



Cours
Galien.

CHIMIE
UE1.1

Cahier PASS.

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.....	6
A.	LA STRUCTURE DE L'ATOME	6
1.	Structure de l'atome d'hydrogène.....	6
2.	L'atome poly électronique.....	11
B.	LE TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS.....	15
1.	Description	15
2.	Propriétés des éléments	18
C.	COUCHE DE VALENCE	19
1.	Définitions	19
2.	Exemples de couche de valence.....	20
D.	ÉLECTRONÉGATIVITÉ	21
II.	LES MOLÉCULES.....	23
A.	LES TYPES DE LIAISONS.....	23
B.	APPROCHE QUALITATIVE DE LA COVALENCE	23
1.	Représentation de Lewis.....	23
2.	La théorie RPEV (répulsion des paires électroniques de valence)	27
3.	La théorie des Orbitales Moléculaires OM.....	33
4.	La théorie de l'Hybridation	38
C.	LES COMPLEXES.....	42
1.	Généralités	42
2.	La théorie du champ cristallin	43
3.	Exemples de complexes	44
4.	Propriétés des complexes	47

I. LES ATOMES

A. LA STRUCTURE DE L'ATOME

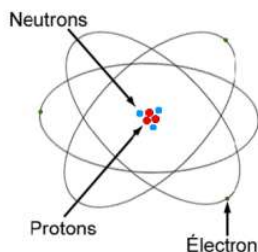
1. Structure de l'atome d'hydrogène

Atome :

- C'est plus petite partie d'un élément qui existe à l'état non combiné
- Il est électriquement neutre
- Il est 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 (théorie des quanta)
- un mouvement autour du noyau

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

Le **résultat de cette équation a donné 4 nombres quantiques**, qui sont la « carte d'identité » de l'électron autour du noyau : n , ℓ , m_ℓ et m_s .



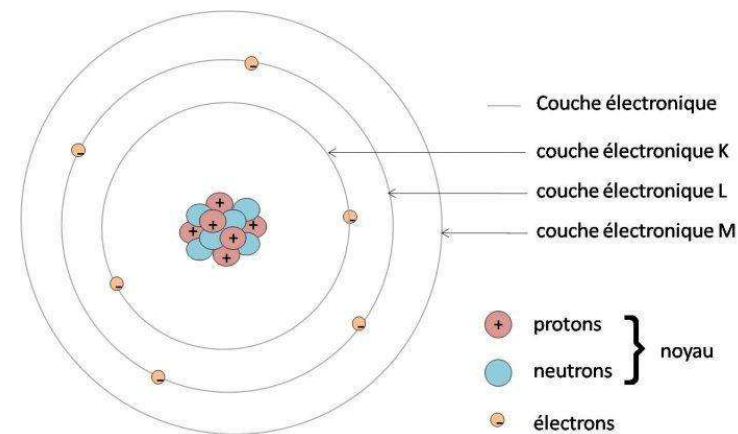
Nombre quantique principal	$n = 1, 2, 3, \dots$	Couche principale K, L, M, N, ...
Nombre quantique secondaire ou azimutal	ℓ va de 0 à $n - 1$ en progressant par valeurs entières	Sous-couche $s, p, d, f \dots$
Nombre quantique magnétique orbital	m_ℓ va de $-\ell$ à $+\ell$ en progressant par valeurs entières ($2\ell + 1$ 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 (valeur $+$ ou $-1/2$)	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.

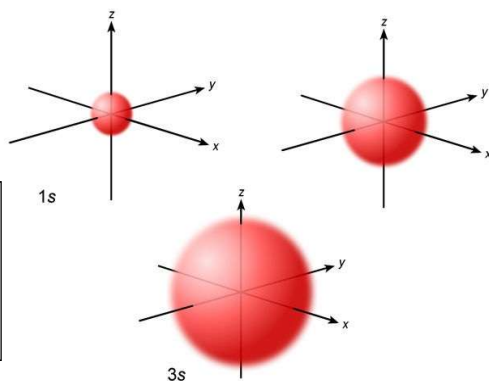
Au sein d'une couche, il existe plusieurs sous-couches dépendant de la valeur du nombre quantique ℓ :

■ 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.

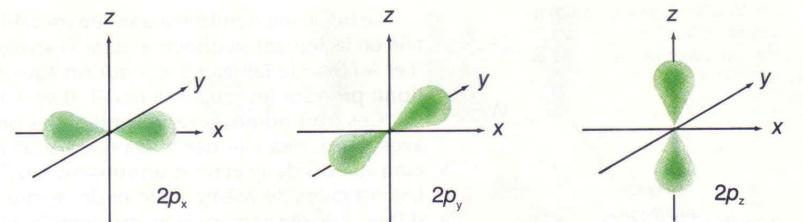
Plus le n de la couche principale est élevée, plus la sous-couche s est de grande taille. Lorsque $\ell = 0$, la seule valeur de m_ℓ possible est 0 (car m_ℓ varie par valeur entière depuis $-\ell$ à $+\ell$, donc de 0 à 0) signifiant qu'il n'y a qu'une forme possible pour cette OA.



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.

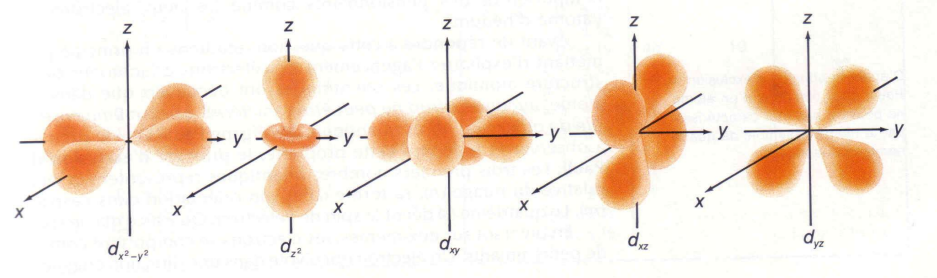
Ces orbitales ont la même énergie mais une orientation différente dans l'espace (elles sont centrées sur le noyau).

