



CAHIER PASS

UE 1.1

ATOMES et MOLÉCULES

2021/ 2022

SIGNIFICATION DES PICTOGRAMMES



Astuce
Moyen mnémotechnique



Matière à raisonnement / à réflexion
Raisonnement à connaître



Matière à par cœur
Notion à savoir par cœur



Notion qui tombe régulièrement en épreuve



Notion nouvelle par rapport au cours de l'an dernier

ATOMES et MOLÉCULES

Table des matières

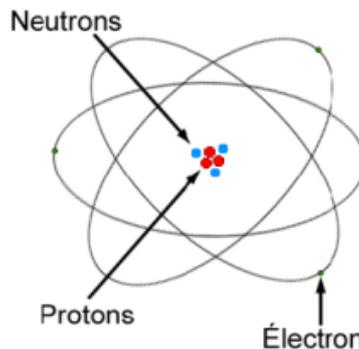
I. LES ATOMES.....	3
A. LA STRUCTURE DE L'ATOME	3
1. Structure de l'atome d'hydrogène.....	3
2. L'atome poly électronique	6
B. LE TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS	9
1. Description.....	9
2. Propriétés des éléments	11
C. COUCHE DE VALENCE.....	12
1. Définition	12
2. Exemples de couche de valence	12
D. ÉLECTRONÉGATIVITÉ	13
II. LES MOLÉCULES.....	14
A. LES TYPES DE LIAISONS	14
B. APPROCHE QUALITATIVE DE LA COVALENCE	15
1. Représentation de Lewis.....	15
2. La théorie RPEV (répulsion des paires électroniques de valence)	17
3. La théorie des Orbitales Moléculaires OM.....	21
4. La théorie de l'Hybridation	24
C. LES COMPLEXES	26
1. Généralités.....	26
2. La théorie du champ cristallin.....	26
3. Exemples de complexes	27
4. Propriétés des complexes	29
ANNALES CLASSÉES CORRIGÉES DES 3 DERNIÈRES ANNÉES	30
SUJETS	30
Année 2020-2021	30
Année 2019-2020	30
Année 2018-2019	31
CORRECTIONS.....	32
Année 2020-2021	32
Année 2019-2020	33
Année 2018-2019	34

I. LES ATOMES

A. LA STRUCTURE DE L'ATOME

1. Structure de l'atome d'hydrogène

- Atome :
- plus petite partie d'un élément qui existe à l'état non combiné
 - électriquement neutre
 - constitué de particules élémentaires :
 - noyau :
 - particules : proton (>0) et neutron (=0)
 - ensemble : chargé positivement
 - C'est là que la masse de l'atome est concentrée
 - responsable des propriétés physiques
 - électrons (nuage électronique) :
 - particules : électrons (<0)
 - chargé négativement
 - responsable des propriétés chimiques



Un électron va être défini par :

- un niveau énergétique quantifié
- un mouvement autour du noyau

Le **mouvement de l'électron** autour du noyau va être décrit par l'équation de Schrödinger (1887 – 1961) :

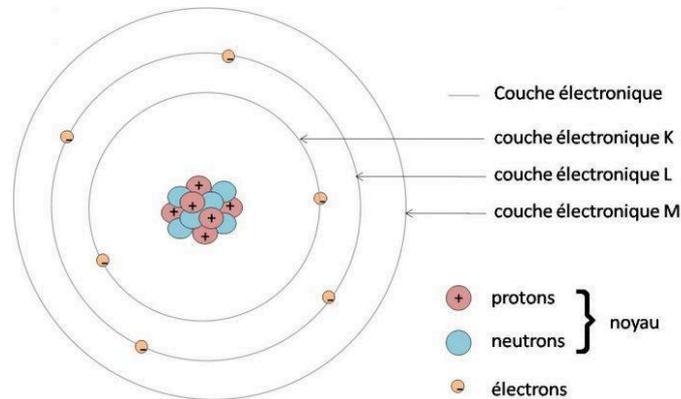
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi = E\Psi. \quad \text{A NE PAS APPRENDRE !!!}$$

Le résultat de cette équation a donné 4 nombres quantiques : n , ℓ , m_ℓ et m_s .



Nombre quantique principal	$n = 1, 2, 3, \dots$	Couche principale K, L, M, N, ...
Nombre quantique secondaire ou azimutal	ℓ va de 0 à $n - 1$ en progressant par valeurs entières	Sous-couche s, p, d, f, \dots
Nombre quantique magnétique orbital	m_ℓ va de $-\ell$ à $+\ell$ en progressant par valeurs entières ($2\ell + 1$ valeurs)	Projection du moment cinétique L_z : Orientation spatiale de la sous-couche.
Nombre quantique magnétique de spin	m_s va de $-s$ à $+s$ en progressant par valeurs entières	Projection du moment magnétique μ_s : Orientation du moment magnétique.

Ex : Pour l'atome d'hydrogène : 1 seul électron
 $n = 1$ couche K (1^{ère} ligne du tableau)
 couche quantifiée : valeur de l'énergie de la couche : E (en eV) = $-13,6 / n^2$



Une orbitale atomique est un volume contenant l'électron avec 95% de chance.

La trajectoire d'un électron est trop chaotique pour être mesurable. Lorsque l'électron est lié à l'atome, il possède une énergie constante et cette énergie lui permet de se déplacer aléatoirement dans un volume bien particulier.

Remarque : plus n est grand, plus la taille de l'orbitale est grande.

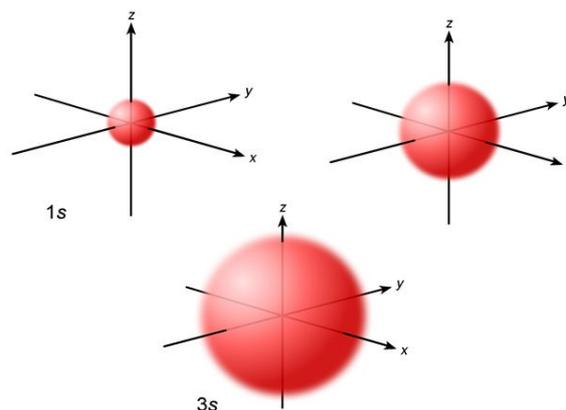
Au sein d'une couche, il existe plusieurs sous-couches dépendant de la valeur du nombre quantique ℓ :

■ Pour n'importe quelle couche principale n , la valeur $\ell = 0$ correspond à la sous-couche s .

Il n'en existe qu'une par couche principale.

■ Une orbitale s est de forme sphérique.

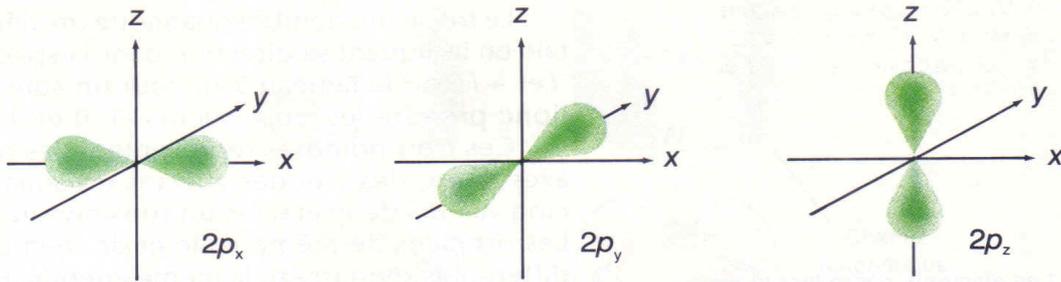
Plus le n de la couche principale est élevée, plus la sous-couche s est de grande taille. Lorsque $\ell = 0$, la seule valeur de m_ℓ possible est 0 (car m_ℓ varie par valeur entière depuis $-\ell$ à $+\ell$, donc de 0 à 0) signifiant qu'il n'y a qu'une forme possible pour cette OA.



Dans ce type de représentation, le centre du repère correspond au noyau de l'atome.

■ La valeur $\ell = 1$ correspond à la sous-couche p et sa forme est constituée de 2 lobes.

Les deux lobes constituent une OA. L'électron peut se trouver dans l'un ou l'autre des lobes. Pour cette sous-couche, m_ℓ peut valoir -1 , 0 et 1 , ce qui signifie 3 orientations différentes : ces orientations suivent les axes x , y et z et c'est pourquoi on les nomme OA p_x , p_y et p_z .



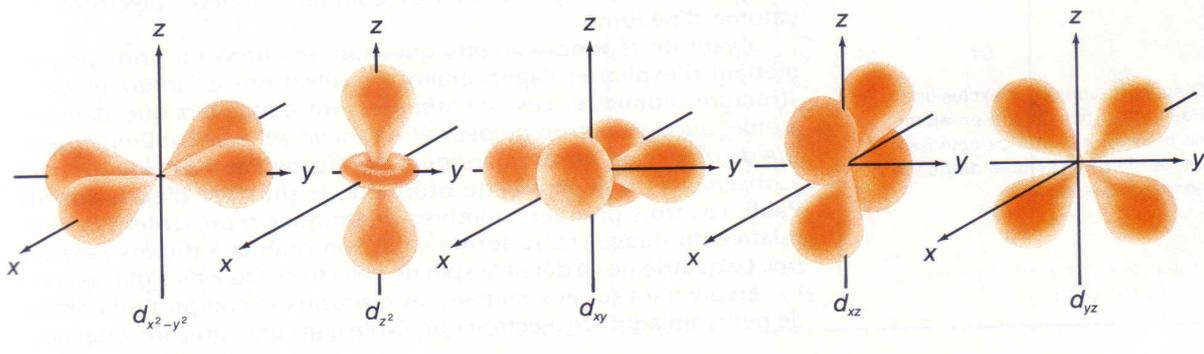
L'orbitale p n'apparaît qu'à partir de la couche principale $n = 2$. Sur la couche $n = 1$, ℓ ne peut prendre que 0 comme valeur.

■ Les orbitales s et p contiennent une infinité de plans de symétrie.

Tout plan qui passe par le centre est un plan de symétrie pour les orbitales s . Tout plan qui contient l'un des axes est un plan de symétrie pour les orbitales p (l'axe x pour les OA p_x et ainsi de suite)

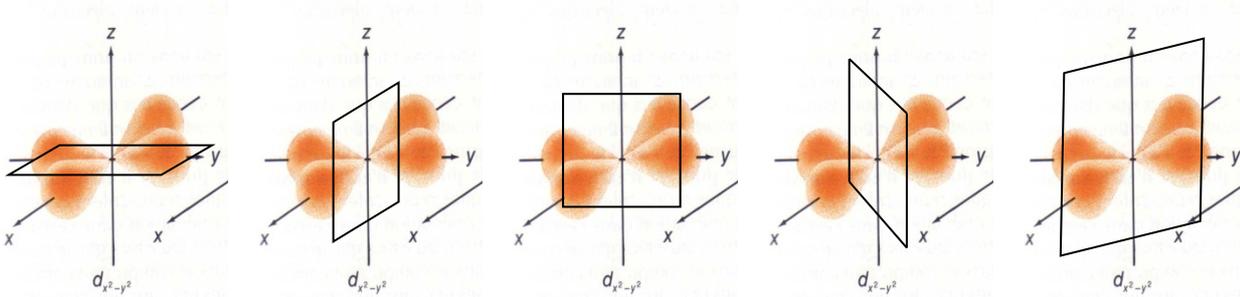
■ La valeur $\ell = 2$ correspond à la sous-couche de type d .

