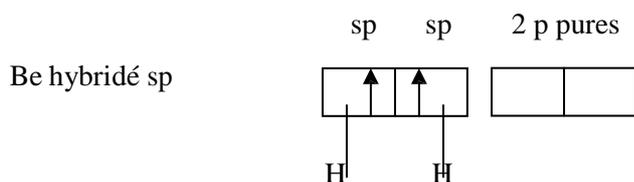
2. Représentation des orbitales atomiques de couche de valence. (Voir exercice III.4.2)

3. Be (Z = 4) :  $1s^2 \underline{2s^2}$



Si le recouvrement s'était effectué entre deux orbitales atomiques pures s et p du béryllium, nous aurions deux liaisons différentes. ( $s_{\text{Be}^+} + s_{\text{H}}$  et  $p_{\text{Be}^+} + s_{\text{H}}$ ) et l'angle  $\widehat{HBH}$  entre les liaisons serait de  $90^\circ$ .

L'hybridation sp permet d'expliquer la formation de deux liaisons identiques et confirme que la molécule  $\text{BH}_2$  est linéaire. Les trois atomes sont alignés et l'angle  $\widehat{HBH}$  est de  $180^\circ$ .



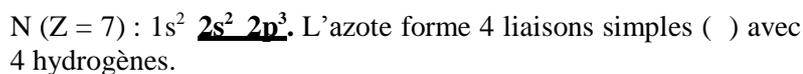
Les deux recouvrements sont identiques (donc même énergie) car ils s'effectuent entre deux orbitales hybridées **sp** et deux orbitales atomiques s de l'hydrogène.

4. Les liaisons formées sont de type sigma (liaison simple)
5. La molécule est linéaire

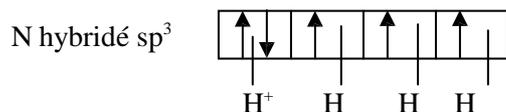
### Exercice V.3.4.

L'ion ammonium a une structure tétraédrique avec des angles de liaisons de  $109^\circ 28'$  environ.

1. Etat d'hybridation de l'azote dans  $\text{NH}_4^+$



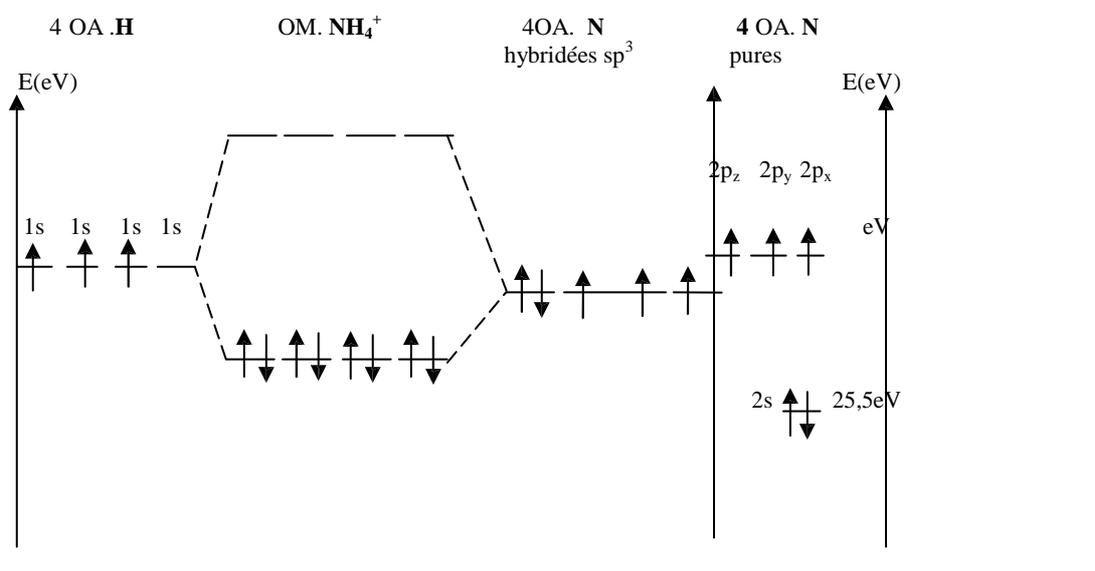
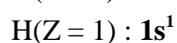
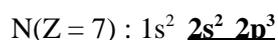
L'orbitale **s** se combine avec **3OA p** pour former les 4 orbitales hybridées **sp<sup>3</sup>**



Nous avons une liaison dative : le doublet qui assure la liaison est donné par un seul atome. Les quatre liaisons formées sont identiques.

La charge positive est délocalisée sur toute la molécule.

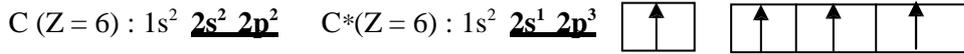
2. Diagramme énergétique de **NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** sachant que les énergies moyennes 1s de l'hydrogène, 2s et 2p de l'azote sont respectivement -13,6eV, -25,5eV et -13,1eV.



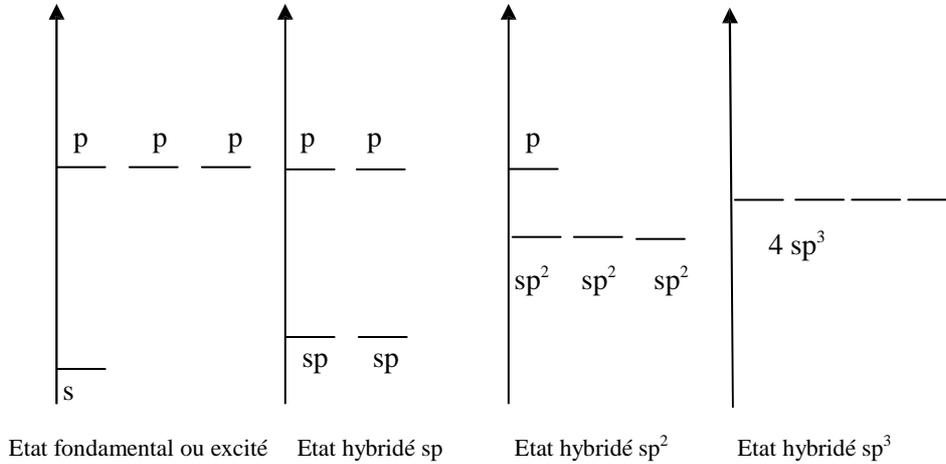
3. Disposition spatiale des liaisons dans **NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** (schéma de recouvrement des orbitales identique à celui de la molécule **CH<sub>4</sub>**).

**Exercice V. 3. 5.**

1. Comparaison des structures de C, O et N à l'état excité.

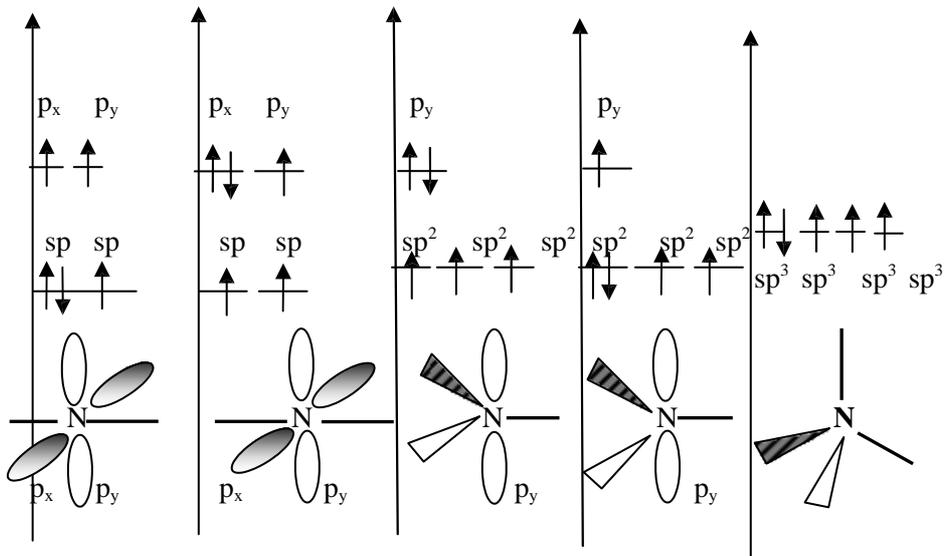


Représentation des niveaux d'énergies des orbitales :