■ 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)

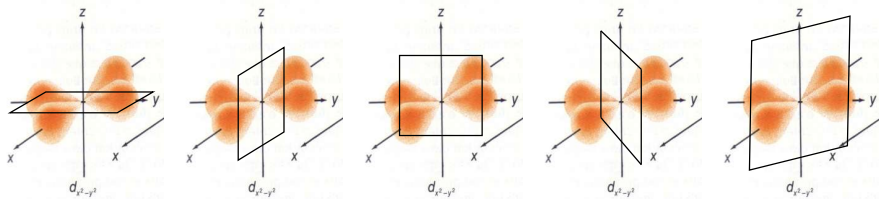
■ La valeur $\ell = 2$ correspond à la sous-couche de type d .

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.



La forme des orbitales d n'est pas à connaître ; il faut juste retenir que les orbitales d sont réparties en 2 groupes : les **d ϵ** et les **d γ** qui auront la même énergie mais la forme et l'orientation de ces orbitales sont différentes. (partie reprise en fin de chapitre dans les « complexes »).

Le nombre quantique s (nombre quantique de spin) peut prendre les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. L'électron est en fait assimilé à un petit aimant qui tourne sur lui-même et donc peut prendre deux directions lorsqu'il est soumis à un champ magnétique.

■ Bilan récapitulatif :



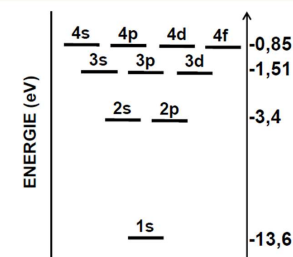
Nombres quantiques et orbitales					
n	couches	l	sous-couches	m_ℓ	orbitales
1	K	0	1s	0	s
2	L	0	2s	0	s
		1	2p	-1, 0, +1	p_x, p_y, p_z
3	M	0	3s	0	s
		1	3p	-1, 0, +1	p_x, p_y, p_z
		2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	$d_{x^2-y^2}, d_{zx}, d_{z^2}, d_{yx}, d_{xy}$
4	N	0	4s	0	s
		1	4p	-1, 0, +1	p_x, p_y, p_z
		2	4d	-2,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

Énergie associée aux électrons de nombre quantique principal n

$$E \text{ (eV)} = -13,6/n^2$$

Énergie des couches et des sous-couches



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

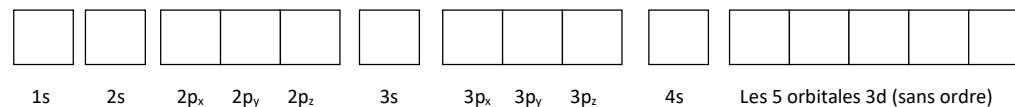
■ **Principe de Pauli** : Principe d'exclusion : chaque orbitale peut contenir 2 électrons au maximum de nombre m_s opposés.

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

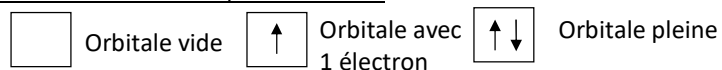
Sur 2 électrons, la différence se joue sur le nombre m_s . Le nombre quantique de spin s vaut $\frac{1}{2}$ pour l'électron. Comme m_s va de $-s$ à $+s$ en progressant par valeurs entières, alors un électron ne peut avoir que 2 valeurs de m_s possibles : $-\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2}$. Une orbitale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

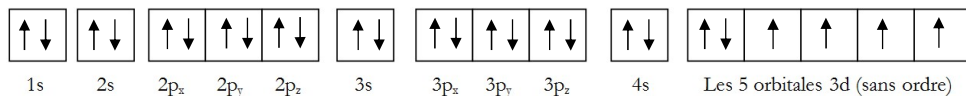
On liste dans l'ordre les orbitales atomiques, classées par nombre n , puis par nombre ℓ . On ne prend pas la peine de préciser les valeurs de m_ℓ , mais on dessine une case pour chaque possibilité.



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 ($Z = 26$)

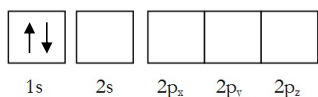


■ **Règle de Hund :** on remplit toutes les orbitales d'une sous-couche par un électron célibataire avant de compléter chaque orbitale par un deuxième.

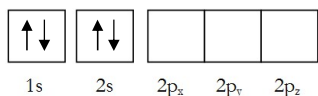
On ne remplit pas une orbitale avec immédiatement 2 électrons sauf les s. On remplit d'abord chaque orbitale d'une sous-couche par un électron, puis s'il en reste, on re-remplit les OA avec un deuxième :

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

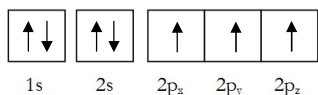
En premier la 1s avec un électron, puis immédiatement un deuxième :



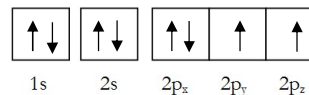
De la même manière, on remplit la 2s avec 1 électron, puis immédiatement un deuxième :



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 !)

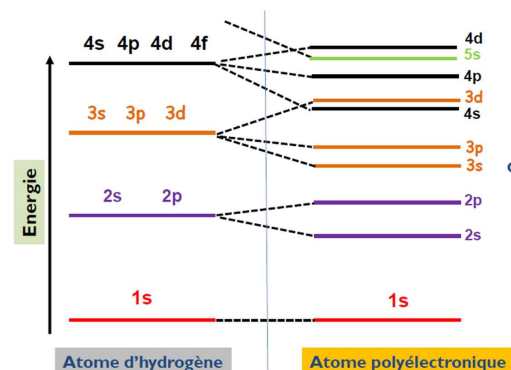


■ Règle de Klechkowski.