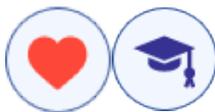
Elles sont de formes complexes : plusieurs lobes, une bouée entourant les lobes... A partir de $\ell = 2$, il peut y avoir 5 valeurs possibles de m_ℓ : $-2, -1, 0, 1$ et 2 ce qui traduit 5 orientations différentes. A ce stade de complexité, la forme même de l'orbitale peut être différente :



Les OA de type d sont notées : $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} et d_{z^2} . On notera que les 3 OA d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} sont constituées de 4 lobes pointant vers les diagonales des axes (ce sont les d_{ϵ}) et que les OA $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} ont des lobes pointant dans la même direction que les axes (ce sont les d_{γ}). Les OA d n'apparaissent qu'à partir de $n = 3$.

■ Les orbitales d contiennent 5 plans de symétrie, sauf la d_{z^2} qui en contient une infinité.

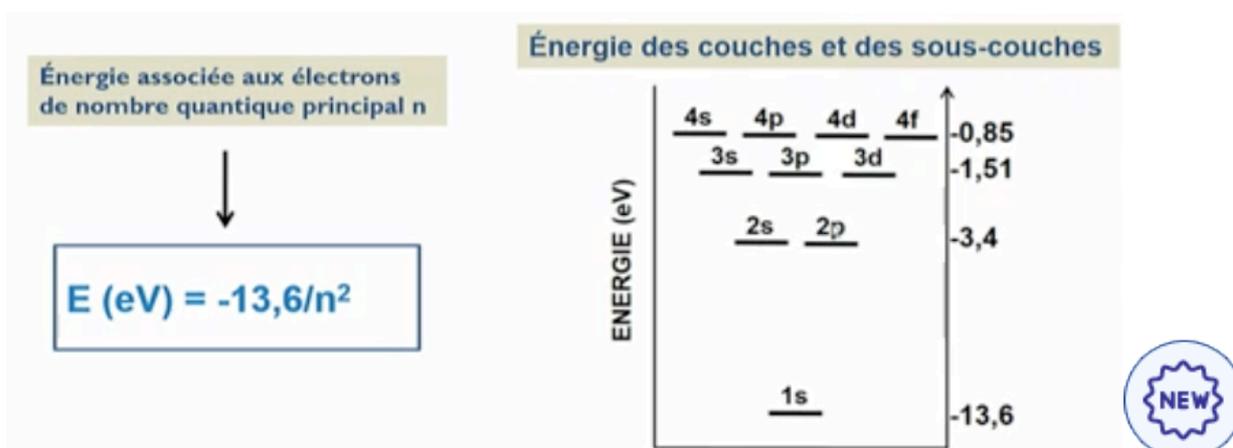




■ Bilan :

Nombre quantiques et orbitales					
n	couches	l	sous-couches	m_l	orbitales
1	K	0	1s	0	s
2	L	0	2s	0	s
		1	2p	-1, 0, +1	p_x, p_y, p_z
3	M	0	3s	0	s
		1	3p	-1, 0, +1	p_x, p_y, p_z
		2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	$d_{x^2-y^2}, d_{zx}, d_{z^2}, d_{yx}, d_{xy}$
4	N	0	4s	0	s
		1	4p	-1, 0, +1	p_x, p_y, p_z
		2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	$d_{x^2-y^2}, d_{zx}, d_{z^2}, d_{yx}, d_{xy}$
		3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	Hors programme

Pour l'hydrogène :



Les sous-couches correspondant au même niveau n (s et p) ont la même énergie : leurs niveaux sont dits « dégénérés ».

2. L'atome poly électronique

■ **Principe de Pauli** : Principe d'exclusion : chaque orbitale peut contenir 2 électrons au maximum de nombre m_s opposés.

2 électrons d'un atome ne peuvent avoir le même jeu des 4 nombres quantiques

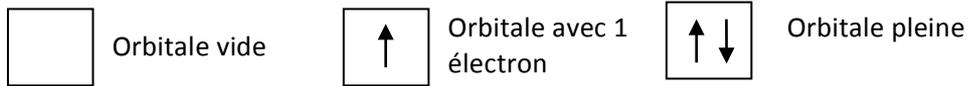
Sur 2 électrons, la différence se joue sur le nombre m_s . Le nombre quantique de spin s vaut $\frac{1}{2}$ pour l'électron. Comme m_s va de $-s$ à $+s$ en progressant par valeurs entières, alors un électron ne peut avoir que 2 valeurs de m_s possibles : $-\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2}$. Une orbitale ne peut donc contenir que 2 électrons au maximum.

Pour représenter les OA d'un atome, on utilise également une représentation de l'atome sous forme de "case quantique". Chaque case correspond à une orbitale.

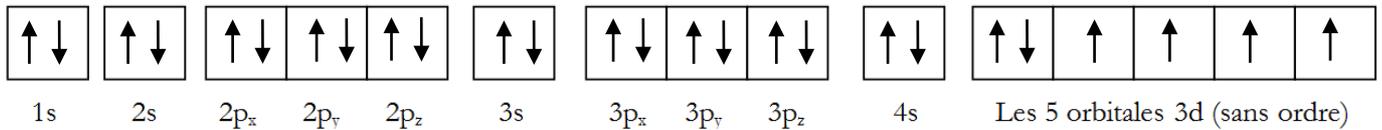
On liste dans l'ordre les orbitales atomiques, classées par nombre n , puis par nombre l . On ne prend pas la peine de préciser les valeurs de m_l , mais on dessine une case pour chaque possibilité.



On représente les électrons par une flèche inclinée vers le haut pour le premier électron, puis une flèche inclinée vers le bas pour le second.



Exemple : le Fer ($Z = 26$)

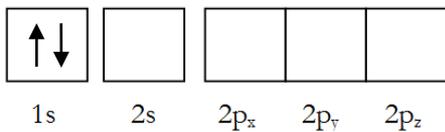


■ **Règle de Hund** : on remplit toutes les orbitales d'une sous-couche par un électron célibataire avant de compléter chaque orbitale par un deuxième.

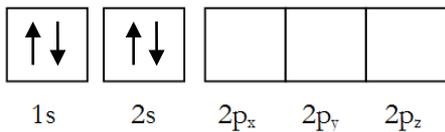
On ne remplit pas une orbitale avec immédiatement 2 électrons sauf les s. On remplit d'abord chaque orbitale d'une sous-couche par un électron, puis s'il en reste, on re-remplit les OA avec un deuxième :

Exemple de l'oxygène : $Z = 8$ électrons.

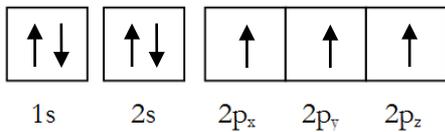
En premier la 1s avec un électron, puis immédiatement un deuxième :



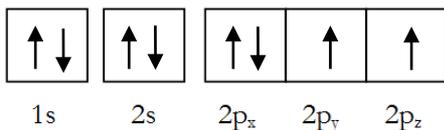
De la même manière, on remplit la 2s avec un électron, puis immédiatement un deuxième :



Cependant l'orbitale 2p comporte 3 orientations : on remplit en premier chacune avec un électron (il en reste 4 et on a 3 places, cela convient) :



On revient au début de l'orbitale 2p et on complète chacune avec ce qu'il reste (il n'en reste qu'un !)

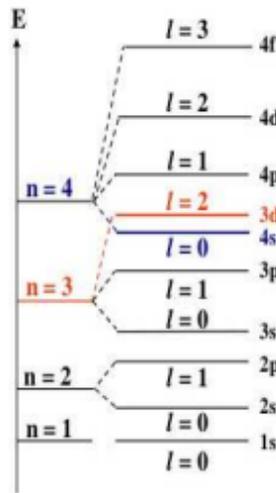
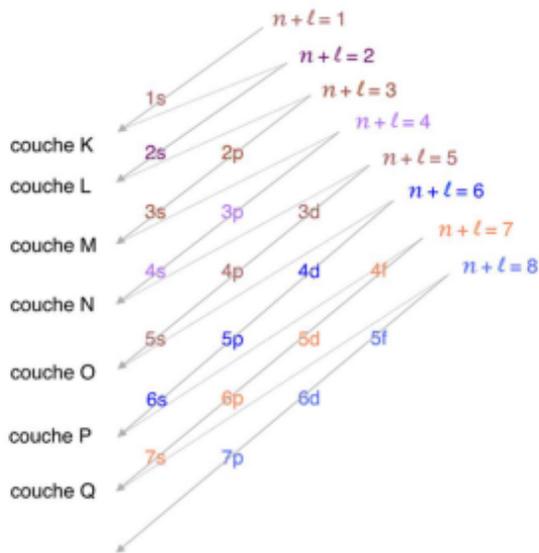


■ **Règle de Klechkowski.**



Les électrons se répartissent dans l'atome en occupant les orbitales dans l'ordre croissant de n et ℓ .

L'énergie des sous-couches d'un même niveau n va varier car il y a un effet d'écran des électrons internes.



!! : cas des sous-couches 4s et 3d :

4s : $n = 4 ; l = 0 \Rightarrow n + l = 4$

3d : $n = 3 ; l = 2 \Rightarrow n + l = 5$

$(n + l)_{4s} < (n + l)_{3d} \Rightarrow E_{4s} < E_{3d}$

Les électrons occupent d'abord le niveau "4s" avant le niveau "3d", de même entre les niveaux "5s" et "4d".



Mais il y a **2 exceptions** dans cet ordre à connaître par cœur !

Règle de remplissage de Klechkowski

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4 5s 4d
 inversion inversion

La 4s se remplit et se vide avant l'orbitale 3d.

De ce fait, une orbitale s contient 2 électrons au maximum, une orbitale p en contient 6, 10 pour une d.

On peut représenter les électrons de l'atome par une simple liste des orbitales : configuration électronique ou formule électronique

Avec en puissance le nombre d'électrons sur l'orbitale.

Exemples :

L'azote ($Z = 7$) : $1s^2 2s^2 2p^3$

Le fer ($Z = 26$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

On peut également réduire la formule électronique réduite en utilisant celle du gaz rare précédent :

Fer ($Z = 26$) : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$

Attention si une question porte sur l'ordre des couches, il ne faut pas oublier l'inversion 4s et 3d. Si une question porte simplement sur la formule électronique, vous pouvez ne pas écrire l'inversion :

Fe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

En général, écrire l'inversion de façon systématique permet de ne jamais l'oublier, mais ne dites pas faux à toute formule électronique sans inversion : lisez ce que l'on vous demande.

B. LE TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1. Description

Le tableau périodique des éléments a été créé par Mendeliev (1838 – 1907). Les éléments sont classés par Z croissant.

Les éléments des 4 premières lignes *peuvent* être appris par cœur pour accélérer la résolution d'exercices.

■ Les lignes se nomment périodes et les colonnes les groupes.

1	H ¹																	He ²
2	Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
3	Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
4	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶



Chaque ligne (période) correspond à des éléments qui remplissent progressivement la couche n de même numéro.

Chaque colonne correspond à des groupes d'éléments qui ont la même configuration de remplissage de leur couche externe : cela signifie que leurs propriétés et leurs réactivités sont similaires.

Attention, les éléments de transition regroupent toutes les colonnes de 3 à 12. Attention : H n'est pas considéré comme un alcalin (différentes propriétés physicochimiques).

On dénomme parfois la fin de configuration électronique des groupes par les notations suivantes :

■ Les blocs correspondent aux groupes d'éléments qui remplissent une sous-couche particulière de leur orbitale.

Attention, l'hélium ne fait pas partie du bloc p , il fait partie du bloc s (il remplit son orbitale $1s$).