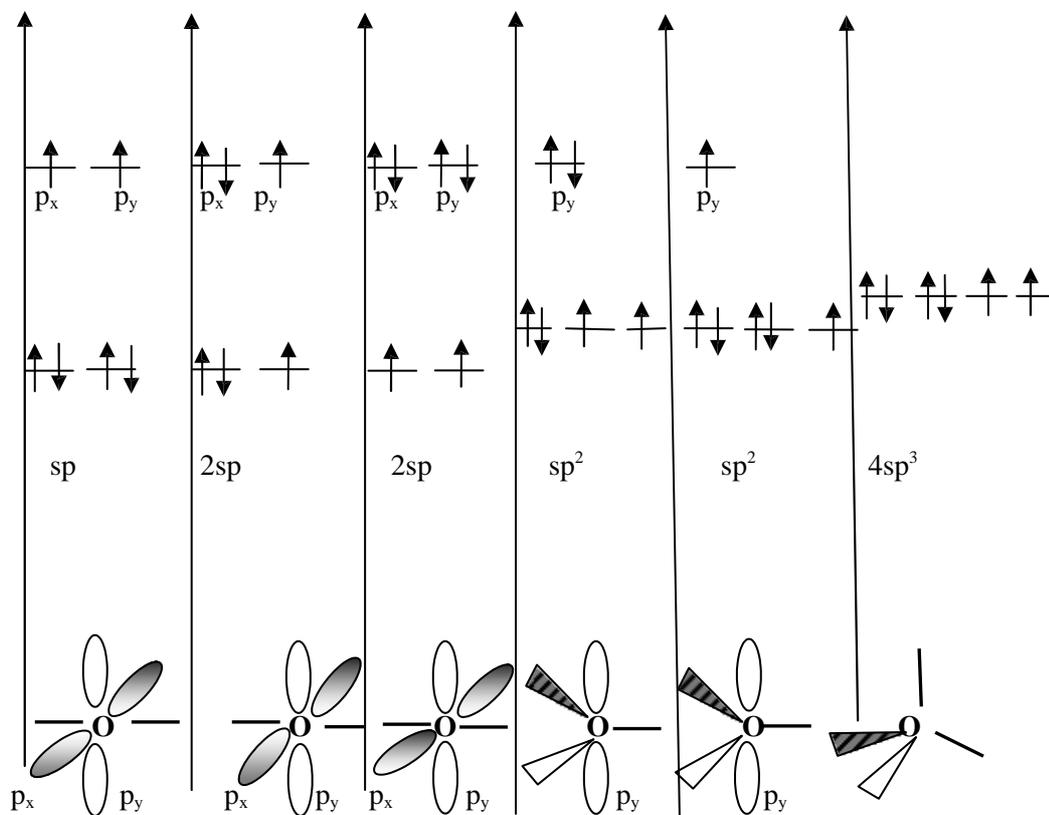


**Cas du carbone (voir exercice V.3.1)**

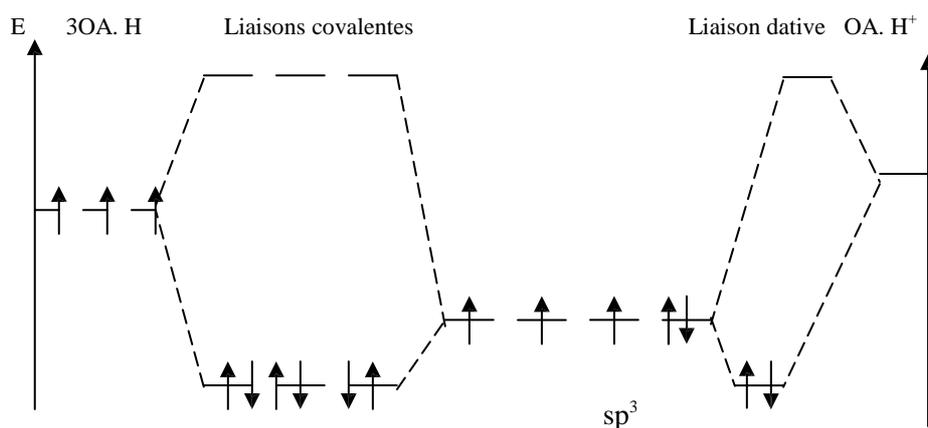
**Cas de l'azote : N(Z = 7) :  $1s^2 \underline{2s^2 2p^3}$**



**Cas de l'oxygène :**  $O(Z = 8) : 1s^2 \underline{2s^2-2p^4}$

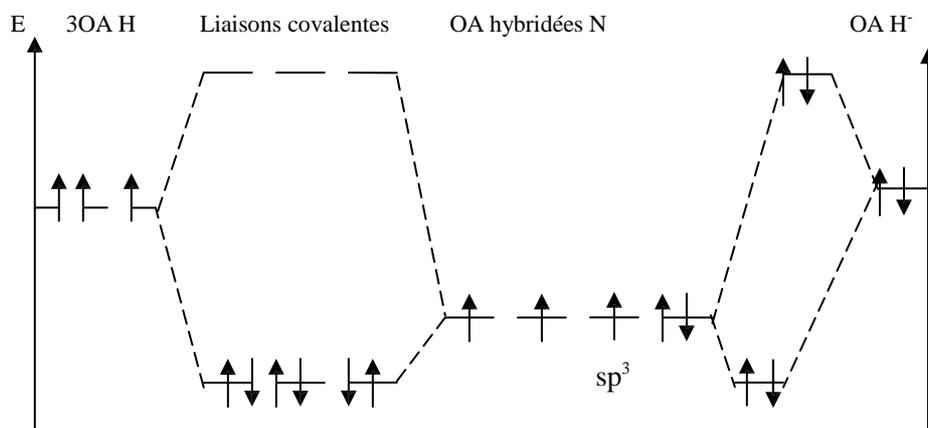


## 2. Molécule : $\text{NH}_3 + \text{H}^+$



Il y a formation de la liaison dative ( $\text{NH}_3 + \text{H}^+$ ) entre les doublets d'électrons de l'azote (N) et l'orbitale atomique 1s de  $\text{H}^+$ .

## Molécule : $\text{NH}_3 + \text{H}^-$



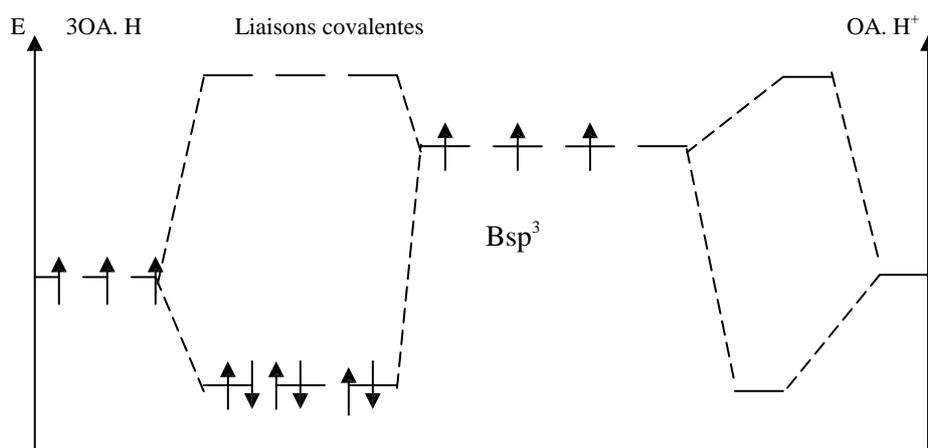
Il n'y a pas de formation de la liaison :  $\text{NH}_3 + \text{H}^-$  car l'indice de liaison entre N et  $\text{H}^-$  est nul.

$$i = 1/2(2-2) = 0$$

Bore : état fondamental :  $1s^2 \underline{2s^2} \underline{2p^1}$

état excité 2 :  $1s^2 \underline{2s^1} \underline{2p^2}$

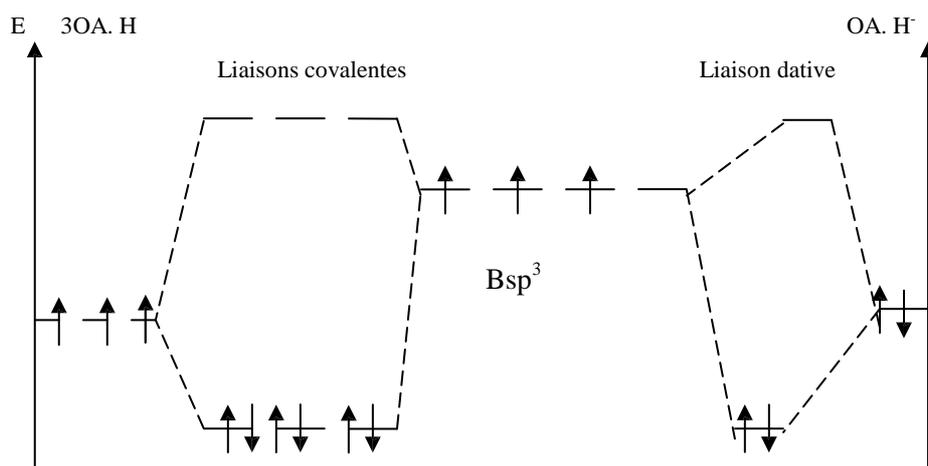
**Molécule :  $\text{BH}_3 + \text{H}^+$**



Pour assurer quatre liaisons identiques, le bore doit être hybridé en  $sp^3$ , mais la formation d'une quatrième liaison est impossible car il manque des électrons.