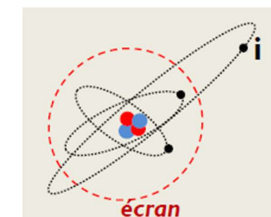


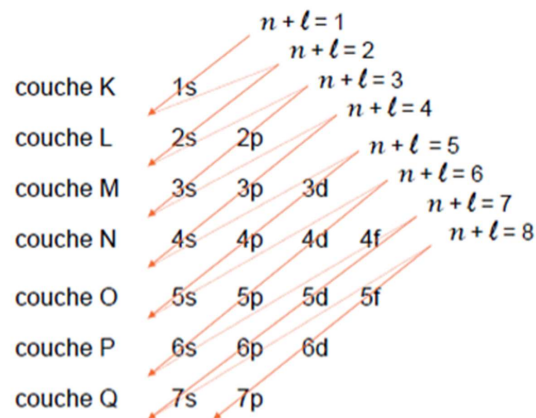
Les électrons se répartissent dans l'atome en occupant les orbitales dans l'ordre croissant de n et ℓ .

L'énergie des sous-couches d'un même niveau n va varier car il y a un effet d'écran des électrons internes. Cela modifie l'interaction qui existe entre le noyau et un électron i .



Ordre de remplissage :
règle de
Klechkowski





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	4p	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 :

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

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**.

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

Chaque colonne (groupe) 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).

Bloc s		Blocs associés au remplissage des sous-couches										Bloc p (sauf He)					
s ¹		Les blocs sont nommés selon le type de la dernière orbitale occupée (couche externe).										p ¹ p ² p ³ p ⁴ p ⁵ p ⁶					
H		1s										B	C	N	O	F	Ne
Li	2s Be	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	3s Mg	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	4s Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	5s Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Hg	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	89-103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Bloc f															
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Fs	Fm	Md	No	Lr	

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.

Frontière (simplifiée) entre métaux et non métaux

H Hydrogène																		He
Li	Be																	Ne
Na	Mg																	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	89-103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn							

Forme gaz

Forme liquide

(25°C)

X

Métaux

X

Non métaux

■ 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 (en perdant des électrons)

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 (en captant des électrons)

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).

1																		18
H ¹																		He ²
Li ³	Be ⁴																	
Na ¹¹	Mg ¹²																	Ar ¹⁸
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	
Alcalins	Alcalino-terreux														Chalogènes	Halogènes	Gaz rares	
		Eléments de transition																

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

Exemple : le Fluor ($Z = 9$) : $1s^2 2s^2 2p^5$ finit bien par une forme $ns^2 np^5$

2. Propriétés des éléments

■ L'hydrogène H : $1s^1$ Attention : n'est pas considéré comme un alcalin !

S'ionise difficilement. Sous forme H^+ réagit immédiatement : n'est jamais seul. Peut former l'ion hydruide 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 (exemple : Na)

■ 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 chimiquement 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 $\rightarrow$ 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 parmi les métaux de transition :

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. Définitions

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 :

L'argon ($Z = 18$) : $1s^2 2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^6$

L'oxygène ($Z = 8$) : $1s^2$ $2s^2 2p^4$

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

Remarques : On ne définira pas ces notions pour les éléments de transition.
Les éléments d'un même groupe dans le tableau ont généralement une couche de valence dont les profils sont similaires.

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

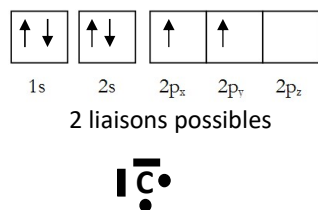
- (1) On ne représente autour du symbole de l'atome que les électrons de valence.
- (2) Les orbitales entièrement remplies (2 électrons appariés) sont représentée par un $\uparrow\downarrow$ qu'on appelle doublet non liant.
- (3) Les orbitales demi-remplies (1 seul électron) sont représentée par un $\bullet$.

2. Exemples de couche de valence

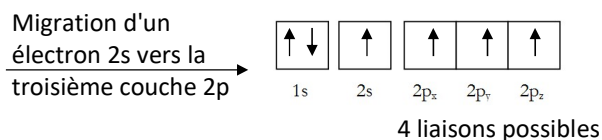
Exemples :

Le carbone (Z = 6) :

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



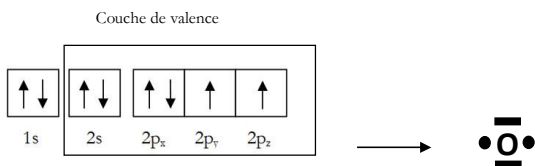
Carbone excité



Exemples :

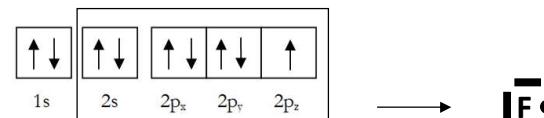
L'oxygène (Z = 8) :

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



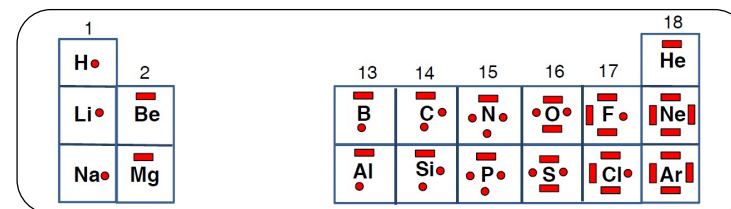
Atome monovalent : 1 électron célibataire (ex : H , Cl, F, I, Br, ...)