1	H ¹																	He ²
2	Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
3	Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
4	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶

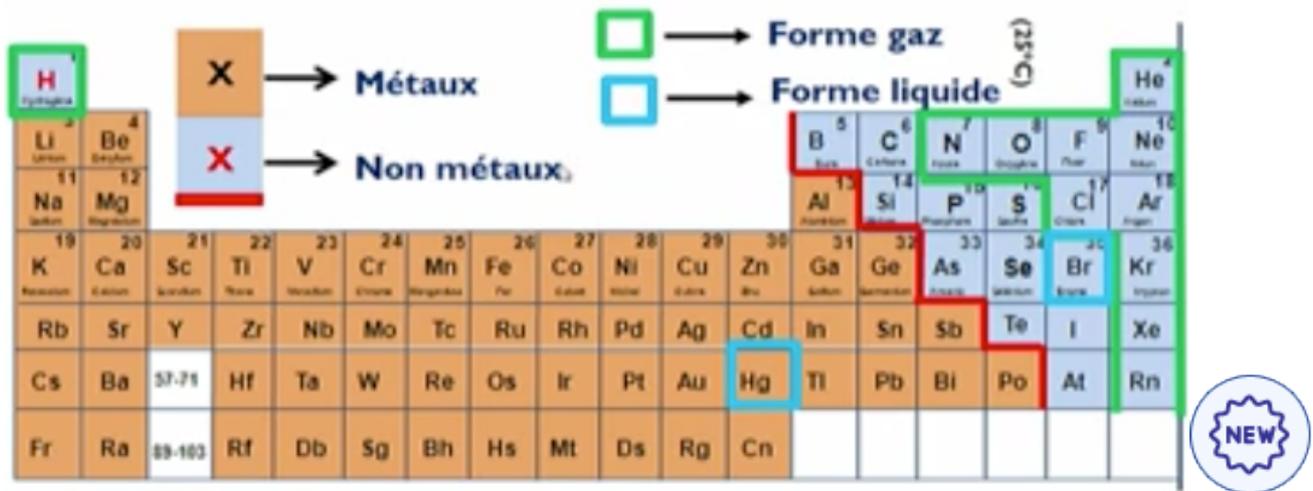
Bloc s (éléments 1-2), Bloc d (éléments 3-12), Bloc p (éléments 13-18)

La réactivité des éléments s'explique par la recherche spontanée d'une structure stable : celle du gaz rare précédent ou suivant (selon le plus proche). Cette structure s'obtient soit en s'ionisant de façon à ne conserver que des couches pleines, soit en fabriquant des liaisons.

Les éléments sont séparés en deux groupes : métaux et non métaux.

La frontière a été simplifiée car il existe des éléments intermédiaires.

Il existe également des éléments gazeux et des éléments liquides.

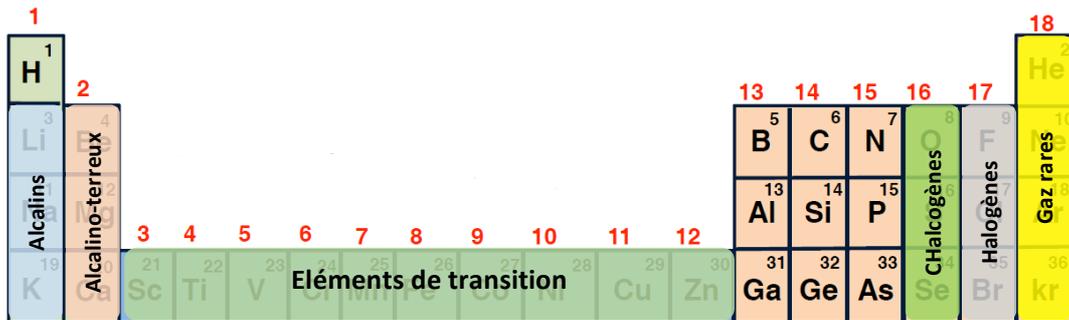


■ **Les métaux :**

Sont à gauche dans le tableau sauf H : n'est pas un métal.
 Les métaux conduisent bien l'électricité et la chaleur.
 Ils sont déformables (ductibles).
 Ils ont tendance à donner facilement des ions positifs.
 Cas particulier : Le mercure : seul métal liquide à P standard et à 25°C.

■ **Les non métaux :**

Sont à droite dans le tableau sauf H qui est à gauche.
 Ce sont de mauvais conducteurs électriques et thermiques (isolants).
 Ils ont tendance à donner spontanément des ions négatifs.
 Ils sont sous la forme gazeuse (mono ou polyatomique) : ex : Cl₂
 Le Brome (Br) est l'unique non métal liquide sous conditions standards. On le rencontre sous la forme polyatomique Br₂ (dibrome).



Alcalins : ns ¹ (sauf H)	Chalcogènes : ns ² np ⁴
Alcalino-terreux : ns ²	Halogènes : ns ² np ⁵
Eléments de transition : remplissage de d	Gaz rares : ns ² np ⁶

Exemple : le Fluor (Z = 9) : 1s² 2s² 2p⁵ finit bien par une forme ns² np⁵

2. Propriétés des éléments

■ L'hydrogène H : $1s^1$.

S'ionise difficilement. Sous forme H^+ réagit immédiatement : n'est jamais seul. Peut former l'ion hydrure H^- .

■ Les alcalins : ns^1 (principaux à connaître : Li, Na et K).

Sont électropositifs (repousse les électrons) et réducteurs. Libère facilement leur unique électron pour former des ions monovalents positifs Li^+ , K^+ , Na^+ . Réagissent très violemment avec l'eau sous forme métal.

■ Les alcalino-terreux : ns^2 (principaux à connaître : Ca, Be, Mg).

Forment facilement des ions bivalents positifs : Ca^{2+} , Mg^{2+} en perdant 2 électrons pour atteindre la configuration électronique du gaz rare le plus proche. Ils forment des sels ioniques. Ex : $CaCl_2$, $MgCl_2$
SAUF Be qui forme plutôt des molécules covalentes (car plus petit) : $BeCl_2$.

■ Les chalcogènes : $ns^2 np^4$ (principaux à connaître : O et S).

Forment très facilement des anions chargés 2^- : O^{2-} et S^{2-} en gagnant 2 électrons pour atteindre la configuration électronique du gaz rare le plus proche

■ Les halogènes : $ns^2 np^5$ (principaux à connaître : F, Cl, Br, I).

Gagnent facilement un électron pour former des ions négatifs F^- , Cl^- , Br^- , I^- .
Forment facilement des petites molécules stables F_2 , Cl_2 , I_2 , Br_2 ou instables HCl , HBr , HF , HI .

■ Les gaz rares ou gaz nobles: $ns^2 np^6$ (principaux à connaître : He, Ne, Ar, Kr, Xe)

Possèdent leur couche de valence remplie et donc sont très stables et ne réagissent quasiment pas.
Sont dit inertes mais quelques molécules parfois se forment comme le XeF_4 .

■ Les métaux de transition : remplissage des OA d (Bien connaître la première série de Sc → Cu).

Ont des ionisations positives diverses (qu'on appelle le degré d'oxydation) : Fe^{2+} ion ferreux ou Fe^{3+} ion ferrique, etc.

Ils forment facilement des alliages avec d'autres métaux et des complexes.

Connaître la première ligne...



Éléments exceptions à la règle de Klechkowski :

d^4 (règle de demi saturation) et d^9 (règle de saturation) n'existent pas :

En réalité, lorsqu'une orbitale d est à moitié remplie (5 électrons) ou remplie (10 électrons), elle est bien plus stable que les autres orbitales d'un point de vue énergétique. Les atomes auront donc une tendance naturelle à favoriser ces remplissages particuliers.

Conséquence : les éléments suivants privilégient le remplissage ou le demi-remplissage de leur orbitale d au détriment de leur orbitale s précédente :

Exceptions à connaître :

Demi-saturation :	Chrome (Cr) (Z = 24)	$4s^1 3d^5$
	Molybdène (Mo) (Z = 42)	$5s^1 4d^5$
Saturation :	Cuivre (Cu) (Z = 29)	$4s^1 3d^{10}$
	Argent (Ag) (Z = 47)	$5s^1 4d^{10}$
	Or (Au) (Z = 79)	$6s^1 5d^{10}$

C. COUCHE DE VALENCE

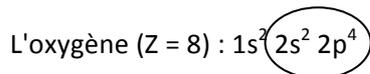
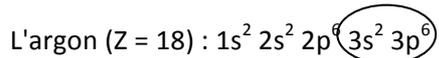
1. Définition

Les électrons qui participent aux liaisons entre atomes sont appelés **électrons de valence**.

La couche de valence est la dernière couche principale.

Elle est déterminante dans l'explication des propriétés des atomes à s'assembler en molécules.

Exemples :



Le nombre d'électrons de valence est la quantité d'électrons présents dans la couche de valence.

Lewis (1875-1946) propose une représentation des atomes qui correspond mieux à l'écriture des molécules.

(1) On ne représente autour du symbole de l'atome que les électrons de valence.

(2) Les orbitales entièrement remplies (2 électrons appariés) sont représentée par un **▬** qu'on appelle doublet non liant.

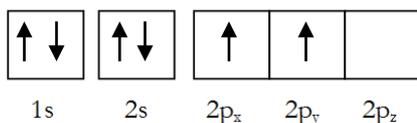
(3) Les orbitales demi-remplies (1 seul électron) sont représentée par un **●**.

2. Exemples de couche de valence

Exemples :

Le carbone (Z = 6) :

Carbone à l'état fondamental (Z = 6) :



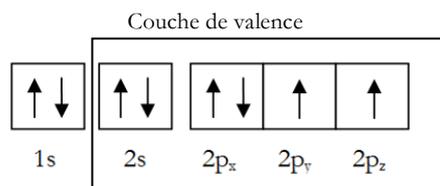
2 liaisons possibles



Exemples :

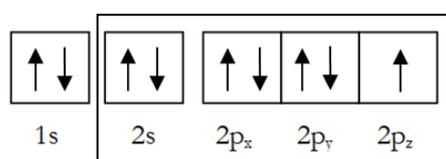
L'oxygène (Z = 8) :

La couche de valence révèle
2 paires d'électrons et 2
électrons seuls



Le fluor (Z=9)

La couche de valence révèle
3 paires d'électrons et 1
électron seul



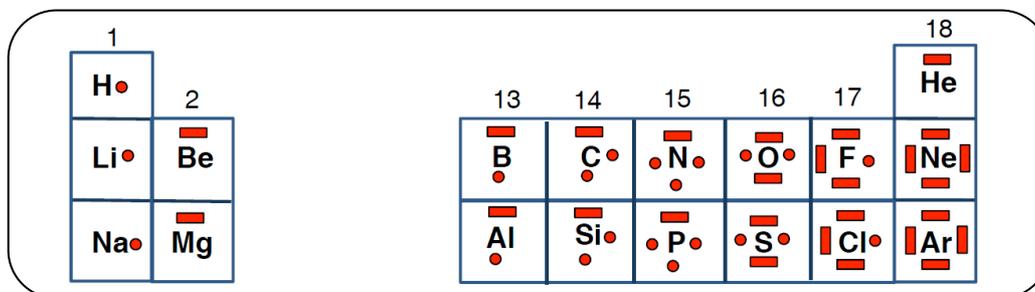
Atome monovalent : 1 électron célibataire (ex : H , Cl, F, I, Br, ...)

Atome divalent : 2 électrons célibataires (ex : O, S, ...)