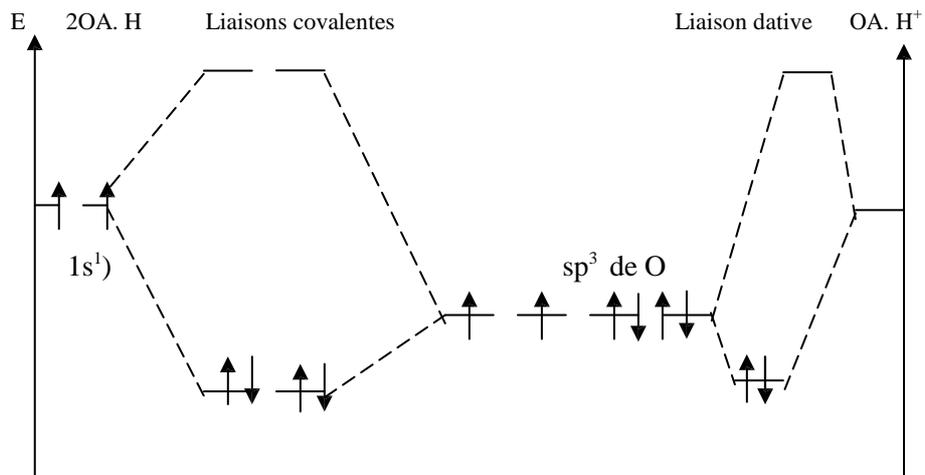
Il n'y a pas de formation de la liaison  $\text{BH}_3 + \text{H}^+$

**Molécule :  $\text{BH}_3 + \text{H}^-$**



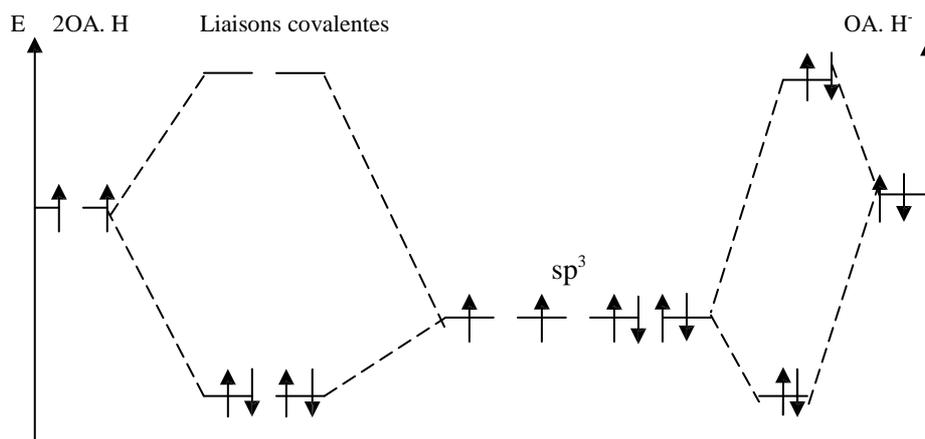
Il y a formation de la liaison dative  $\text{BH}_3 + \text{H}^-$  car le doublet d'électrons est fourni par l'ion  $\text{H}^-$  ;

**Molécule : H<sub>2</sub>O + H<sup>+</sup>**



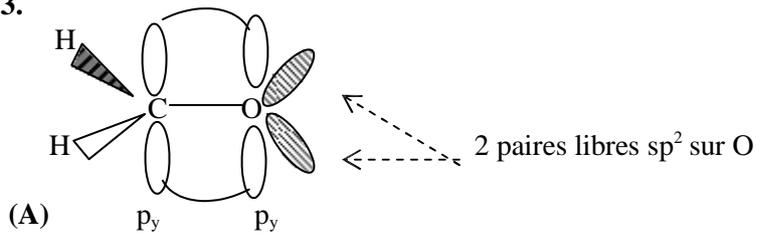
Il y a formation de la liaison H<sub>2</sub>O H<sup>+</sup>. Il y a une possibilité théorique de formation d'une autre liaison du au doublet libre (non liant) présent sur l'oxygène.

**Molécule : H<sub>2</sub>O + H<sup>-</sup>**

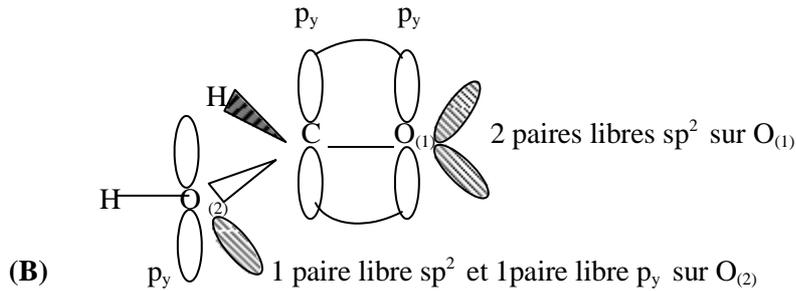


Il n'y a pas de formation de liaison H<sub>2</sub>O H<sup>-</sup> car l'indice de liaison entre l'oxygène et l'ion H<sup>-</sup> est égal à zéro ( $i = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$ )

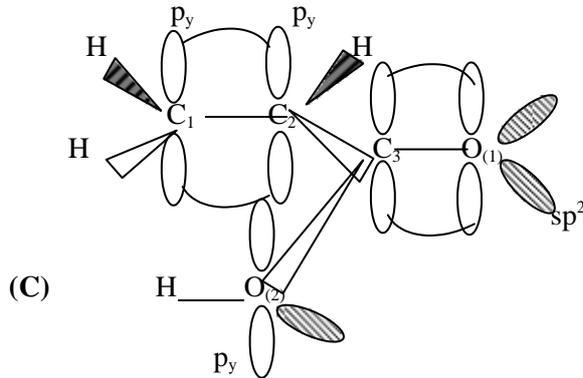
3.



La liaison entre C et H est formée à partir de  $sp^2$  de C et s de H  
 La liaison entre C et O est formée à partir de  $sp^2$  de C et  $sp^2$  de O  
 La liaison entre C et O est formée à partir de  $p_y$  de C et  $p_y$  de O

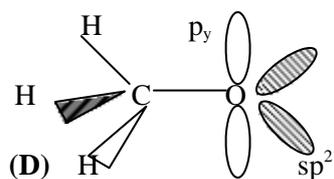


Liaison entre C et H : recouvrement entre  $sp^2$  de C et s de H  
 Liaison entre C et O : recouvrement entre  $sp^2$  de C et  $sp^2$  de  $O_{(2)}$   
 Liaison entre C et O : recouvrement entre  $p_y$  de C et  $p_y$  de  $O_{(1)}$



Liaison entre C et H : recouvrement entre  $sp^2$  de C et s de H  
 Liaison entre O et H : recouvrement entre  $sp^2$  de O et s de H  
 Liaisons entre C-C et C-O : recouvrement entre  $sp^2$  et  $sp^2$

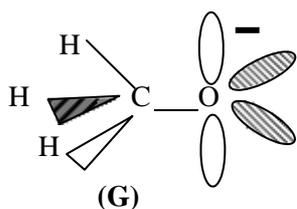
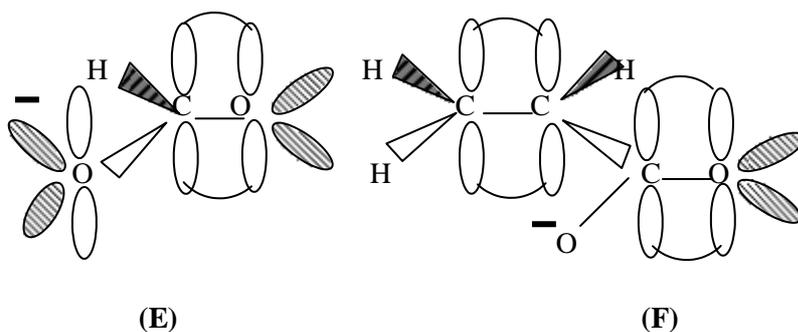
Liaisons entre C = C et C = O : recouvrement entre  $p_y$  et  $p_y$   
 Une paire libre  $sp^2$  et 1 paire libre  $p_y$  sur  $O_{(2)}$   
 Deux paires libres  $sp^2$  sur  $O_{(1)}$



Liaison entre C et H : recouvrement entre  $sp^3$  de C et s de H  
 Liaison entre C et O : recouvrement entre  $sp^3$  de C et  $sp^2$  de O  
 Liaison entre O et H : recouvrement entre  $sp^2$  de O et s de H  
 Deux paires libres  $sp^2$  et 1 paire libre  $p_y$  sur O

**Conclusion** : si l'oxygène possède une double liaison, deux paires libres (non liante) sont de type  $sp^2$ . Si l'oxygène est simplement lié, une paire libre occupe l'orbitale p pure.