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 utiles à connaître à l'avance (attention : seulement la couche de valences est représentée) :



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.

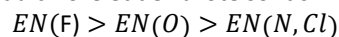
Le fluor est l'élément le plus électronégatif

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.



RÉSUMÉ :



Connaître les relations vérifiées par les nombres quantiques (n, l, m, s)

Savoir construire une configuration électronique (attention à la règle de Klechkowski)

Connaître le principe de Pauli et la règle de Hund

Connaître l'emplacement des blocs s, p, d, f dans le tableau périodique

Connaître la disposition des sous-couches dans le tableau périodique

Connaître le nom des groupes du tableau périodique donnés en cours

Connaître les propriétés des métaux et non métaux

Savoir déterminer la couche de valence des atomes des blocs s et p

Connaître les propriétés des éléments donnés en cours

Connaître la définition et l'ordre de variation de l'électronégativité

II. LES MOLÉCULES

A. LES TYPES DE LIAISONS

FORTES	Seule la covalence (pure ou mixte) sera développée dans ce cours.
Ionique pure	 Attractions entre charges  Cristal ionique de Na^+Cl^-
Covalente pure	Résulte de la mise en commun d'électrons entre atomes identiques : Cl_2
Iono-covalente (mixte)	% de liaison ionique et de liaison covalente au sein d'une même liaison (ex atomes ayant des électronégativité différentes : $H-Cl$).
Métallique	C'est la délocalisation de certains électrons dans des « bandes » d'énergie qui assure la cohésion du solide métallique.
FAIBLES	
Hydrogène	Non abordées ici
Van der Waals	

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 Cl_2 :

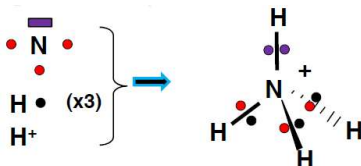


■ La liaison covalente de coordination ou dative

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 NH_4^+ .



Finalement, 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.

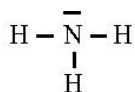
Ex : H. + .H donne H-H



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 $2s^2 2p^6$.

Ex : N + H + H + H donne



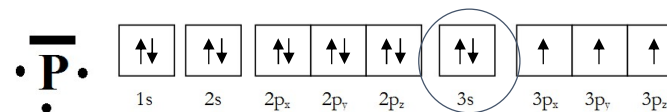
L'atome d'azote a bien 8 électrons autour de lui.

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) passé 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 prêts 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.

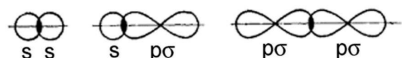
On obtient la molécule suivante :



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

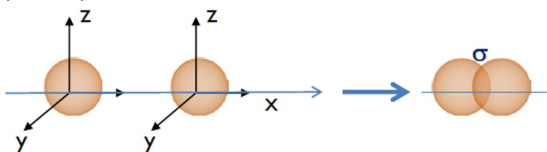
■ Différents types de liaisons covalentes

Liaison σ : toujours simple

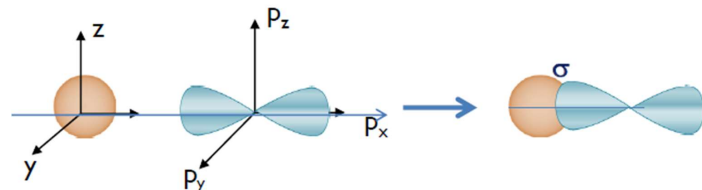


Une liaison σ peut être obtenue par un **recouvrement axial** (selon un seul axe) entre :

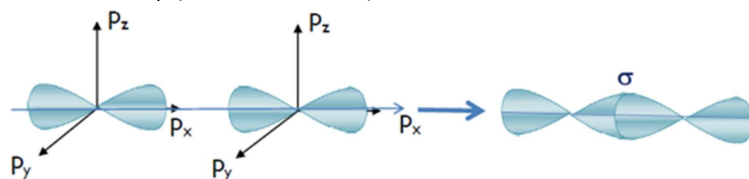
- deux orbitales s (ex : H_2)



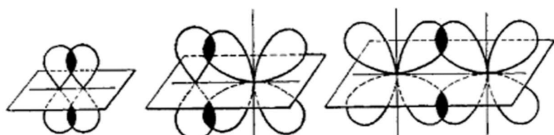
- ou une orbitale s et une orbitale p (ex : O-H dans H_2O)



- ou deux orbitales p (ex : Cl-Cl dans Cl_2)

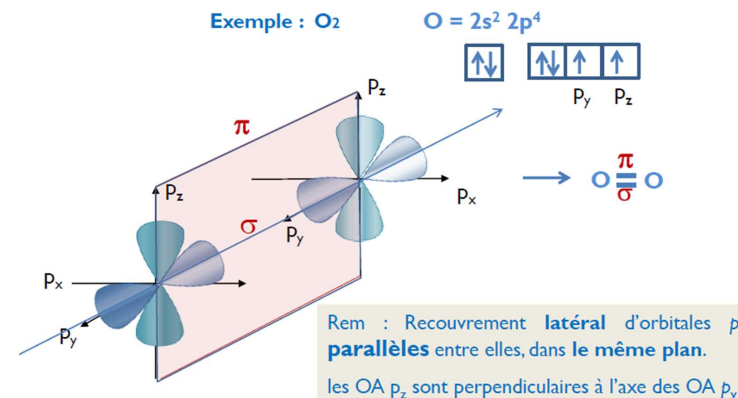


Liaison π : cas de liaison multiple (la première est toujours σ , les suivantes seront des liaisons π)