Atome trivalent : 3 électrons célibataires (ex : N, P, ...)

Atomes tétravalents : 4 électrons célibataires (ex : C excité C*, ...)

Représentations de Lewis utile à connaître à l'avance.



D. ÉLECTRONÉGATIVITÉ

L'électronégativité (EN) est l'aptitude d'un atome à attirer à lui le doublet d'électrons lors de la formation d'une liaison

Ex : si A est plus électronégatif que B, il attire vers lui les électrons de la liaison :



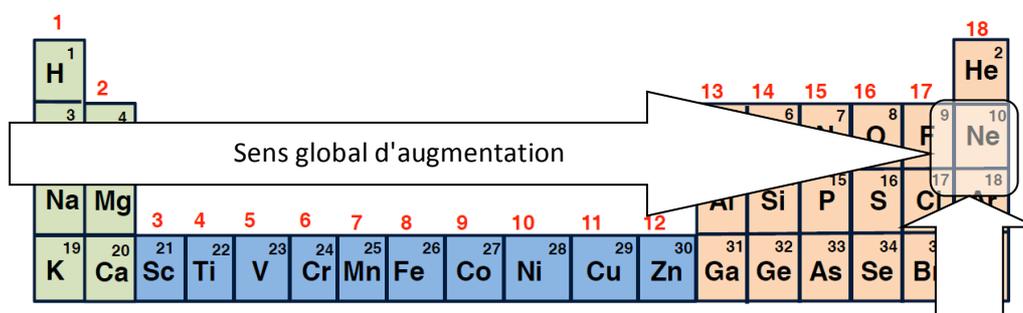
Les atomes électronégatifs retiennent plus souvent de leur côté la paire d'électrons déséquilibrant les charges électriques entre les deux atomes.

Comparaison des électronégativités :

L'augmentation de l'électronégativité, d'élément en élément, est dirigée vers le fluor, quand on lit de gauche à droite ou du bas vers le haut.

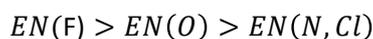
Le fluor est l'élément le plus électronégatif

Les gaz rares n'ont pas d'électronégativité



A connaître :

Principalement les relations suivantes : l'électronégativité du fluor dépasse celle de l'oxygène qui dépasse celle de l'azote et du chlore. Les électronégativités du chlore et de l'azote sont similaires.



II. LES MOLÉCULES

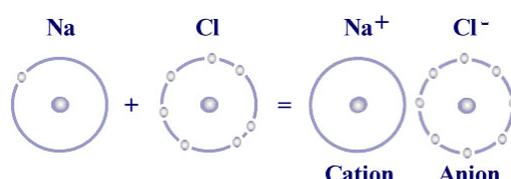
A. LES TYPES DE LIAISONS

Il existe des liaisons fortes et des liaisons faibles.

Les liaisons fortes :

■ La liaison ionique pure

Elle s'effectue entre un ion chargé positivement et un ion chargé négativement. Les deux ions se rapprochent et se maintiennent *quasiment* au contact l'un de l'autre par attraction électrostatique. Il résulte un cristal ionique. Exemple avec le sodium et le chlore.



A titre indicatif : Les ions utiles à connaître.

Na ⁺	Sodium	Fe ²⁺	Ferreux	SO ₃ ²⁻	Sulfite
K ⁺	Potassium	Fe ³⁺	Ferrique	HCO ₃ ⁻	Bicarbonate
Cl ⁻	Chlorure	Mg ²⁺	Magnésium	CN ⁻	Cyanure
H ⁺	Proton (oxonium)	CO ₃ ²⁻	Carbonate	HO ⁻	Hydroxyde
Li ⁺	Lithium	NO ₃ ⁻	Nitrate	PO ₄ ³⁻	Phosphate
I ⁻	Iodure	NO ₂ ⁻	Nitrite		
Ca ²⁺	Calcium	SO ₄ ²⁻	Sulfate		

■ La liaison covalente pure

Chaque atome, pour former une liaison covalente entre deux atomes identiques, mettent en commun l'un de leurs électrons, formant une *paire d'électron* (doublet liant) qui unit les 2 atomes. La paire appartient alors aux deux atomes en même temps. Ex : Cl-Cl

■ La liaison iono-covalente (mixte)

Un certain pourcentage de liaisons ionique et de liaison covalente au sein d'une même liaison. Cela se rencontre avec des atomes qui ont des valeurs d'électronégativité différente.

Ex : H-Cl



■ La liaison métallique

C'est la délocalisation de certains électrons dans des bandes d'énergie. Un assemblage métallique contient de nombreux électrons libres assurant la cohésion des atomes.

Les liaisons faibles :

Les énergies de ces liaisons sont en moyenne au moins 10 fois plus faibles que les liaisons fortes. Il existe notamment **la liaison de Van Der Waals (VDW)** et **la liaison hydrogène**.

B. APPROCHE QUALITATIVE DE LA COVALENCE

1. Représentation de Lewis

■ La liaison covalente normale

C'est la mise en commun d'une paire d'électron. Chaque atome gagne ainsi un électron lors de la liaison. L'objectif étant d'acquérir la configuration du gaz rare le plus proche, c'est à dire remplir complètement sa couche de valence.



Exemple : le dichlore Cl₂ :

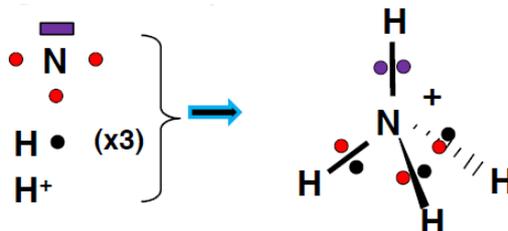


■ La liaison covalente de coordination ou dative

Aussi appelée liaison donneur-accepteur ou liaison dative. Ici, l'un des atomes A fournit directement un doublet non liant d'électron à un autre atome B. Il faut pour cela que l'atome B possède une orbitale complètement vide pour accueillir la paire. Il en résulte parfois des charges le long de la molécule (excès ou défaut d'électron sur un atome).



Exemple : le NH₄⁺.



Au final, la liaison dative est indiscernable des autres liaisons puisque cela reste des liaisons covalentes. La charge + est conservée pour information : la molécule possède un déséquilibre de protons par rapport aux électrons.

■ Règles de remplissage des couches.

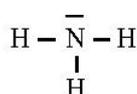
Les atomes cherchent spontanément à remplir leur couche de valence, de façon à acquérir la même structure électronique que le gaz rare le plus proche.

La règle du duet : est valable pour H et He. Ils cherchent à remplir leur couche 1s avec 2 électrons.

Ex : H· + ·H donne H-H

La règle de l'octet : est valable pour les éléments qui remplissent leur couche s et p de façon à obtenir 8 électrons. Il s'agit essentiellement de C, N, O, F qui remplissent 2s² 2p⁶.

Ex : N + H + H + H donne

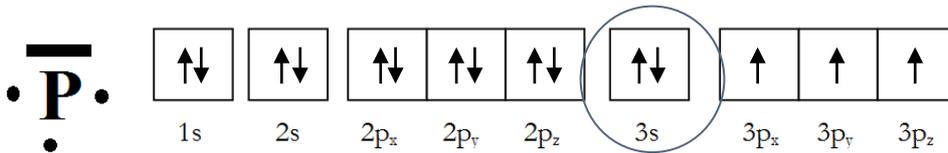


L'atome d'azote a bien 8 électrons autour de lui

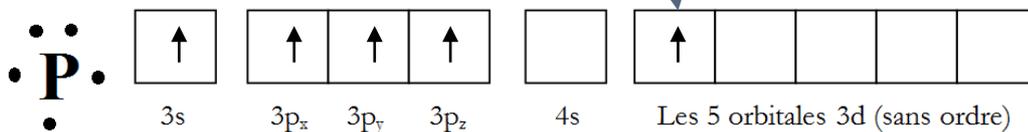
Il faut bien se rappeler que ces règles ne constituent pas une absolue vérité. De nombreux édifices chimiques contredisent ces règles, qui ne constituent qu'un modèle simplifié pour expliquer la construction des molécules.

Exemple d'hypervalence :

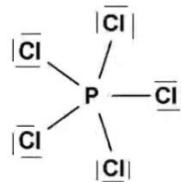
Le pentachlorure de phosphore PCl_5 est une molécule qui contredit la règle de l'octet puisque 5 liaisons sont formées sur le phosphore, ce qui fait théoriquement 5 paires d'électrons sur sa couche de valence, au lieu de 4. Le phosphore ($Z = 15$) passe en état hypervalent (excité). A l'origine, la représentation de Lewis est :



Lors du passage à l'état hypervalent, un électron du doublet non liant 3s migre vers la première orbitale 3d. Le doublet se "casse" donc pour former 2 électrons célibataires prêt à former des liaisons covalentes.



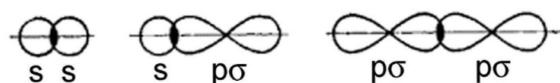
L'électron de l'orbitale 3s ne migre pas vers la 4s car la couche 3d est plus proche d'un point de vue énergétique. On obtient la molécule suivante :



Au final, l'atome de phosphore a 10 électrons autour de lui, il ne respecte donc pas la règle de l'octet.

■ Différents types de liaisons covalentes :

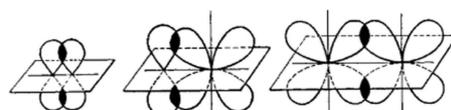
Liaison σ : toujours simple



Une liaison σ peut être obtenue par un recouvrement axial (selon un seul axe) entre :

- deux orbitales s (ex : H_2)
- ou une orbitales et une orbitale p (ex : O-H dans H_2O)
- ou deux orbitales p (ex : Cl-Cl dans Cl_2)

Liaison π : cas de liaison multiple (la première est toujours σ , les suivantes seront des liaisons π)



Une liaison π peut être obtenue uniquement par un recouvrement latéral de deux orbitales p.

- Ex :
- dans le dioxygène $O=O$: 1 liaison est de type σ et l'autre de type π .
 - dans le diazote N_2 : 1 liaison est de type σ et 2 autres de type π .

2. La théorie RPEV (répulsion des paires électroniques de valence)

La méthode de Lewis renseigne sur les liaisons présentes dans une molécule mais ne donne aucune indication sur la géométrie dans l'espace de la molécule ; en revanche, la méthode RPEV va nous permettre de connaître la géométrie des molécules.

■ Principe.

Cela signifie **Répulsion des Paires Electroniques de Valence**. C'est une méthode pour déterminer la géométrie de la molécule. Elle se base sur un principe simpliste :

Autour d'un atome central, les liaisons simples, doubles, triples et les doublets non liants adoptent une géométrie qui favorise un espacement maximum des groupements.

C'est la répulsion électrostatique qui favorise ce résultat.

■ Règles de base.

Les doublets liant (L) et les doublets non liant (DnL) s'arrangent au maximum en respectant ces règles :

- (1) Les liaisons doubles ou triples sont considérées comme 1 seule liaison.
- (2) Le nuage électronique d'un doublet non liant (NL) est plus volumineux que celui d'un doublet de liaison.
- (3) Pour un même angle d'écartement entre deux groupements, on admet l'ordre de forces de répulsion suivant :

$$NL-NL > NL-L > L-L$$
- (4) Les répulsions sont d'autant meilleures que l'angle d'écartement de deux groupements est faible :

$$90^\circ > 109,27^\circ > 120^\circ > 180^\circ$$
- (5) Les doublets écartés à 120° ou 180° n'ont quasiment pas de répulsion électrostatique.