- Différence de stabilité des différents ions



L'atome d'oxygène  $O^-$  dispose de trois doublets dont un de type p.

Ce doublet p peut se conjuguer c'est-à-dire former des liaisons partielles par recouvrement latéral avec des orbitales atomiques p portées par le carbone voisin.

Ces dernières peuvent se trouver intégrés au sein d'une liaison . Le degré de conjugaison croît avec le nombre d'atomes successifs portant des orbitales p susceptibles de se recouvrir avec formation des liaisons .

- Seules les molécules E et F présentent un effet de conjugaison qui est beaucoup plus marqué dans F.

Cette conjugaison provoque une diminution de la charge portée par l'oxygène et entraîne une stabilité à l'ion.

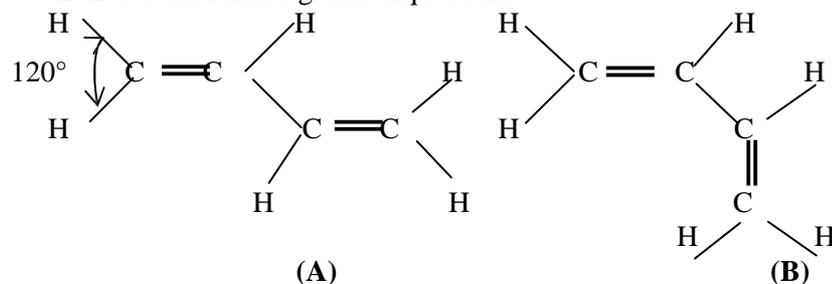
La molécule F est plus stable que la molécule E qui elle-même est plus stable que G. Donc la molécule G est plus basique que la molécule E qui elle-même est plus basique que la molécule F.

### Exercice V. 3. 6.

#### 1. La molécule de butadiène $C^{(1)}H_2 = C^{(2)}H-C^{(3)}H = C^{(4)}H_2$

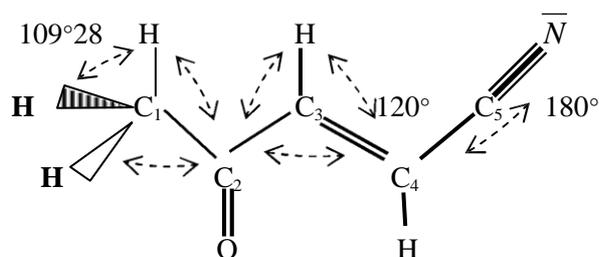
Tous les carbones dans cette molécule forment trois liaisons . Ils sont donc tous hybridés en  $sp^2$

2. Les deux formes géométriques sont :



### Exercice V. 3. 7.

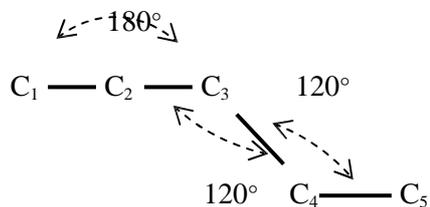
#### 1. Forme développée de la molécule $CH_3-CO-CH = CH-CN$



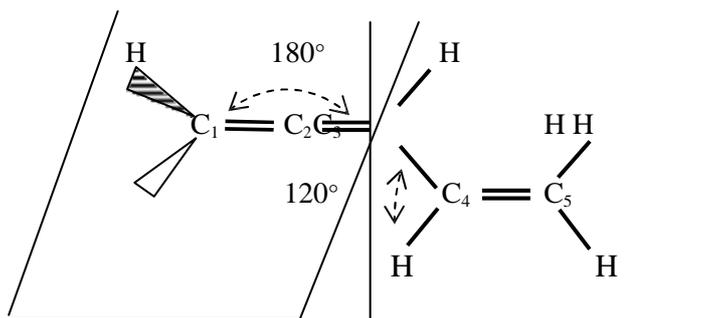
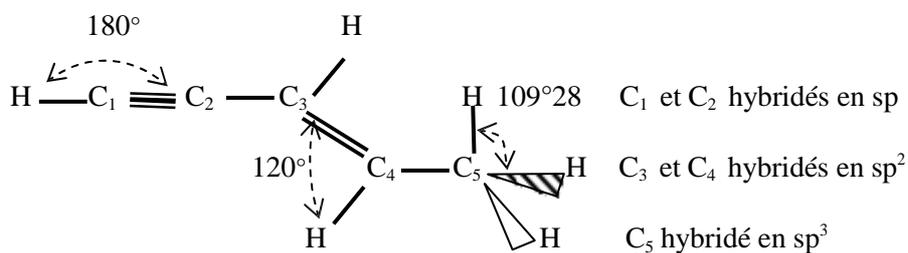
- Le carbone  $C_1$  est hybridé en  $sp^3$ . Les carbones  $C_2$ ,  $C_3$ , et  $C_4$  sont hybridés en  $sp^2$ . Le carbone  $C_5$  est hybridé en  $sp$
- Tous les atomes se trouvent dans le même plan (de la feuille) sauf les deux hydrogènes en caractère gras du groupement  $CH_3$ .

**Exercice V. 3. 8.**

Soit le squelette carboné suivant :



Formule développée des deux hydrocarbures pouvant présenter cette géométrie :



$C_1, C_3, C_4$  et  $C_5$  hybridés en  $sp^2$

$C_2$  hybridés en  $sp$

### **Exercice V. 3. 9.**

Les molécules  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$  et  $\text{BeCl}_2$  ne sont pas polaires.

Les atomes de chlore sont donc disposés de manière symétrique par rapport à l'atome central (l'atome central occupe le barycentre de la figure géométrique) et les différentes interactions entre les atomes de chlore doivent être minimales.

L'état d'hybridation des atomes de carbone, de bore et de béryllium dans les molécules  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$  et  $\text{BeCl}_2$

C  $\text{sp}^3$  ; quatre orbitales atomiques hybridées  $\text{sp}^3$  forment quatre liaisons simples( ) avec quatre atomes de chlore.

B  $\text{sp}^2$  ; trois orbitales atomiques hybridées  $\text{sp}^2$  forment trois liaisons simples( ) avec trois atomes de chlore.

Be  $\text{sp}$  ; deux orbitales atomiques hybridées  $\text{sp}$  forment deux liaisons simples( ) avec deux atomes de chlore.

D'où  $\text{CCl}_4$  tétraédrique,  $\text{BCl}_3$  trigonale plane et  $\text{BeCl}_2$  linéaire

### **Exercice V. 3. 10.**

Les structures des molécules suivantes sont :

$\text{CS}_2$  molécule linéaire. Le carbone forme deux liaisons . Il n'y pas de doublets libres. Le carbone est hybridé  $\text{sp}$  ;

$\text{H}_2\text{CO}$  ou  $\text{Cl}_2\text{CO}$  et  $\text{B}(\text{OH})_3$  molécules planes . Le carbone et le bore forment chacun trois liaisons . Il n'y pas de doublets libres.

Le carbone et le bore sont hybridés  $\text{sp}^2$ .

$\text{CH}_3\text{-C-Cl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  molécules tétraédriques.