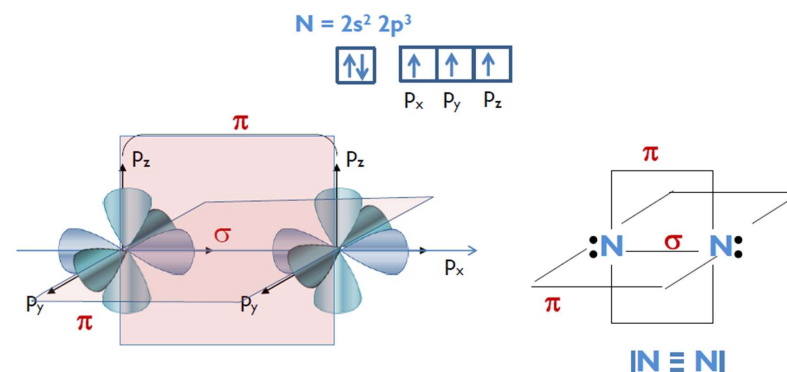


Une liaison π peut être obtenue uniquement par un **recouvrement latéral** de deux orbitales p.

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

RPEV : 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'aèrent 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.

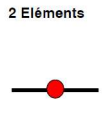
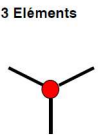
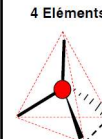
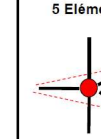
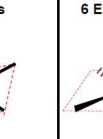
- (1) On commence par repérer l'atome central de la molécule. On le note A.
- (2) On compte le nombre n de liaisons autour de l'atome central. On les note X_n . Une double liaison ou une triple liaison compte comme une seule liaison.
- (3) On compte le nombre m de doublets non liants sur l'atome central. On les 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 H_2O :

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.

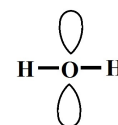
Bilan :

$n = 2$

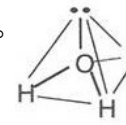
L'eau s'écrit, en notation RPEV : AX_2E_2 : la géométrie indiquée est "coudée".

$m = 2$

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

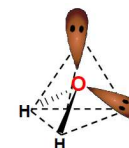


Il y a 4 interactions à 90° entre NL et L contre 4 interactions à $109,28^\circ$ si l'eau était en tétraèdre.



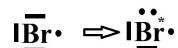
Les doublets prennent plus d'espace que les liaisons O-H : l'eau ne peut être un parfait tétraèdre.

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



La molécule de trifluorure de brome BrF_3 :

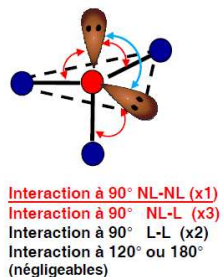
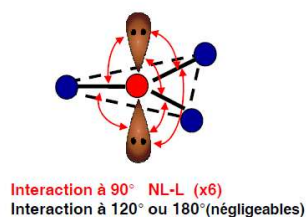
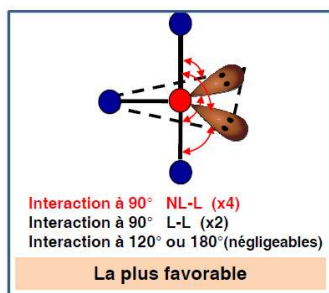
Un rapide coup d'œil à la position du brome dans la classification (halogène) montre que le brome ne peut former qu'une liaison à l'état standard. Etant sur la 4ème période et du bloc p , il remplit sa couche $4p$. Il possède donc de la place sur l'orbitale $4d$ pour passer hypervalent. On casse donc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



Bilan : brome atome central

$n = 3$ La notation RPEV est donc AX_3E_2 . 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 : disposition en T.

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_2E_1 (AX_2E)		Coudée	sp^2	NO_2^- NO_2
AX_4		Tétraédrique	sp^3	CF_4 CH_4 SO_4^{2-}
AX_3E_1 (AX_3E)		Pyramide à base triangle	sp^3	SOCl_2 R-NH_2 NH_3
AX_2E_2		Coudée	sp^3	H_2O
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 hybrides :

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.

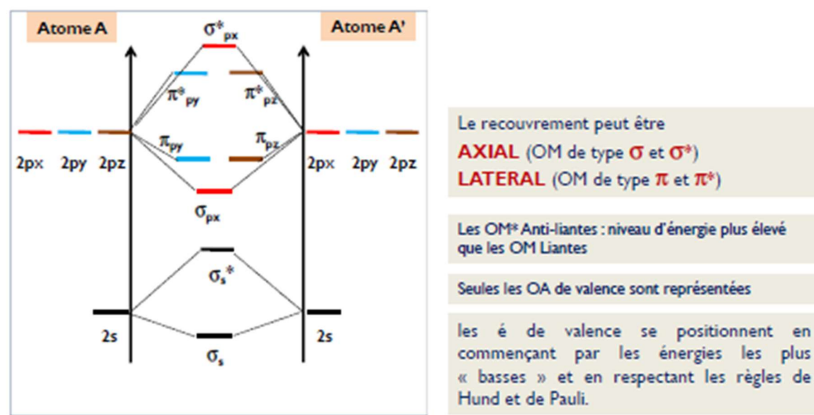
→ L'orbitale π^* est **anti-liante** : une paire d'électron présente déstabilise l'orbitale liante et annule la liaison.

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

■ 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'OM, on ne représente que la couche de valence :



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 croissante (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

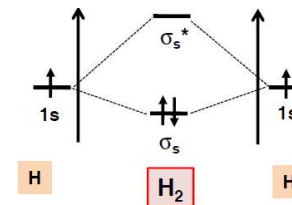
On définit l'**ordre de liaison** :

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

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 du dihydrogène

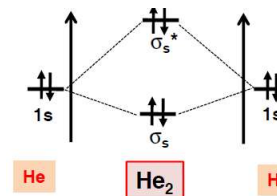
Chaque électron des orbitales 1s des hydrogènes se place sur l'orbitale σ .