■ Notations.

La notation RPEV de la molécule permettra de caractériser sa géométrie.

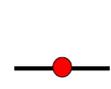
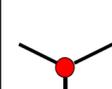
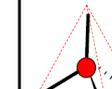
- (1) On commence par repérer l'atome central de la molécule. On le note A .
- (2) On compte le nombre n de liaisons autour de l'atome central. On le note X_n . Une double liaison ou une triple liaison compte comme une seule liaison.
- (3) On compte le nombre m de doublets non liants sur l'atome central. On le note E_m .

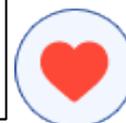
On note la molécule par l'ensemble AX_nE_m .

Avec $p = n + m$

■ Disposition générale.

Les nombres de liaisons + doublets non liants indiquent la géométrie générale et l'hybridation de l'atome central :

2 Eléments	3 Eléments	4 Eléments	5 Eléments	6 Eléments
				
Hybrid : sp	Hybrid : sp_2	Hybrid : sp_3	Non donnée	Non donnée



Exemples :

La molécule d'eau H₂O :

L'oxygène est l'atome central de l'eau. Il possède 2 liaisons avec des atomes d'hydrogène. On sait également que l'oxygène porte 2 doublets non liants.

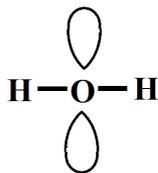
Bilan :

n = 2

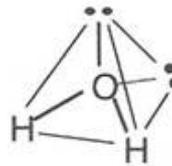
L'eau s'écrit, en notation RPEV : AX₂E₂ : la géométrie indiquée est "coudée".

m = 2

L'eau ne pourrait pas être une simple molécule plane, ni parfaitement tétraédrique :

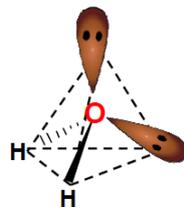


Il y a 4 interactions à 90° entre NL et L contre 4 interactions à 109,28° si l'eau était en tétraèdre.



Les doublets prennent plus d'espace que les liaisons O-H : l'eau ne peut être un parfait tétraèdre.

La bonne géométrie est donc bien "coudée", où l'angle H-O-H fait plutôt 104,45° :



La molécule de trifluorure de brome BrF₃ :

Un rapide coup d'œil à la position du brome dans la classification (halogène) montre que le brome ne peut former qu'une liaison à l'état standard. Etant sur la 4^{ème} période et du bloc p, il remplit sa couche 4p. Il possède donc de la place sur l'orbitale 4d pour passer hypervalent. On casse donc un doublet pour former les 3 liaisons :



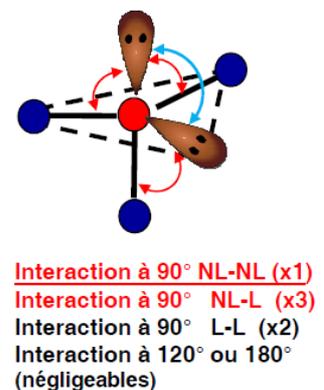
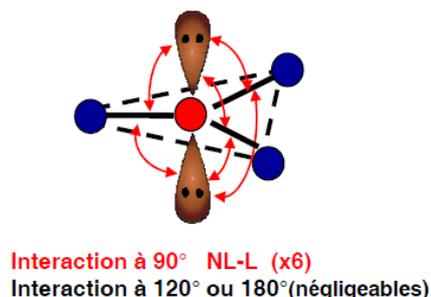
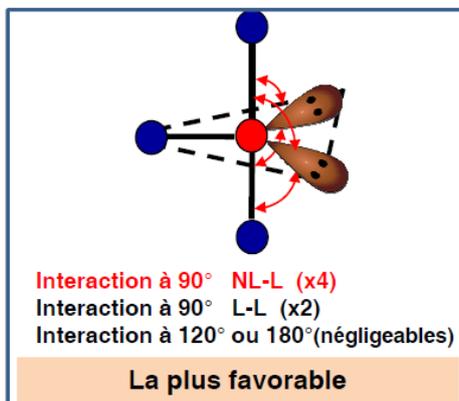
Bilan : brome atome central

n = 3

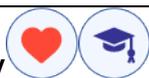
La notation RPEV est donc AX₃E₂. Sa géométrie naturelle est "en T".

m = 2

Cependant, plusieurs dispositions sont possibles :



La plus favorable est celle qui minimise les interactions les plus énergétiques.



Catalogue de géométrie RPEV

Sigle	Géométrie	Dénomination	Hyb	Exemples
AX ₂		Linéaire	sp	BeCl ₂
AX ₃		Triangulaire	sp ²	BF ₃ CO ₃ ²⁻ SO ₃ ²⁻
AX ₂ E ₁ (AX ₂ E)		Coudée	sp ²	NO ₂ ⁻ NO ₂
AX ₄		Tétraédrique	sp ³	CF ₄ CH ₄ SO ₄ ²⁻
AX ₃ E ₁ (AX ₃ E)		Pyramide à base triangle	sp ³	SOCl ₂ R-NH ₂ NH ₃
AX ₂ E ₂		Coudée	sp ³	H ₂ O
AX ₅		Bi-pyramide à base triangle	/	PCl ₅

AX ₄ E ₁ (AX ₄ E)		Bascule	/	SF ₄
AX ₃ E ₂		En T	/	BrF ₃
AX ₂ E ₃		Linéaire	/	ICl ₂ ⁻
AX ₆		Bipyramide à base carrée	/	SF ₆
AX ₅ E ₁ (AX ₅ E)		Pyramide à base carrée	/	IF ₅
AX ₄ E ₂		Plan carré	/	BrF ₄ ⁻

3. La théorie des Orbitales Moléculaires OM

■ Les orbitales moléculaires.

Pour décrire plus précisément les liaisons, on utilise la méthode LCAO (combinaison linéaire des orbitales atomiques). Lorsque les atomes forment des liaisons covalentes, les orbitales atomiques hybridées fusionnent pour former une orbitale moléculaire.

Dans le même principe qu'une OA, une "OM" est un volume qui contient la paire d'électron de la liaison avec 95% de chance. Le principe est le même qu'avec les orbitales hybridées :

Deux orbitales atomiques qui fusionnent donnent toujours 2 orbitales moléculaires

Les orbitales moléculaires ne sont pas toujours des "liaisons". Certaines contribuent à faire des liaisons covalentes tandis que d'autres résistent et empêchent ces mêmes liaisons. On parle alors **d'orbitale liante ou anti-liante.**

→ L'orbitale σ est notée **liante**. Lorsqu'une paire d'électron se trouve dedans, les deux atomes sont liés par une liaison covalente. On dit qu'elle stabilise la liaison (on parle aussi de recouvrement constructif).

→ L'orbitale σ^* qui apparaît inévitablement lors de la liaison est notée **anti-liante**. Lorsqu'une paire d'électron se trouve dedans, elle annule les effets d'une paire se trouvant dans l'orbitale liante. On dit qu'elle déstabilise la liaison (on parle aussi de recouvrement destructif).

De la même manière :

→ L'orbitale π est **liante** : une paire d'électron présente stabilise la liaison.

→ L'orbitale π^* est **anti-liante** : une paire d'électron présente déstabilise l'orbitale liante et annule la liaison.

On note également que **l'orbitale anti-liante est toujours de plus forte énergie que la liante.**

Ordre de remplissage : Chaque électron des atomes seuls doit trouver sa place sur les orbitales moléculaires selon :

- (1) On remplit les orbitales moléculaires, dans l'ordre des énergies croissantes (plus basse énergie jusqu'à plus haute), avec 2 électrons par orbitales (Règle de Pauli), jusqu'à épuiser tous les électrons des deux atomes.
- (2) On respecte la règle de Hund si plusieurs orbitales moléculaires possèdent la même énergie.

■ L'ordre de liaison.

On définit l'**ordre de liaison** :

$$N = \frac{\text{nbre d'électrons sur OM liantes} - \text{nbre d'électrons sur OM antiliantes}}{2}$$

Il définit ainsi le nombre de liaisons effectivement formées par la molécule. S'il vaut 0, c'est que la molécule n'existe pas.



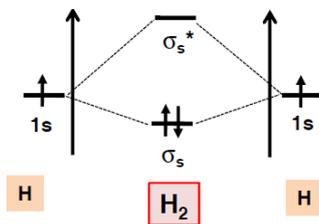
■ Diagramme d'orbitales moléculaires

Il permet de mettre, dans la même représentation, les orbitales atomiques des atomes seuls, et les orbitales moléculaires de la molécule formée, avec une échelle d'énergie.

Dans un diagramme d'orbitales moléculaires, on ne représente que la couche de valence :

■ Diagramme du dihydrogène.

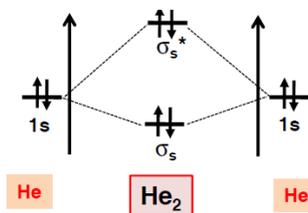
Chaque électron des orbitales 1s des hydrogènes se place sur l'orbitale σ .



L'ordre de liaison est : $N = \frac{2-0}{2} = 1$. La liaison H-H est une liaison simple, ce qui est conforme avec la représentation de Lewis de la molécule.

■ Diagramme du dihélium He₂.

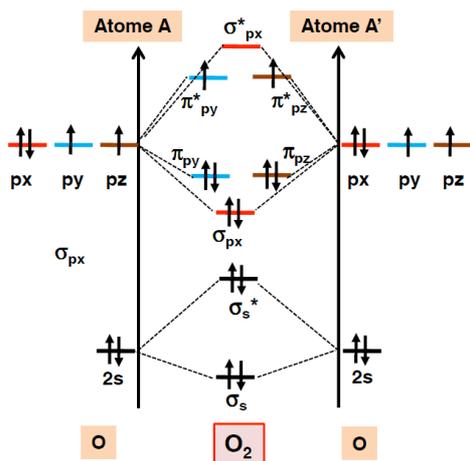
Cette fois-ci, les électrons des orbitales 1s remplissent toutes les orbitales moléculaires :



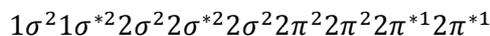
L'ordre de liaison est $N = \frac{2-2}{2} = 0$. L'orbitale σ_s liante est annulée par l'orbitale anti-liante σ_s^* . Aucune liaison ne peut se former entre les atomes d'hélium.

La molécule He₂ n'existe donc pas. Ce résultat est conforme avec les propriétés des gaz rares qui sont inertes.

■ Diagramme du dioxygène O₂.



Structure moléculaire de O₂ :
(en tenant compte des 1s qui ne sont pas sur la couche de valence)



Remarques :

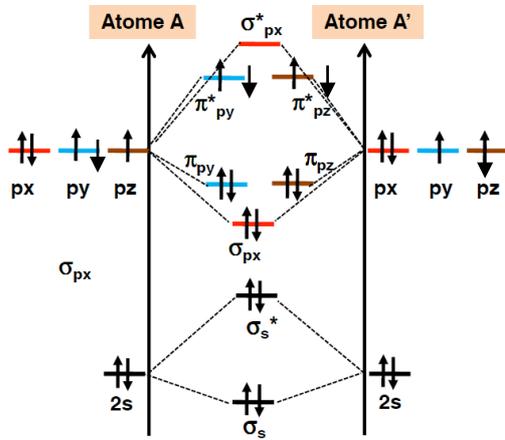
On constate la présence de deux électrons célibataires :

- La molécule a des propriétés paramagnétiques du dioxygène (si pas d'électrons célibataires, la molécule est magnétique).
- L'ordre de liaison est $N = \frac{8-4}{2} = 2$. On retrouve bien le caractère de "double liaison" qui relie les atomes

Le schéma de Lewis du dioxygène est incapable d'expliquer ces propriétés, ni la théorie RPEV.