Les carbones forment quatre liaisons . Il n'y pas de doublets libres. Les carbones sont hybridés  $\text{sp}^3$

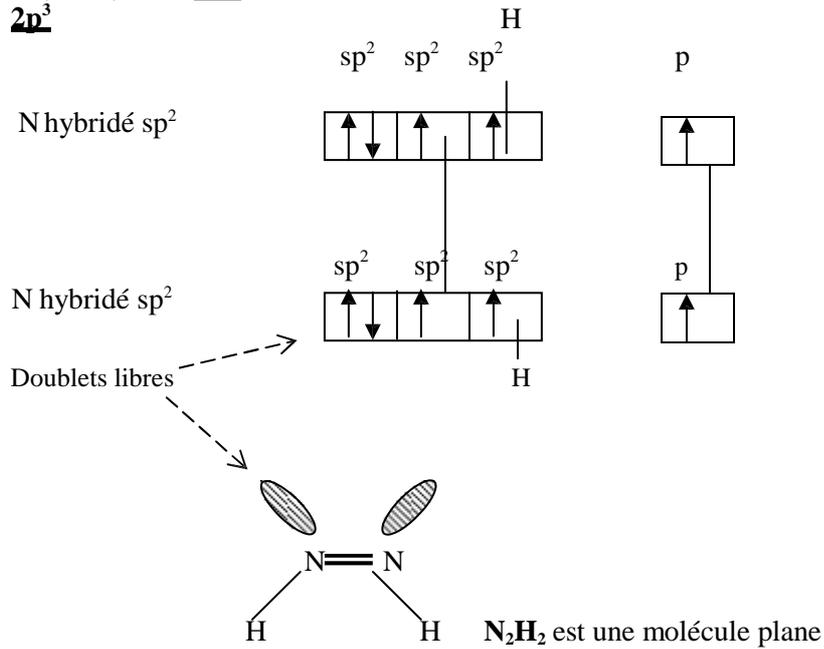
### **Exercice V. 3. 11.**

$\text{C}_2\text{H}_2$  : carbone hybridé en  $\text{sp}$



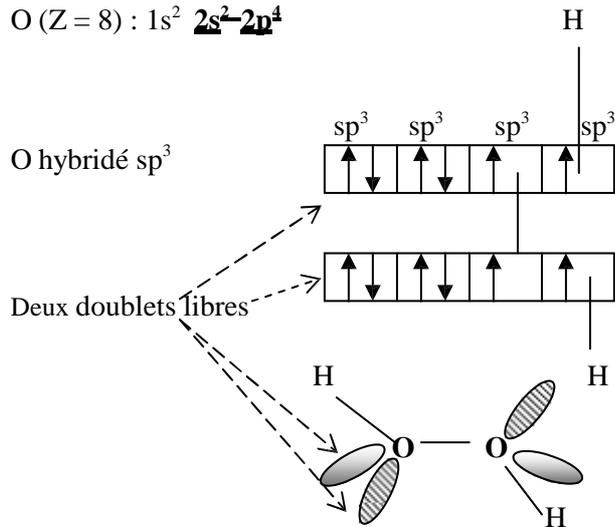
$\text{C}_2\text{H}_2$  est une molécule linéaire

$\text{N}_2\text{H}_2$  :  
 N ( $Z = 7$ ) :  $1s^2$   $2s^2$   
 $2p^3$



$\text{H}_2\text{O}_2$  :

O ( $Z = 8$ ) :  $1s^2$   $2s^2$   $2p^4$



## V. 4. Conjugaison

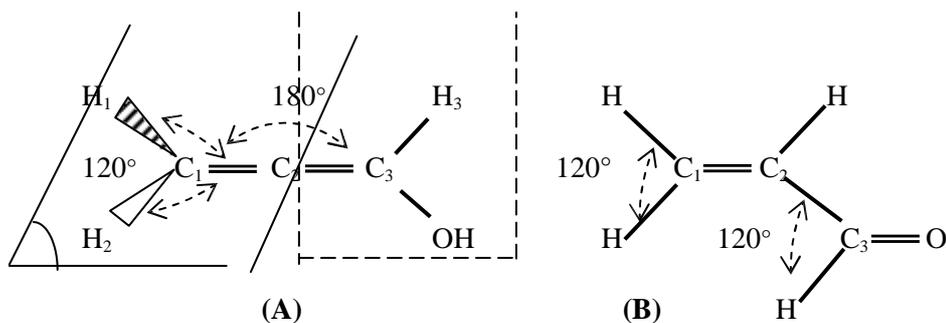
### Exercice V. 4. 1.

1. Etats d'hybridation des atomes de carbone.

**Molécule A** : C<sub>1</sub> et C<sub>3</sub> hybridés sp<sup>2</sup>, C<sub>2</sub> hybridés sp

**Molécule B** : C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> hybridés sp<sup>2</sup>

2. Géométrie des molécules



Les atomes de la molécule A appartiennent aux deux plans perpendiculaires :

H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> appartiennent au plan horizontal,

C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, H<sub>3</sub> et OH appartiennent au plan vertical

C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> sont alignés selon l'intersection de deux plans perpendiculaires

3. L'énergie de liaison expérimentale est inférieure à l'énergie de liaison théorique du fait que la molécule à liaisons conjuguées est plus stable que celle à liaisons localisées.

Cette différence d'énergie est l'énergie de conjugaison :

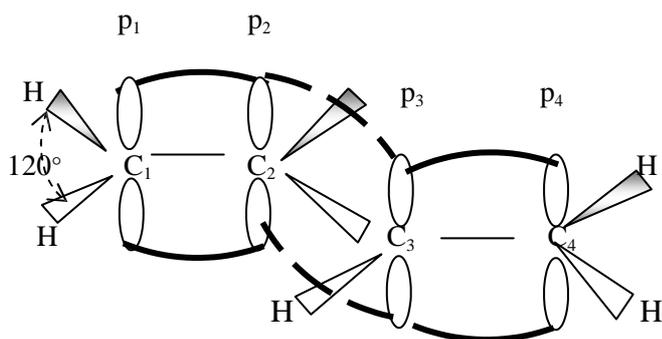
$$E = -122,05 - (-94,87) = -27,18 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

### Exercice V. 4. 2.

1. Représentation spatiale simple des OM dans le cas du butadiène, du benzène et de l'allène :

**Butadiène** : C<sup>(1)</sup>H<sub>2</sub>=C<sup>(2)</sup>H-C<sup>(3)</sup>H=C<sup>(4)</sup>H<sub>2</sub>

Tous les atomes de carbone sont hybridés en sp<sup>2</sup> ; Tous les angles sont égaux à 120°.



Molécule plane : tous les atomes sont contenus dans un même plan.

Deux types de recouvrements axiaux (liaison  $\sigma$ ) :

- entre l'orbitale  $sp^2$  du carbone et s de l'hydrogène
- entre les deux orbitales hybridées  $sp^2$  des carbones (C-C)

Deux recouvrements latéraux (liaison  $\pi$ ) entre les orbitales atomiques non hybridées entre  $p_1$  et  $p_2$ , et entre  $p_3$  et  $p_4$ ,

Mais il y a une probabilité non nulle de recouvrement entre  $p_2$  et  $p_3$ .

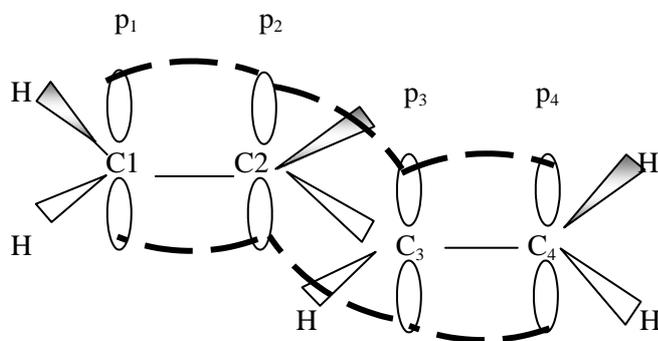
D'où la possibilité de conjugaison. En réalité, il y a 99% de recouvrement normal et 1% de recouvrement entre  $p_2$  et  $p_3$ .

Ce qui est confirmé par la valeur des longueurs de liaison :

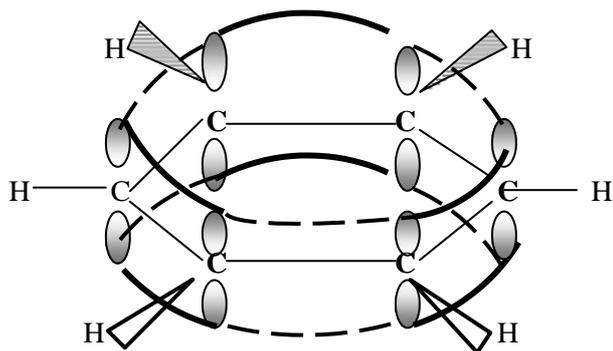
Les longueurs de liaison  $l_{C_1=C_2}$  et  $l_{C_3=C_4}$  sont supérieures à celle de  $l_{C-C}$  de la molécule  $C_2H_4$  ( $l_{C-C} = 1,35 \text{ \AA}$ )

La longueur de liaison  $l_{C_2-C_3}$  est inférieure à celle de  $l_{C-C}$  de la molécule  $C_2H_6$  ( $l_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$ )

Nous avons donc une délocalisation des électrons p sur toute la molécule : Phénomène de conjugaison.