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

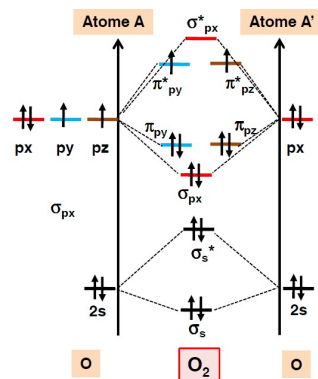
Cette fois-ci, les électrons des orbitales 1s remplissent toutes les orbitales moléculaires :



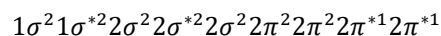
L'ordre de liaison est $N = \frac{2-2}{2} = 0$. L'orbitale σ_s liante est annulée par l'orbitale anti-liante σ_s^* . Aucune liaison ne peut se former entre les atomes d'hélium.

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 O_2 :
(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 diamagnétique).
- 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.

■ Inversion de l'énergie σ et π

Chez les molécules O_2 , F_2 et l'anion superoxyde, les orbitales π sont d'énergies supérieures à l'orbitale liante σ .

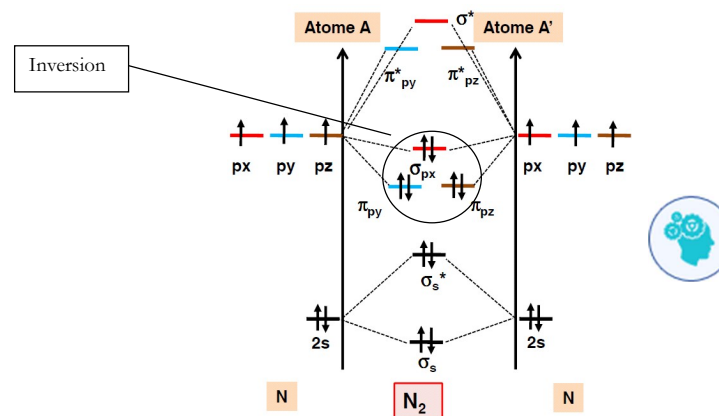
En revanche, pour les molécules formées avec les éléments précédents Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , le niveau σ_{px} et les deux orbitales π_{py} et π_{pz} sont inversés. L'énergie de l'orbitale σ est supérieure.

Inversion des énergies σ et π liante											
³ Li	⁴ Be					⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne
										Pas inver sion	

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 entraîne des conséquences sur les propriétés des molécules.

■ *Exemple avec le diagramme de N_2*

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 .



Cette inversion entraînera des conséquences sur la disposition des électrons obtenue après remplissage des niveaux.

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'autre orbitales. On les appelle des orbitales hybridées (sp, sp², sp³, sp³d, sp³d² et d²sp³)

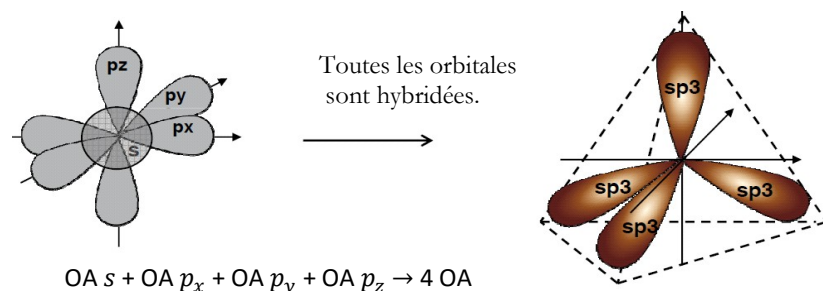
Cette théorie permet de prédire la géométrie de la molécule autour de l'atome hybridé.

■ 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 sp³

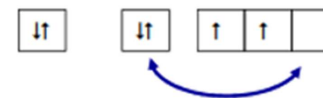
On combine cette fois toutes les orbitales s, p_x, p_y et p_z pour former 4 orbitales sp³, toutes dirigées dans un objectif d'espacement maximal, donc en forme de tétraèdre.



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

Exemple : le méthane CH₄

A l'état naturel : Carbone (Z = 6) 1s²2s²2p²

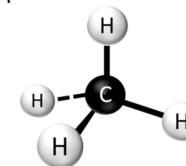


Il faut exciter le carbone pour avoir 4 électrons célibataire : C* (Z = 6) : 1s²2s¹2p³
Il va pouvoir alors former 4 liaisons covalentes avec 4 hydrogènes.

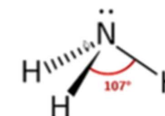


On ne prend en compte que les orbitales de la couche externe, soit 1 orbitale 2s et 3 orbitales 2p d'où « sp³ ».

On dit que le carbone est hybridé sp³.

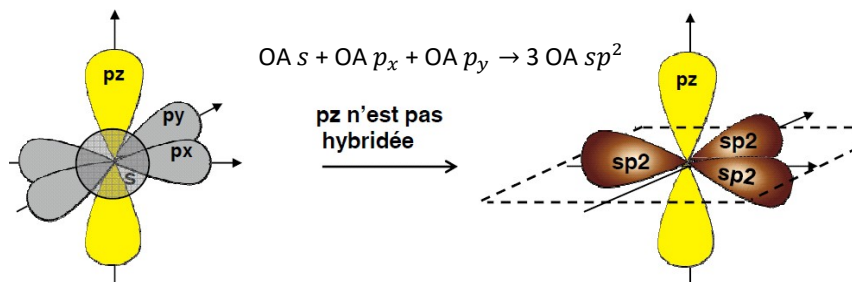


La molécule NH₃ sera également sp³, donc géométrie tétraédrique. Mais comme le doublet non liant est volumineux, l'angle sera plus fermé (voir RPEV)