■ **Diagramme du difluor F₂.**

Le diagramme est similaire du point de vue des énergies des orbitales moléculaires.



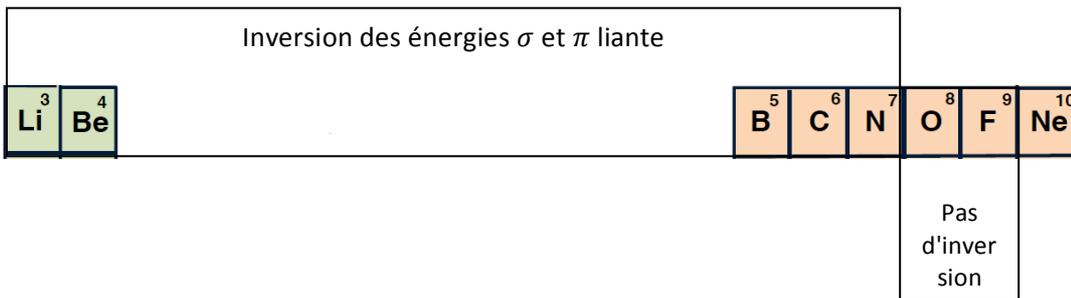
Les électrons supplémentaires de chaque atome de fluor complètent les orbitales π* qui étaient moitié remplies pour O₂.

L'ordre de liaison est $N = \frac{8-6}{2} = 1$. On retrouve bien le caractère d'une liaison F – F.

Il n'y a plus d'électrons célibataires. Le F₂ n'est pas magnétique.

■ **Inversion de l'énergie σ et π.**

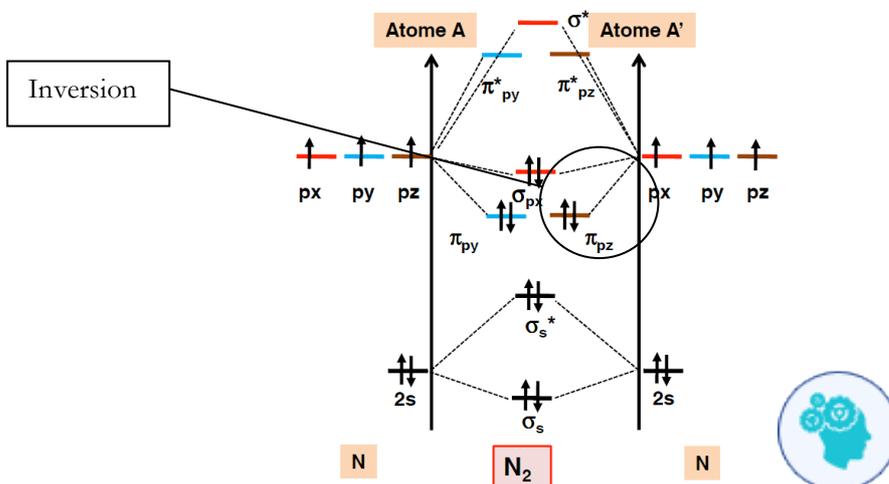
Chez les molécules O₂, F₂ et l'anion superoxyde, les orbitales π sont d'énergies supérieures à l'orbitale liante σ. En revanche, pour les molécules formées avec les éléments précédents Li₂, Be₂, B₂, C₂, N₂, le niveau σ_{px} et les deux orbitales π_{py} et π_{pz} sont inversés. L'énergie de l'orbitale σ est supérieure.



Pour ces molécules, les noyaux sont peu chargés, les orbitales atomiques profondes sont plus hautes en énergie, provoquant le déséquilibre des orbitales atomiques. Cette inversion a des conséquences sur les propriétés des molécules.

■ **Exemple avec le diagramme de N₂.**

Cette diapositive a été retirée du cours en 2014 - 2015. Elle sert donc simplement d'exemple visuel de l'inversion des niveaux σ et π.



4. La théorie de l'Hybridation

■ Orbitales hybridées

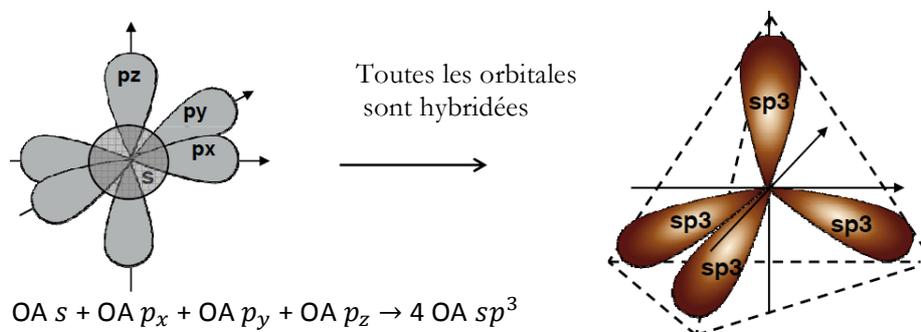
Si les orbitales atomiques n'ont pas la géométrie adéquate que les molécules adoptent, alors on en fabrique d'autres. Concrètement, en mécanique quantique, combiner des orbitales (s, p, d, f) donnent d'autres orbitales. On les appelle des orbitales hybridées (sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 et d^2sp^3)
Celle permet de prédire la géométrie de la molécule autour de l'atome hybridé.

■ A SAVOIR :

- Les électrons des liaisons σ et les doublets non liants participent à l'hybridation
- Les électrons des liaisons π ne participent à l'hybridation

■ Hybridation de type sp^3 .

On combine cette fois toutes les orbitales s , p_x , p_y et p_z pour former 4 orbitales sp^3 , toutes dirigées dans un objectif d'espace maximal, donc en forme de tétraèdre.



L'atome peut alors former 4 liaisons de géométrie tétraédrique.

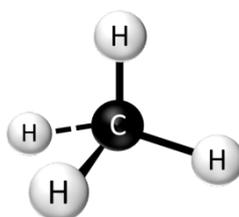
Exemple : le méthane CH_4

A l'état naturel : Carbone ($Z = 6$) $1s^2 2s^2 2p^2$

Il faut exciter le carbone pour avoir 4 électrons célibataires : C^* ($Z = 6$) : $1s^2 2s^1 2p^3$

Il va pouvoir alors former 4 liaisons covalentes avec 4 hydrogènes.

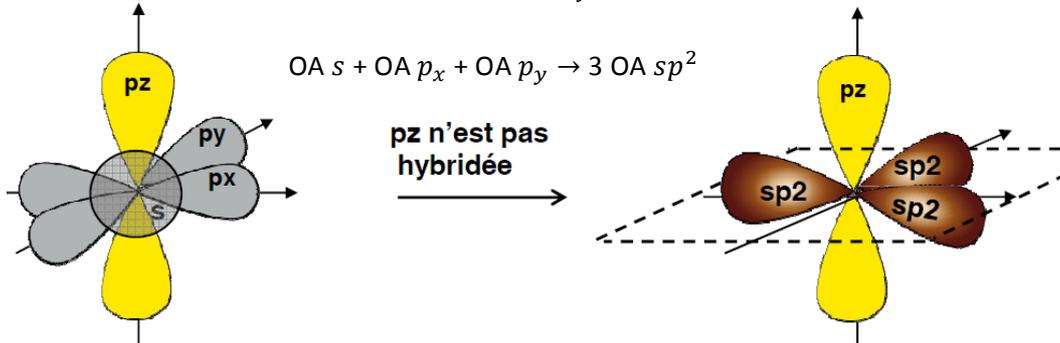
On ne prend en compte que les orbitales de la couche externe, soit 1 orbitale $2s$ et 3 orbitales $2p$ d'où « sp^3 ». On dit que le carbone est hybridé sp^3 .



La molécule NH_3 sera également sp^3 , donc géométrie tétraédrique. Mais comme le doublet non liant est volumineux, l'angle sera plus fermé (voir RPEV)

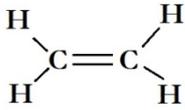
■ Hybridation de type sp^2 .

C'est la combinaison d'une orbitale s avec 2 orbitales p_x et p_y forment 3 orbitales sp^2 .



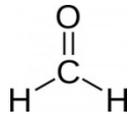
L'atome peut alors former des liaisons trigonales avec les OA sp^2 : géométrie trigonale plane avec angle 120°

Exemple : l'éthylène



ou

méthanal (= formaldéhyde = formol)

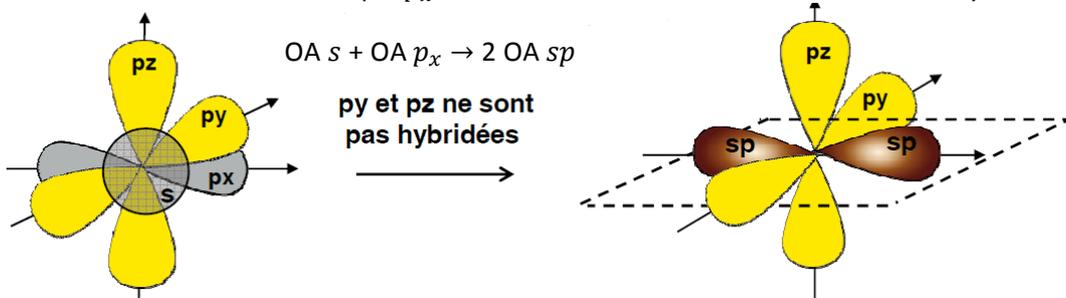


Remarques :

- Les liaisons π sont plus fragiles que les liaisons σ .
- La liaison π empêche la rotation de cette liaison entre les 2 atomes, on aura donc des isomères Z et E (voir chimie organique)

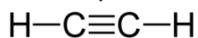
■ Hybridation de type sp .

C'est la combinaison d'une orbitale atomique p_x avec une orbitale s . On obtient 2 orbitales hybrides, notées sp .



L'atome peut alors former des liaisons linéaires avec les OA sp

Exemple l'acétylène :



C. LES COMPLEXES

1. Généralités

■ **Un complexe est une association entre un ion métallique central et des ligands.**

L'ion métallique central appartient aux éléments de transition. Ils possèdent des orbitales d vides. C'est l'accepteur de doublet.

Les ligands (au nombre de 4, 6, 8, etc.) sont des ions, atomes ou molécules. Ils possèdent des doublets non liants. Il existe deux types de ligands :

- Anioniques : charge -1 : Cl^- , F^- , CN^- , ...
- Neutres : H_2O , NH_3 , CO , ...

C'est une liaison dative (ou liaison de coordination) qui se crée entre l'ion métallique et les ligands : Les ligands et l'ion métallique sont reliés par des liaisons donneur-accepteur.

- Le métal est l'accepteur du doublet.
- Les ligands sont les donneurs de doublets.