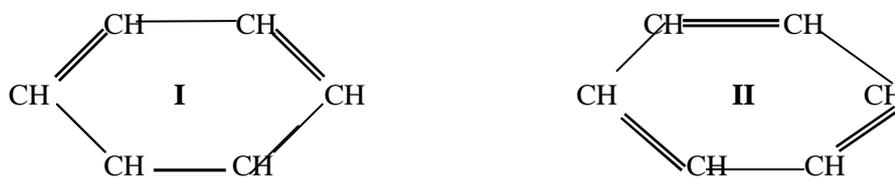
### Benzène $C_6H_6$ :



Dans la molécule de benzène  $C_6H_6$ , tous les atomes de carbone sont hybridés en  $sp^2$ . Cette molécule est plane et les angles sont de  $120^\circ$ .

Le recouvrement  $p-p$  est noté I et le recouvrement  $p-p$  est noté II

Si l'on compare ces deux recouvrements sur des formules de Kékulé :



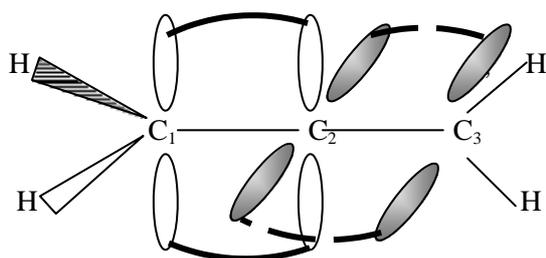
La probabilité de rencontrer l'une ou l'autre des deux formes est très voisine de 50%. De plus, toutes les liaisons C-C du benzène sont équivalentes et ont une longueur de  $1,44 \text{ \AA}$ , valeur intermédiaire entre la double liaison de l'éthylène ( $l_{C-C} = 1,35 \text{ \AA}$ ) et la simple liaison de l'éthane ( $l_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$ ).

Ceci s'explique par une répartition uniforme du nuage électronique entre les atomes. Il n'y a plus de localisation des électrons p entre deux atomes de carbone.

On obtient le modèle à conjugaison maximum.

C'est une des caractéristiques principales des noyaux aromatiques. Tous les atomes appartiennent au même plan.

**Allène :  $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$**



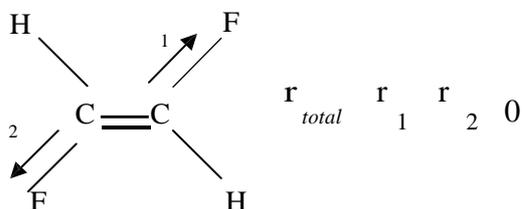
$\text{C}_1$  et  $\text{C}_3$  sont hybridés en  $\text{sp}^2$  et  $\text{C}_2$  en  $\text{sp}$ .

Il n'y a aucune possibilité de conjugaison. Les orbitales p de l'atome central étant perpendiculaires, les orbitales  $\pi$  formées sont aussi perpendiculaires et la conjugaison ne peut apparaître que lorsque les orbitales p sont parallèles. Cette molécule n'est pas plane. Deux plans perpendiculaires contenant chacun deux atomes d'hydrogène, se coupent selon la ligne des carbones.

2. L'énergie de conjugaison est la différence d'énergie qui existe entre l'énergie réelle de la molécule conjuguée et celle qu'elle aurait dans le cas où les nuages électroniques seraient parfaitement localisés. Ainsi le benzène où la délocalisation est maximum a une très forte énergie de conjugaison.

**Exercice V. 4. 3.**

Le moment dipolaire résultant de la molécule  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$  étant nul, sa forme géométrique est la suivante :



**Exercice V. 4. 4.**

1. Structure électronique de l'azote et du fluor :

$\text{N} (Z = 7) : 1s^2 \underline{2s^2} \underline{2p^3}$

Il y a possibilité de formation de trois liaisons car l'azote possède trois électrons célibataires.

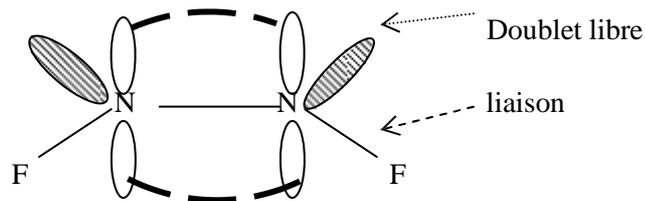
F ( $Z = 9$ ) :  $1s^2 \underline{2s^2} \underline{2p^5}$

Il y a possibilité de formation d'une seule liaison car le fluor possède un seul électron célibataire.

3. La difluorodiazine est une molécule plane. Les deux atomes de fluor sont liés chacun à un atome d'azote.

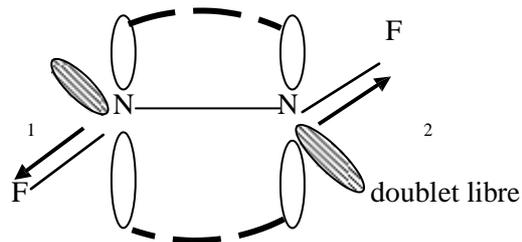
En général, les doublets libres occupent les orbitales atomiques hybridées.

- a. Recouvrement spatial des orbitales dans  $N_2F_2$ .



- b. L'angle  $\hat{FNN}$  est inférieur à  $120^\circ$  car le doublet libre de l'azote occupe plus de place qu'une paire liante et joue un rôle écrasant sur les liaisons. L'angle  $\hat{FNN}$  devient plus petit.

- c. La molécule  $N_2F_2$  étant apolaire ( $\mu = 0$ ), sa structure est la suivante :



### V. 5. Théorie de répulsion des paires d'électrons de valence : Théorie de Gillespie

**Rappel** : Cette théorie permet de prévoir la géométrie des molécules. Soit une molécule de type  $AX_nE_m$ .

L'atome central A est entouré de n atomes voisins X (n doublets liants) et de m doublets libres E (non liants).

**Les règles de Gillespie** sont :

1. Les doublets (n et m) d'un atome central se disposent dans l'espace de façon à être les plus éloignés possible les uns des autres afin de minimiser l'énergie de répulsion.
2. Une paire libre ou une liaison multiple occupe plus d'espace qu'une paire liante.
3. Plus les électronégativités des atomes liés sont élevées, plus les angles de liaison entre deux paires liantes diminuent.
4. Les liaisons multiples comptent pour une unité dans le calcul de n.
5. Plus l'atome central est électronégatif, plus les angles de liaison sont grands.

Pour calculer le nombre de doublets libres (m), on peut utiliser la relation suivante :

$n+m = \frac{1}{2} (\text{nombre d'électrons de valence de l'atome central} + \text{nombre de liaisons simples} - \text{nombre de liaisons doubles}) + \frac{1}{2} (\text{nombre de charges négatives} - \text{nombre de charges positives})$

Exemple :  $\text{NH}_4^+$  :  $(m+n) = \frac{1}{2}(5+4-0) + \frac{1}{2}(0-1) = 9/2+(-0,5) = 4$

$$n = 4 \text{ donc } m = 0$$

$\text{CO}_2$  :  $(m+n) = \frac{1}{2}(4+2-2) + \frac{1}{2}(0-0) = 4/2 = 2$

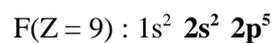
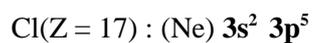
$$n = 2 \text{ donc } m = 0$$

Le tableau suivant résume ces indications :

Type de molécules AX <sub>n</sub> E <sub>m</sub>	Nombres total de doublets	Figure de répulsion	Nombre de liaisons	Forme des molécules	Exemples (L'atome central est souligné)
X <sub>2</sub>	2	Droite	2	linéaire	<u>Be</u> Cl <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub> ; <u>H</u> CN
AX <sub>3</sub>	3	Triangle équilatéral	3	Triangle	<u>B</u> F <sub>3</sub> ; <u>Al</u> Cl <sub>3</sub>
AX <sub>2</sub> E	3		2	En V	<u>S</u> O <sub>2</sub> ; <u>Sn</u> Cl <sub>2</sub>
AX <sub>4</sub>	4	Tétraèdre	4	Tétraèdre	<u>C</u> H <sub>4</sub> ; <u>Si</u> Cl <sub>4</sub> ; <u>N</u> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>
AX <sub>3</sub> E	4		3	Pyramide	<u>N</u> H <sub>3</sub> ; <u>N</u> F <sub>3</sub> ; H <sub>3</sub> <u>O</u> <sup>+</sup>
AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	4		2	En V	H <sub>2</sub> <u>O</u> ; H <sub>2</sub> <u>S</u>
AX <sub>5</sub>	5	Bipyramide trigonale	5	Bipyramide	<u>P</u> Cl <sub>5</sub>
AX <sub>4</sub> E	5		4	Pyramide	<u>Te</u> Cl <sub>4</sub> ; <u>S</u> F <sub>4</sub>
AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	5		3	en T	ICl <sub>3</sub> ; <u>C</u> lF <sub>3</sub>
AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	5		2	linéaire	<u>Xe</u> F <sub>2</sub>
AX <sub>6</sub>	6	Octaèdre	6	Octaèdre	<u>S</u> F <sub>6</sub>
AX <sub>5</sub> E	6		5	Pyramide	<u>Br</u> F <sub>5</sub> ; IF <sub>5</sub>
AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	6		4	Carré	<u>Xe</u> F <sub>4</sub>

### **Exercice V. 5. 1.**

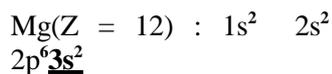
Géométrie des molécules suivantes : MgF<sub>2</sub> ; AlCl<sub>3</sub> ; CH<sub>4</sub> ; PCl<sub>5</sub> ; H<sub>2</sub>O ; H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, AsCl<sub>3</sub> ; CO<sub>2</sub>



Un seul électron suffit pour saturer la couche de valence du chlore et du fluor.