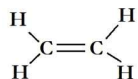
■ Hybridation de type sp^2

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°

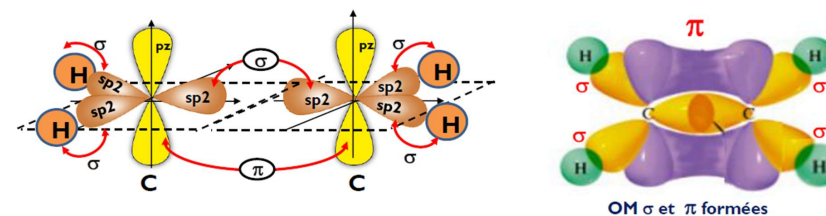
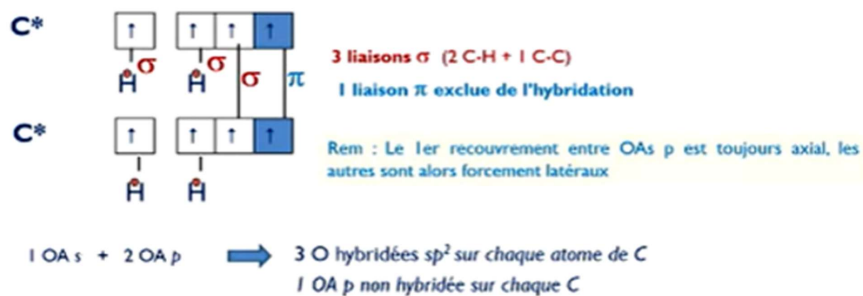
Exemple : l'éthylène ou méthanal (= formaldéhyde = formol)



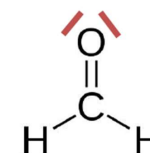
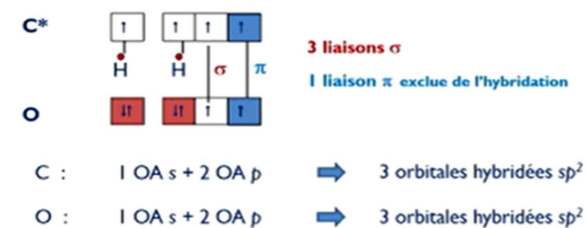
Remarques :

- 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)

Ex : Ethylène



Ex : Méthanal (formaldéhyde, formol)

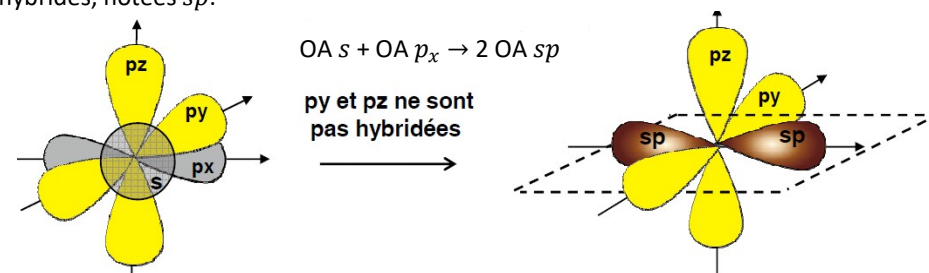


Rem : les DnL ne sont pas toujours forcément représentés

Géométrie trigonale autour du C
 $\alpha = 120^\circ$

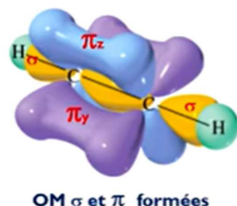
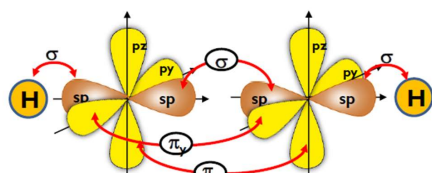
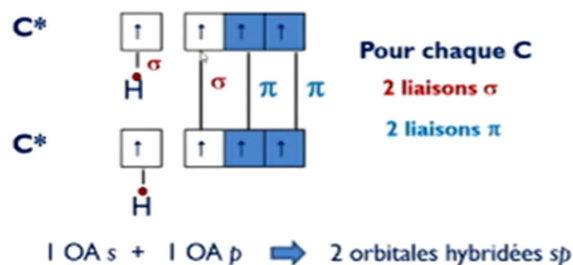
■ Hybridation de type sp

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.

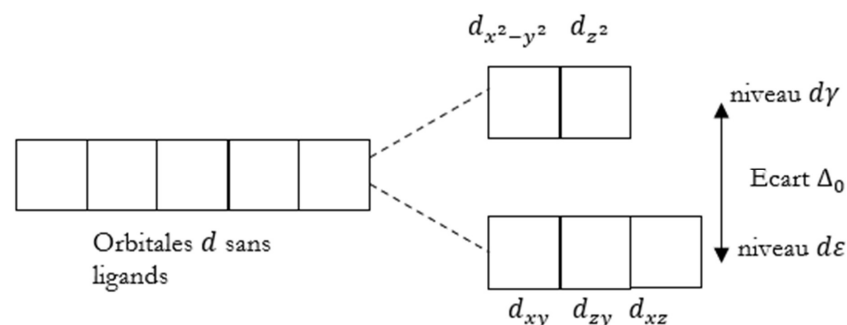
Elle permet d'expliquer en partie le magnétisme du complexe et sa couleur.

■ 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.