2. La théorie du champ cristallin

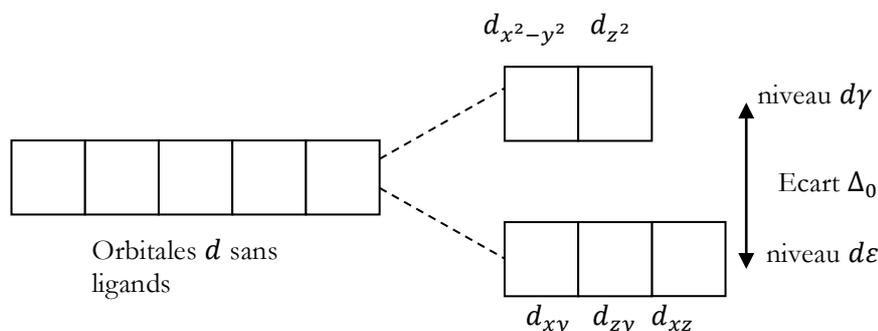
Cette théorie explique les échanges d'énergies qui se produisent lors des liaisons entre les ligands et le métal. Elle permet d'expliquer en partie le magnétisme du complexe et sa couleur.

■ **Levée de dégénérescence des orbitales d .**

Les niveaux d'énergies des orbitales d sont scindés en deux groupes :

Les orbitales d_{xy} , d_{zy} et d_{xz} qui interagissent faiblement se trouvent sur le niveau $d\varepsilon$.

Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} qui interagissent fortement se trouvent sur le niveau $d\gamma$.



Δ_0 est l'énergie de dédoublement des orbitales (= le champ). Elle est d'autant plus forte que l'interaction entre les électrons et les ligands est forte.

- Δ_0 augmente quand la charge du métal augmente (le métal attire plus les ligand).
- Δ_0 augmente quand le Z du métal augmente.

■ **Champ fort (Bas spin) et champ faible (Haut spin).**

Selon l'écart Δ_0 il est plus ou moins facile pour les électrons de remplir les orbitales d de haute énergie $d\gamma$. On définit alors :

Champ fort :

La valeur de Δ_0 est trop grande : il est plus rentable pour un électron de rester sur le niveau $d\varepsilon$ car son énergie d'appariement E_{app} est inférieure à Δ_0 .

Les électrons remplissent et complètent d'abord les orbitales basses $d\varepsilon$ avant de devoir occuper le niveau $d\gamma$. En quelque sorte il y a non-respect de la règle de Hund.

Champ faible :

La valeur de Δ_0 est trop faible : l'énergie d'appariement E_{app} d'un électron sur d_y est plus grande donc il est plus rentable pour lui d'occuper d_y dès qu'il y a un électron sur chaque orbitale de $d\varepsilon$.

Les électrons vont occuper un par un toutes les orbitales d avant de compléter par un deuxième. En quelque sorte, on respecte la règle de Hund.

■ Ligands à champ fort, faible et propriétés.

Le champ fort ou faible dépend entièrement du ligand et est aussi caractéristique de la couleur d'absorption du complexe :

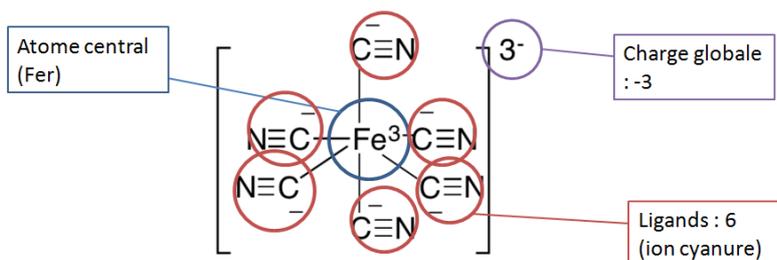
Champ fort			Champ faible			
CN^-	CO	NH_3	H_2O	Cl^-	Br^-	I^-
Absorbe des UV au bleu			Absorbe du bleu aux IR			

3. Exemples de complexes

■ Exemple à champ fort : $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Complexe : $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Le complexe est écrit entre crochet, associé à sa charge globale. Le ligand est entre parenthèses avec sa quantité.



(1) Le degré d'oxydation du fer est $x - 6 \times (-1) = +3$. Donc $x = +III$ donc Fe^{3+}

Degré d'oxydation = Charge globale - $6 \times$ charge d'un ligand

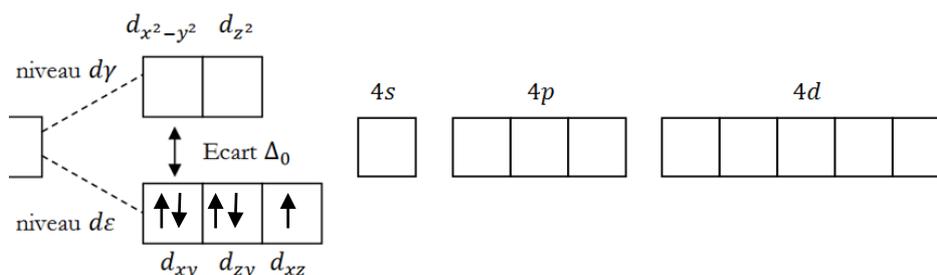
(2) Le fer ($Z = 26$) ne possède donc plus que 23 électrons.

(3) Sa structure passe de $[Ar] 4s^2 3d^6$ à $[Ar] 4s^0 3d^5$.

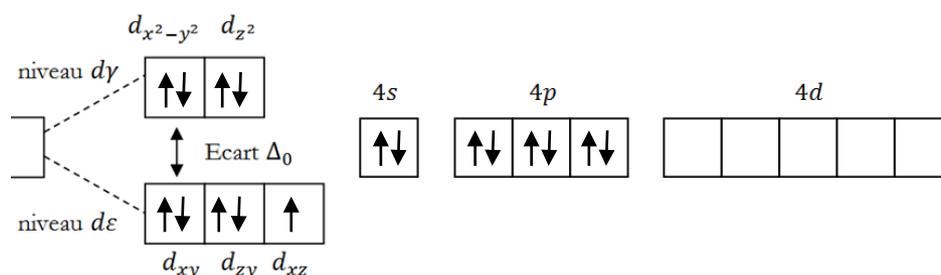
Rem : c'est $4s$ qui se vide avant la $3d$

Il y a 5 électrons à caser.

(4) Le ligand CN^- est à champ fort. On ne respecte pas la règle de Hund et l'on remplit le plus possible le niveau $d\varepsilon$:



(5) On place ensuite les 6 liaisons donneur-accepteur des ligands sur les orbitales restantes, en commençant par les orbitales $3d$ vides :



(6) Les ligands ne peuvent pas occuper une orbitale moitié remplie. La présence d'une orbitale avec un électron célibataire génère un complexe magnétique.

(7) Les orbitales occupées par les ligands sont respectivement 2 orbitales *d*, une orbitale *s* et 3 orbitales *p*. Le métal est dit alors **hybridé d^2sp^3 : bipyramide à base carrée**

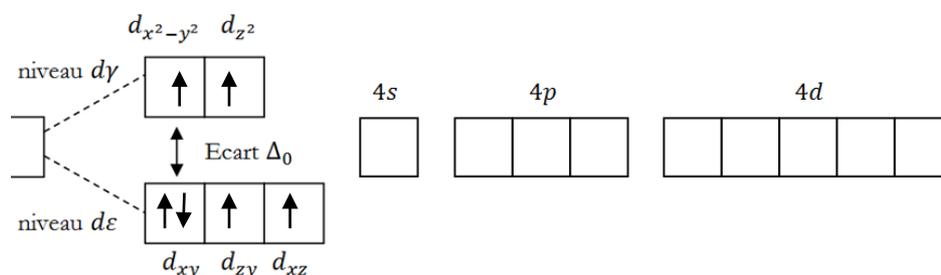
■ **Exemple à champ faible : $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$:**

(1) Le degré d'oxydation du fer est $2 - 6 \times (0) = 2$.

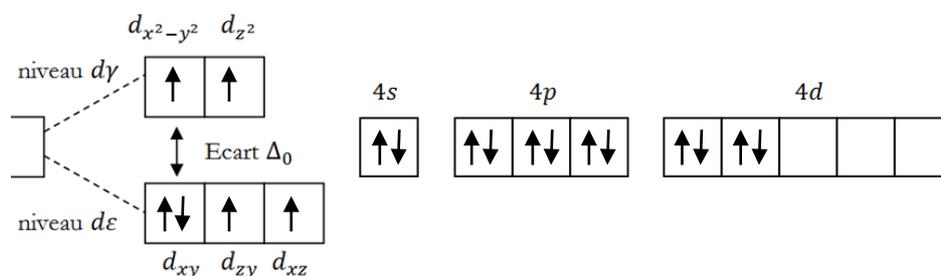
(2) Le fer ($Z = 26$) ne possède donc plus que 24 électrons.

(3) Sa structure passe de $[Ar] 4s^2 3d^6$ à $[Ar] 4s^0 3d^6$. Il y a 6 électrons à caser.

(4) Le ligand H_2O est à champ faible. On respecte la règle de Hund en remplissant par un électron chacune des orbitales. Il en reste un dernier qui vient compléter la première orbitale de $d\varepsilon$:



(5) On place ensuite les 6 liaisons donneur-accepteur des ligands sur les orbitales restantes, en commençant par l'orbitale 4s puisque toutes les autres sont occupées par au moins 1 électron :



(6) Les ligands ne peuvent pas occuper une orbitale moitié remplie. Cette fois-ci il y a 4 orbitales avec un électron célibataire. Le magnétisme de ce complexe est bien plus fort que dans l'exemple précédent.

Remarque : Si seulement une case des orbitale *dy* a un seul électron, ce niveau ne pourra pas être utilisé dans l'hybridation, même si une case quantique est vide.

(7) Les orbitales occupées par les ligands sont respectivement 1 orbitales *s*, 3 orbitales *p* et 2 orbitales *d*. Le métal est dit alors **hybridé sp^3d^2 = géométrie bipyramide à base carrée**

4. Propriétés des complexes

■ Couleur d'absorption d'un complexe.

Les complexes sont généralement colorés. Leur couleur va dépendre du fait qu'il s'agisse d'un champ fort ou d'un champ faible. Cette couleur s'explique par des transitions électroniques spécifiques.

Les électrons peuvent désormais être excités du niveau $d\varepsilon$ vers le niveau $d\gamma$ (ce qui n'était pas possible avant puisque les orbitales d avaient toutes la même énergie).

Ils absorbent alors un photon d'une couleur précise correspondant à la longueur d'onde de l'énergie Δ_0 . Il peut également se produire des transferts d'électron ligand-métal qui concourent à la couleur.

Le complexe apparaîtra d'une couleur complémentaire à celle absorbée.

Couleur absorbée	Violet	Bleu
Couleur du complexe	Vert	Orange/rouge

Exemple : l'absorption dans le bleu donnerait un complexe plutôt orangé tel que $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

■ Propriétés magnétiques

Les complexes sont souvent paramagnétiques.

Si un complexe possède des électrons célibataires, il est dit paramagnétique. Sinon il est diamagnétique.

Le diamagnétisme n'est pas l'absence de magnétisme. Tous les électrons sont appariés, mais des effets de distorsion leur permettent de créer un peu de champ magnétique. C'est un magnétisme faible qui existe dans toute matière.

■ Moment magnétique d'un complexe paramagnétique.

C'est une grandeur qui permet d'exprimer la quantité de magnétisme du complexe, en fonction du magnéton de Bohr. Le magnéton de Bohr est une quantité élémentaire de magnétisme. On exprime le moment magnétique ainsi pour pouvoir comparer facilement les forces de magnétisme.

$M = 2\sqrt{s(s+1)}\mu_B = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$	μ_B le magnéton de Bohr, pris comme unité (= 1)
	n le nombre d'électrons célibataires du complexe

Le calcul de n va permettre de connaître le nombre d'électrons célibataires et donc savoir comment vont s'arranger les électrons autour de l'atome central et de ce fait connaître la force du ligand.