Ces deux atomes forment donc qu'une seule liaison avec l'atome centrale (comme le cas de l'hydrogène).

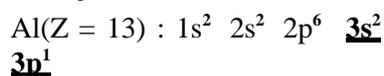
### MgF<sub>2</sub>



$$(m+n) = \frac{1}{2}(2+2-0) + \frac{1}{2}(0-0) = 4/2 = 2 \quad n=2 \quad m=0$$

Remarque : les deux électrons de valence (3s<sup>2</sup>) assurent deux liaisons simples avec 2 atomes de fluor. Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule MgF<sub>2</sub> est de type AX<sub>2</sub> linéaire : F-Mg-F

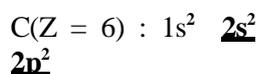
### Al Cl<sub>3</sub>



$$(m+n) = \frac{1}{2}(3+3-0) + \frac{1}{2}(0-0) = 6/2 = 3 \quad n=3 \quad m=0$$

Remarque : les trois électrons de valence (3s<sup>2</sup> 3p<sup>1</sup>) assurent trois liaisons simples avec trois atomes de chlore. Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule AlCl<sub>3</sub> est de type AX<sub>3</sub> plane.

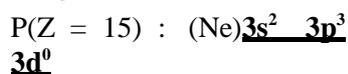
### CH<sub>4</sub> :



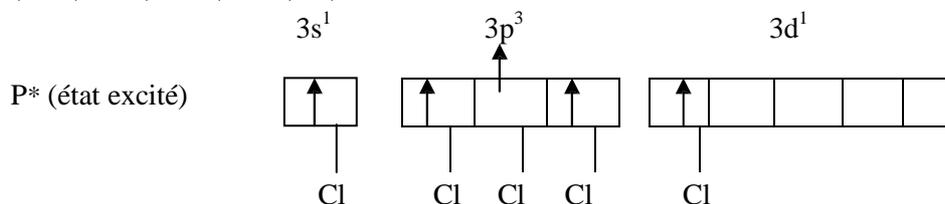
$$(m+n) = \frac{1}{2}(4+4-0) + \frac{1}{2}(0-0) = 8/2 = 4 \quad n=4 \quad m=0$$

Remarque : les quatre électrons de valence (2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>) assurent quatre liaisons simples avec 4 atomes d'hydrogène. Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule CH<sub>4</sub> est de type AX<sub>4</sub> de forme tétraédrique.

### PCl<sub>5</sub>



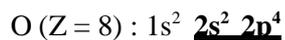
$$(m+n) = \frac{1}{2}(5+5-0) + \frac{1}{2}(0-0) = 10/2 = 5 \quad n=5 \quad m=0$$



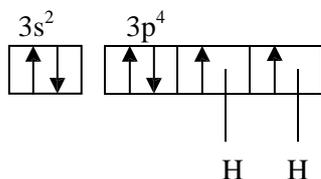
Cinq électrons de valence assurent cinq liaisons simples avec 5 atomes de chlore.

Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule PCl<sub>5</sub> est de type AX<sub>5</sub> de forme bipyramide trigonale.

## H<sub>2</sub>O



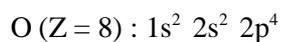
$$(m+n) = \frac{1}{2}(6+2-0) + \frac{1}{2}(0-0) = 8/2 = 4 \quad n=2 \quad m=2$$



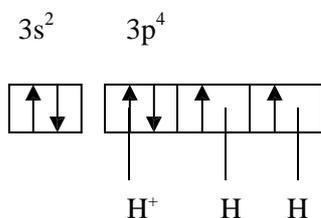
Six électrons de valence assurent deux liaisons simples avec deux hydrogènes.

Il reste deux doublets libres. Donc la molécule est de type AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub> plane de forme en V.

## H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>



$$(m+n) = \frac{1}{2}(6+3-0) + \frac{1}{2}(0-1) = 8/2 = 4 \quad n=3 \quad m=1$$



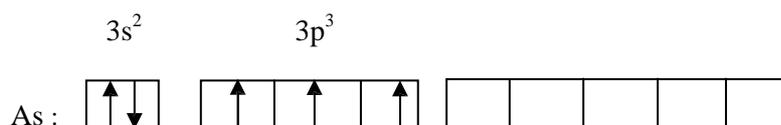
Six électrons de valence assurent deux liaisons simples avec deux hydrogènes et une liaison dative avec H<sup>+</sup>.

Il reste un doublet libre. Donc la molécule est de type AX<sub>3</sub>E de forme pyramidale.

## AsCl<sub>3</sub> :



$$(m+n) = \frac{1}{2}(5+3-0) + \frac{1}{2}(0-0) = 8/2 = 4 \quad n=3 \quad m=1$$



Cinq électrons de valence assurent trois liaisons simples avec 5 atomes de chlore.

Il reste 1 doublet libre.

Donc la molécule  $\text{AsCl}_3$  est de type  $\text{AX}_3\text{E}$  de forme pyramidale.

### $\text{CO}_2$

C ( $Z = 6$ ) :  $1s^2 2s^2$

$2p^2$

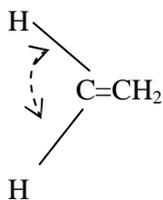
$$(m+n) = \frac{1}{2}(4+2-2) + \frac{1}{2}(0-0) = 4/2 = 2 \quad n=2 \quad m=0$$

Quatre électrons de valence assure deux liaisons doubles avec 2 atomes d'oxygène.

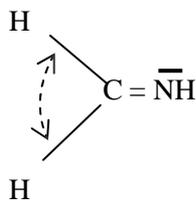
Il n'y a pas de doublets libres sur le carbone. Donc la molécule  $\text{CO}_2$  est de type  $\text{AX}_2$  linéaire :  $\langle \text{O} \text{C} \text{O} \rangle$

### Exercice V. 5. 2.

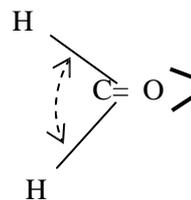
1. Tous les atomes C, N et O sont hybridés  $sp^2$ .



Pas de paire libre



une paire libre sur l'azote



Deux paires libres sur l'oxygène

2. Dans les trois molécules, le carbone est lié à des atomes d'électronégativité différentes : ( $\text{O} > \text{N} > \text{C}$ )

Plus l'électronégativité de l'atome lié augmente, plus les électrons de la liaison sont déplacés vers cet atome.

Par conséquent, l'angle diminue. De plus, la présence de paires libres sur l'atome lié joue un effet écrasant sur les liaisons entraînant une diminution de l'angle.