- $\rightarrow \Delta_0$ augmente quand la charge du métal augmente (le métal attire plus les ligand).
- $\rightarrow \Delta_0$ 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			

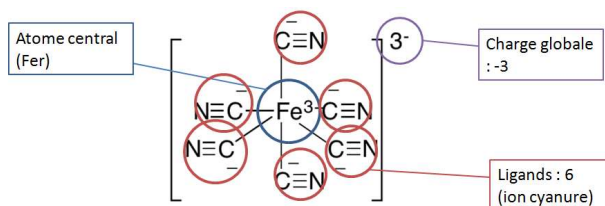
Dit dans le cours : à ne pas apprendre...

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.



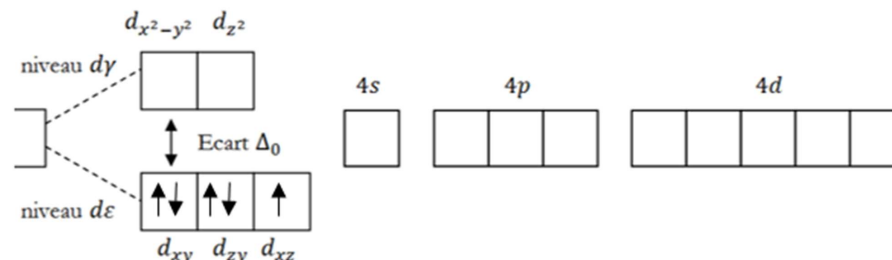
(1) Le degré d'oxydation du fer est $x + 6 \times (-1) = -3$. Donc $x = +III$ donc Fe^{3+}
Degré d'oxydation = Charge globale - $6 \times$ charge d'un ligand

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

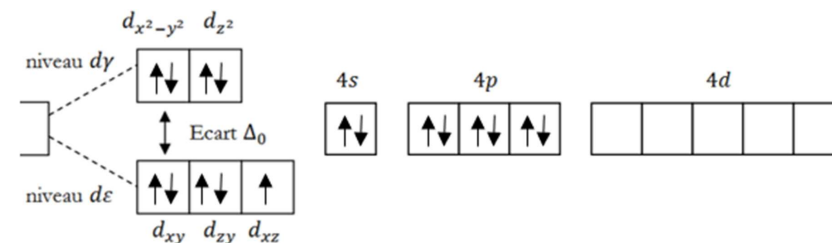
(3) Sa structure passe de $[Ar] 4s^2 3d^6$ à $[Ar] 4s^0 3d^5$.

Rem : c'est 4s qui se vide avant la 3d quand on forme un ion
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**

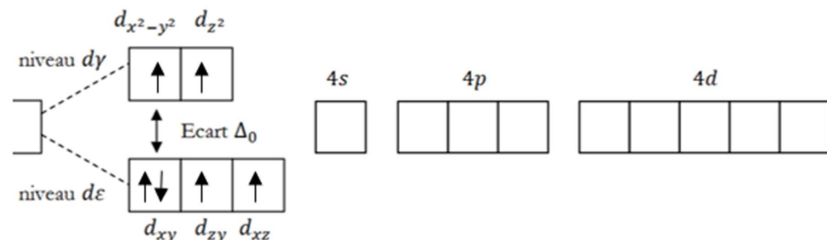
■ Exemple à champ faible : $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$:

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

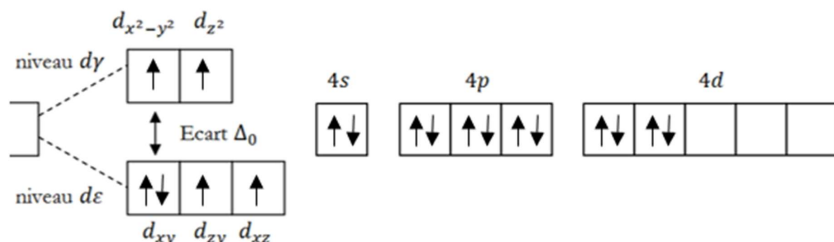
(2) Le fer ($Z = 26$) ne possède donc plus que 24 électrons.

(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

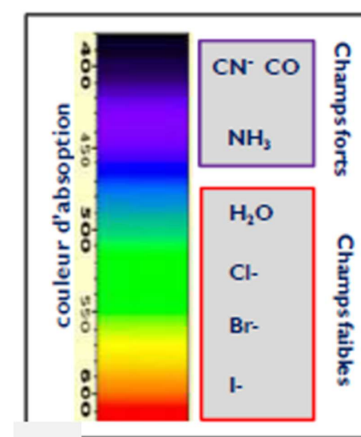
■ Couleur d'absorption d'un complexe

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 dy (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.

Champ fort dans les bleus ; champ faible dans d'autres couleurs :



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

■ Propriétés magnétiques

Si tous les électrons du métal sont appariés : **diamagnétisme**
(magnétisme faible qui existe généralement dans toute matière)

Si un métal possède des électrons célibataires : **paramagnétique prédominant**.
(Le diamagnétisme (fort) dû aux électrons célibataires prédomine nettement sur le diamagnétisme inhérent aux autres électrons).

■ 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.



$$M = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$$

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.

RÉSUMÉ :



- Connaître les types de liaisons covalentes σ et π
- Savoir représenter une molécule en Lewis en partant de la description de la couche de valence de l'atome
- Savoir utiliser la méthode RPEV (déterminer la géométrie de l'édifice formé)
- Savoir tracer et raisonner sur le diagramme des OM pour les molécules diatomiques (savoir déterminer l'ordre de liaison N et les propriétés magnétiques)
- Connaître les différents types d'hybridation et savoir déterminer la géométrie
- Savoir raisonner pour un complexe donné sur l'occupation des orbitales des niveaux d'énergie $d\gamma$ et $d\varepsilon$ et l'hybridation adoptée en fonction de la force du ligand (faible ou fort)
- Savoir utiliser la formule qui permet le calcul du moment magnétique d'un complexe

« Le hasard ne favorise que les esprits préparés »

Louis PASTEUR



La prépa *de référence* aux études de santé