ANNALES CLASSÉES CORRIGÉES DES 3 DERNIÈRES ANNÉES

SUJETS

Année 2020-2021

QCM 1. Concernant la molécule ClF_3 :

Données : F (Z = 9) ; Cl (Z = 17)

- A. L'élément Cl et l'élément F appartiennent à la famille des halogènes.
- B. La molécule ClF_3 possède deux doublets non liants sur son atome central.
- C. La molécule ClF_3 est de type AX_3E .
- D. La molécule ClF_3 présente une géométrie globale (incluant les doublets non liants) bipyramide à base carrée.
- E. La molécule ClF_3 présente une géométrie (disposition des atomes) triangulaire.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

QCM 2. Concernant le complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ dont le moment magnétique est nul :

Données : C (Z = 6) ; N (Z = 7) ; Fe (Z = 26)

- A. Le ligand CN^- est un ligand à champ faible.
- B. Dans ce complexe, le Fe est à l'état d'oxydation + II.
- C. Les ligands CN^- se placent sur 6 orbitales hybridées sp^3d^2 .
- D. Un complexe sera de la couleur complémentaire de celle correspondant à la longueur d'onde qu'il absorbe.
- E. La géométrie (disposition des atomes) du complexe est de type « bipyramide à base triangulaire ».
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

Année 2019-2020

QCM 3 : Concernant les propriétés électroniques des éléments ou des molécules

(B : Z = 5 ; C : Z = 6 ; N : Z = 7 ; O : Z = 8 ; Cl : Z = 17) :

- A. L'électronégativité de l'oxygène est inférieure à celle du chlore.
- B. Les sous-couches 4s et 4p de l'élément correspondant à Z = 35 possèdent respectivement 2 et 5 électrons.
- C. La représentation de la couche de valence des trois atomes suivants à l'état fondamental est correcte :



- D. L'hybridation de l'atome de bore compatible avec la géométrie de la molécule BCl_3 est sp^2 .
- E. Les lobes de l'orbitale dxy pointent dans la direction des axes x et y.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

QCM 4 : Concernant les deux molécules IF_5 et SF_4 , et le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

(F : Z = 9 ; S : Z = 16 ; Fe : Z = 26 ; Ni : Z = 28 ; I : Z = 53)

- A. Les molécules IF_5 et SF_4 possèdent toutes les deux une géométrie de « répulsion » à 6 éléments.
- B. La molécule IF_5 est AX_5E .
- C. La géométrie (disposition des atomes) de la molécule SF_4 est « pyramide à base triangulaire ».
- D. Le moment magnétique du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vaut $2,83 \mu_B$.
- E. L'hybridation adoptée pour le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ implique les mêmes orbitales que celles utilisées pour l'hybridation du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

Année 2018-2019

QCM 3 : Concernant les éléments du tableau périodique (on donne Kr (Z = 36)) :

- A. A pression standard et à 25°C , le dichlore est gazeux et le dibrome est liquide.
- B. Il est possible de trouver un électron dans un atome, ayant les nombres quantiques suivants : $n = 4$; $l = 2$; $m_l = -3$; $m_s = +1/2$.
- C. A l'état fondamental, l'atome dont le $Z = 47$ est $[\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$.
- D. A l'état fondamental, un chalcogène contient deux électrons célibataires dans la sous-couche p de sa couche de valence.
- E. D'après la règle de Hund, deux électrons doivent différer par au moins un nombre quantique.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

QCM 4 : Concernant les molécules ou ions suivants (on donne : Li (Z = 3) ; O (Z=8) ; I (Z = 53) ; F (Z = 9) ; Mn (manganèse) (Z = 25)) :

- A. L'ordre de liaison, calculé d'après le diagramme des orbitales moléculaires correspondant à Li_2 , indique que cette molécule peut théoriquement se former.
- B. L'analyse du diagramme des orbitales moléculaires laisse prévoir que la distance interatomique de l'anion superoxyde est supérieure à celle de la molécule de dioxygène.
- C. La géométrie (disposition des atomes) de la molécule IF_5 est une « bipyramide à base triangulaire ».
- D. La théorie du champ cristallin prédit que l'hexafluoromanganate (III) et l'hexacyanomanganate (III) possèdent tous les deux des propriétés paramagnétiques.
- E. Dans la molécule d'acétylène, les orbitales moléculaires π résultent du recouvrement de deux orbitales atomiques hybrides.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

CORRECTIONS

Année 2020-2021

QCM 1. Concernant la molécule ClF_3 :

Données : F (Z = 9) ; Cl (Z = 17)

- A. L'élément Cl et l'élément F appartiennent à la famille des halogènes.
- B. La molécule ClF_3 possède deux doublets non liants sur son atome central.
- C. La molécule ClF_3 est de type AX_3E .
- D. La molécule ClF_3 présente une géométrie globale (incluant les doublets non liants) bipyramide à base carrée.
- E. La molécule ClF_3 présente une géométrie (disposition des atomes) triangulaire.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

Réponses : A et B

- A. VRAI
- B. VRAI
- C. FAUX : AX_3E_2
- D. FAUX : Base triangulaire
- E. FAUX: Bipyramide à base triangulaire
- F. FAUX

QCM 2. Concernant le complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ dont le moment magnétique est nul :

Données : C (Z = 6) ; N (Z = 7) ; Fe (Z = 26)

- A. Le ligand CN^- est un ligand à champ faible.
- B. Dans ce complexe, le Fe est à l'état d'oxydation + II.
- C. Les ligands CN^- se placent sur 6 orbitales hybridées sp^3d^2 .
- D. Un complexe sera de la couleur complémentaire de celle correspondant à la longueur d'onde qu'il absorbe.
- E. La géométrie (disposition des atomes) du complexe est de type « bipyramide à base triangulaire ».
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses

Réponses B et D

- A. FAUX
- B. VRAI : $x + (-6) = 4-$ donc $x = +\text{II}$
- C. FAUX : d^2sp^3
- D. VRAI
- E. FAUX : bipyramide à base carrée
- F. FAUX

Année 2019-2020

QCM 3 : Concernant les propriétés électroniques des éléments ou des molécules

(B : Z = 5 ; C : Z = 6 ; N : Z = 7 ; O : Z = 8 ; Cl : Z = 17) :

- A. L'électronégativité de l'oxygène est inférieure à celle du chlore.
- B. Les sous-couches 4s et 4p de l'élément correspondant à Z = 35 possèdent respectivement 2 et 5 électrons.
- C. La représentation de la couche de valence des trois atomes suivants à l'état fondamental est correcte :



- D. L'hybridation de l'atome de bore compatible avec la géométrie de la molécule BCl₃ est sp².
- E. Les lobes de l'orbitale d_{xy} pointent dans la direction des axes x et y.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

Réponses B et D

- A. FAUX : L'oxygène est plus électronégatif que le chlore.
- B. VRAI
- C. FAUX : Le carbone est à l'état excité.
- D. VRAI
- E. FAUX : d(xy) entre les axes x et y
- F. FAUX

QCM 4 : Concernant les deux molécules IF₅ et SF₄, et le complexe [Ni(H₂O)₆]²⁺

(F : Z = 9 ; S : Z = 16 ; Fe : Z = 26 ; Ni : Z = 28 ; I : Z = 53)

- A- Les molécules IF₅ et SF₄ possèdent toutes les deux une géométrie de « répulsion » à 6 éléments.
- B- La molécule IF₅ est AX₅E.
- C- La géométrie (disposition des atomes) de la molécule SF₄ est « pyramide à base triangulaire ».
- D- Le moment magnétique du complexe [Ni(H₂O)₆]²⁺ vaut 2,83 μ_S
- E- L'hybridation adoptée pour le complexe [Ni(H₂O)₆]²⁺ implique les mêmes orbitales que celles utilisées pour l'hybridation du complexe [Fe(H₂O)₆]²⁺.
- F- Toutes les propositions précédentes sont fausses.

Réponses B, D et E

- A. FAUX
- B. VRAI
- C. FAUX : bipyramide à base triangulaire
- D. VRAI
- E. VRAI
- F. FAUX

Année 2018-2019

QCM 3 : Concernant les éléments du tableau périodique (on donne Kr (Z = 36)) :

- A. A pression standard et à 25°C, le dichlore est gazeux et le dibrome est liquide.
 B. Il est possible de trouver un électron dans un atome, ayant les nombres quantiques suivants : $n = 4$; $l = 2$; $m_l = -3$; $m_s = +1/2$.
 C. A l'état fondamental, l'atome dont le $Z = 47$ est $[\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$.
 D. A l'état fondamental, un chalcogène contient deux électrons célibataires dans la sous-couche p de sa couche de valence.
 E. D'après la règle de Hund, deux électrons doivent différer par au moins un nombre quantique.
 F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

Réponses A, C et D

A. VRAI

B. FAUX : $n = 4$ correspond à la couche N ; $l = 2$ correspond au 4d et donc m_l va seulement de -2 à +2

C. VRAI : Ag: $[\text{Kr}]5s^1 4d^{10}$ (car d^9 constitue une exception)

D. VRAI : Chalcogènes : 2 électrons sur leur sous-couches p

ex : Oxygène $Z = 8$ $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ donc 2 doublets non liants et 2 électrons célibataires

E. FAUX : Il faut seulement que le nombre de spin soit différent.

QCM 4: Concernant les molécules ou ions suivants (on donne : Li (Z = 3) ; O (Z=8) ; I (Z = 53) ; F (Z = 9) ; Mn (manganèse) (Z = 25)) :

- A. L'ordre de liaison, calculé d'après le diagramme des orbitales moléculaires correspondant à Li_2 , indique que cette molécule peut théoriquement se former.
 B. L'analyse du diagramme des orbitales moléculaires laisse prévoir que la distance interatomique de l'anion superoxyde est supérieure à celle de la molécule de dioxygène.
 C. La géométrie (disposition des atomes) de la molécule IF_5 est une « bipyramide à base triangulaire ».
 D. La théorie du champ cristallin prédit que l'hexafluoromanganate (III) et l'hexacyanomanganate (III) possèdent tous les deux des propriétés paramagnétiques.
 E. Dans la molécule d'acétylène, les orbitales moléculaires π résultent du recouvrement de deux orbitales atomiques hybridées.
 F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

Réponses A, B et D

A. VRAI : Li_2 : $N = (\text{nbre } e^- \text{ sur OM liantes} - \text{nbre } e^- \text{ sur OM antiliantes}) / 2 = (2 - 0) / 2 = 1$

Donc la molécule existe.

B. VRAI : Pour O_2 : $N = (8 - 4) / 2 = 2$

Pour O_2^- : $N = (8 - 5) / 2 = 1,5$

Pour O_2^- , la liaison est donc plus faible que pour O_2 . Elle est donc plus longue et plus fragile.

C. FAUX : C'est une bipyramide à base carrée (AX_5E_1).

D. VRAI : Paramagnétique : le complexe possède des électrons célibataires.

Diamagnétique : le complexe ne possède pas d'électrons célibataires.

MnF_6 (III) : F^- champ faible propriétés paramagnétiques $sp^3 d^2$

MnCN_6 (III) : CN^- champ fort propriétés paramagnétiques $d^2 sp^3$

E. FAUX : Les deux atomes de carbone sont reliés par trois liaisons qui ne sont pas équivalentes :

- Une liaison C-C est formée par le recouvrement d'une orbitale sp d'un C avec une orbitale sp de l'autre C (liaison σ)
- Les deux autres liaisons résultent du recouvrement des orbitales p non hybridées de chaque atome de carbone (deux liaisons π).