### Exercice V. 5. 3.

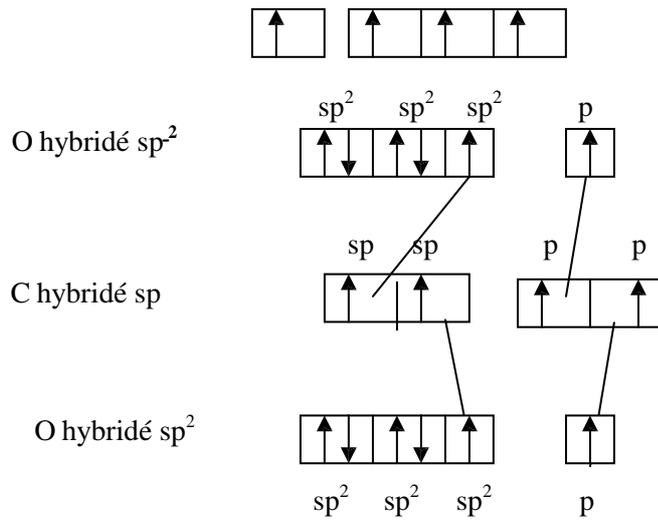
Géométrie des molécules  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_2$  sachant que  $\mu_{\text{CO}_2} = 0$  et  $\mu_{\text{SO}_2} \neq 0$

$\text{CO}_2$

C( $Z = 6$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^2$

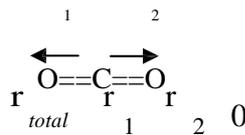
$$(m+n) = \frac{1}{2}(4+2-2) + \frac{1}{2}(0-0) = 4/2 = 2 \quad n=2 \quad m=0$$

Carbone à l'état excité : C\*



Quatre électrons de valence de l'atome de carbone assurent deux liaisons et deux liaisons avec deux atomes d'oxygène.

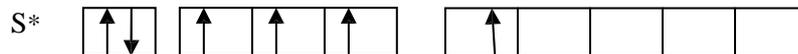
Donc la molécule est de type AX<sub>2</sub> de forme linéaire.



SO<sub>2</sub>

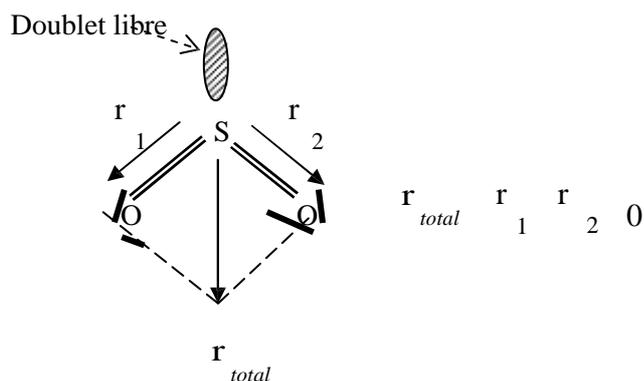
S (Z = 16) : (Ne) 3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup>3d<sup>0</sup>

$$(m+n) = \frac{1}{2}(6+2-2) + \frac{1}{2}(0-0) = 6/2 = 3 \quad n=2 \quad m=1$$



Six électrons de valence de soufre assurent deux liaisons et deux liaisons avec deux atomes d'oxygène.

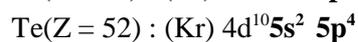
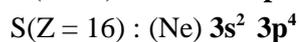
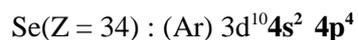
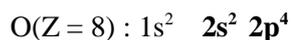
Il reste un doublet libre. Donc la molécule est de type AX<sub>2</sub>E plane en forme de V.



L'oxygène étant plus électronégatif que le soufre, la liaison S-O est polarisée. Il existe donc un moment dipolaire  $r_{SO}$  ayant pour direction chaque liaison S-O, le sens étant par convention dirigé des charges positives vers les charges négatives.

En faisant la somme des deux vecteurs  $r_{SO}$ , on obtient le moment dipolaire  $r_{SO_2}$  de la molécule qui est dirigé suivant la bissectrice de l'angle OSO.

#### Exercice V. 5. 4.



H<sub>2</sub>O ; H<sub>2</sub>S ; H<sub>2</sub>Se et H<sub>2</sub>Te sont des molécules de type AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub> de forme en V

D'après la théorie de Gillespie, plus l'atome central est électronégatif, plus les angles de liaison sont grands. Les électrons de la liaison sont plus attirés vers l'atome central et la force de répulsion entre les électrons augmente, entraînant une ouverture de l'angle.

L'électronégativité des atomes O, S, Se et Te varie dans le sens :



D'où :  $H\hat{O}H \text{ f } H\hat{S}H \text{ f } H\hat{S}eH \text{ f } H\hat{T}eH$

### Exercice V. 5. 5.

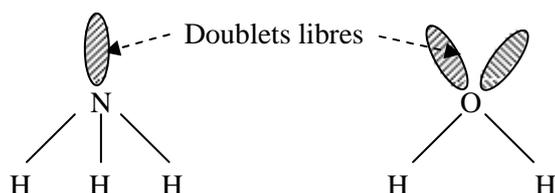
**NH**

N (Z = 7) :  $1s^2$   **$2s^2$   $2p^3$**  Cinq électrons de valence

$$(m+n) = \frac{1}{2}(5+3-0) + \frac{1}{2}(0-0) = 8/2 = 4 \quad n=3 \quad m=1$$

La molécule NH est de type AX E de forme en pyramide triangulaire.

La molécule H O est de type AX E de forme en V (voir exercice V.5.1)



D'après la théorie de Gillespie, un doublet libre occupe plus d'espace qu'une paire liante.

Ce qui explique que l'angle  $\widehat{H\dot{N}H}$  est supérieur à l'angle  $\widehat{H\dot{O}H}$

### Exercice V. 5. 6.

**BCl<sub>3</sub> et BF<sub>3</sub>**

B (Z = 5)  $1s^2$   **$2s^2$   $2p^1$**

$$(m+n) = \frac{1}{2}(3+3-0) + \frac{1}{2}(0-0) = 6/2 = 3 \quad n=3 \quad m=0$$

Trois électrons de valence du bore assurent trois liaisons avec trois atomes de chlore ou de fluor.

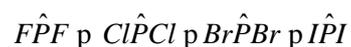
Donc les molécules **BCl<sub>3</sub>** et **BF<sub>3</sub>** sont de type AX<sub>3</sub> de forme triangulaire plane. Nous savons que, plus l'électronégativité des atomes liés est élevée, plus les angles de liaison entre deux paires liantes diminuent. L'électronégativité des atomes de fluor étant supérieure à celle des atomes de chlore, la valeur de l'angle  $\widehat{F\dot{B}F}$  est donc inférieure à celle de l'angle  $\widehat{Cl\dot{B}Cl}$

### Exercice V. 5. 5. 7.

L'électronégativité des atomes F, Cl, Br, I varie dans le sens :

F) > Cl) > Br) > I)

Nous savons que plus l'électronégativité des atomes liés est élevée, plus les angles de liaison entre deux paires liantes diminuent, d'où :

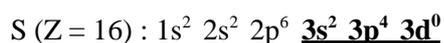


$$97^\circ 8 \quad 100^\circ 3 \quad 101^\circ \quad 102^\circ$$

### **Exercice V. 5. 5. 8.**

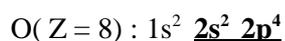
**Les molécules  $\text{SCl}_2$  et  $\text{OCl}_2$**

**$\text{SCl}_2$**



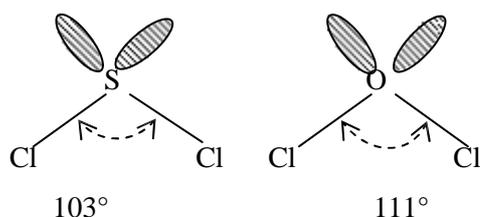
$$(m+n) = \frac{1}{2}(6+2-0) + \frac{1}{2}(0-0) = 8/2 = 4 \quad n=2 \quad m=2$$

**$\text{OCl}_2$**



$$(m+n) = \frac{1}{2}(6+2-0) + \frac{1}{2}(0-0) = 8/2 = 4 \quad n=2 \quad m=2$$

Deux doublets libres sur l'oxygène ou sur le soufre. Les molécules  $\text{SCl}_2$  et  $\text{OCl}_2$  sont de type  $\text{AX}_2\text{E}_2$ .



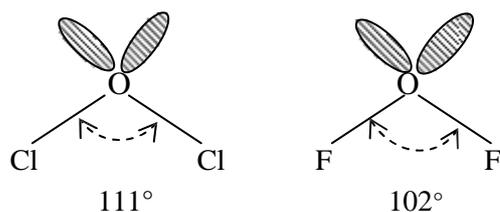
L'électronégativité du soufre est inférieure à celle de l'oxygène :

$$(S) < (O).$$

Quand l'électronégativité de l'atome central augmente, les doublets de la liaison sont plus attirés par cet atome.

La répulsion entre les doublets liants est plus forte, et par conséquent, l'angle augmente.

**Les molécules  $\text{OCl}_2$  et  $\text{OF}_2$  :**



L'électronégativité du fluor est supérieure à celle du chlore :  $(\text{F}) > (\text{Cl})$ .

Quand l'électronégativité des atomes liés augmente, les doublets de la liaison sont plus attirés par ces atomes.

La répulsion entre les doublets devient plus faible et par conséquent, l'angle diminue.

