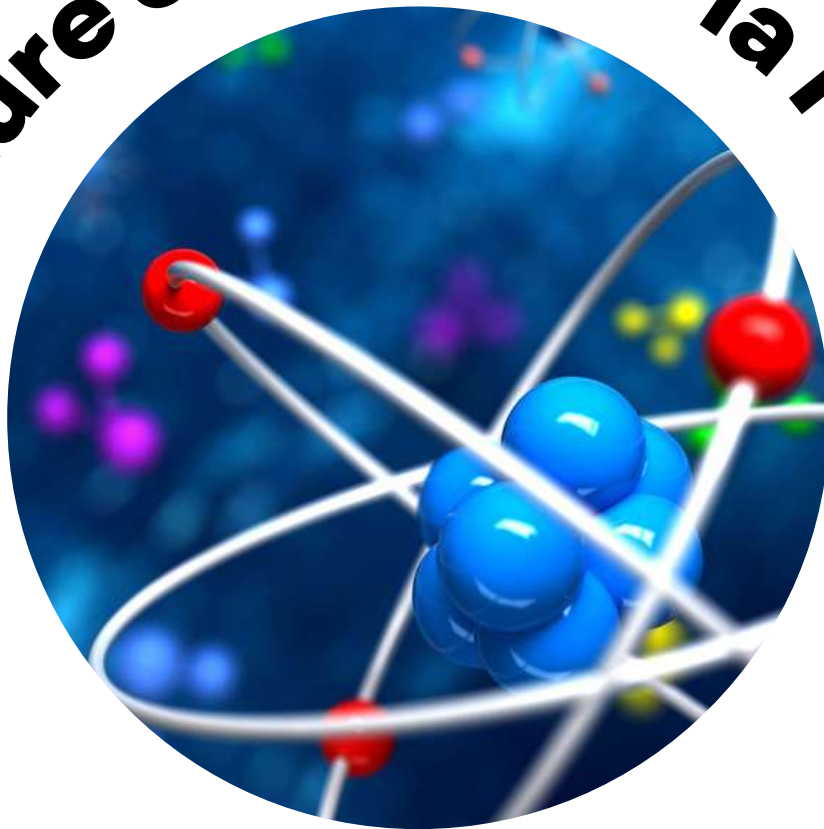


# Structure et Etats de la Matière



## Shop

- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



## Etudier

Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



## Emploi

- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

## TABLE DES MATIERES

<b>Préface</b> .....	7
<b>Avant-propos</b> .....	9
<b>Chapitre I : Structure de l'atome - Connaissances générales</b> .....	11
Exercices corrigés : Structure de l'atome - Connaissances générales	17
<b>Chapitre II : Modèle quantique de l'atome : Atome de Bohr</b> .....	23
II.1 Atomes hydrogénoïdes selon le modèle de Bohr : Applications à l'ion $\text{Li}^{2+}$ .....	25
II.2 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène .....	25
Exercices corrigés : Modèle quantique de l'atome : Atome de Bohr	28
<b>Chapitre III : Modèle ondulatoire de l'atome</b> .....	39
III. 1. Postulat de Louis de Broglie .....	41
III. 2. Principe d'incertitude d'Heisenberg .....	41
III. 3. Fonction d'onde .....	41
III. 4. Nombres quantiques et structures électroniques .....	42
Exercices corrigés : Modèle ondulatoire de l'atome .....	44
<b>Chapitre IV : Classification périodique, structure électronique et propriétés des     éléments</b> .....	55
Exercices corrigés : Classification périodique, structure électronique et propriétés des éléments .....	62
<b>Chapitre V : Liaison chimique</b> .....	79
V. 1. Représentation de Lewis .....	81
V. 2. Liaison chimique : covalente, polaire et ionique .....	81
V. 3. Hybridation .....	85
V. 4. Conjugaison .....	89
V. 5. Théorie de Gillespie : Modèle VSEPR .....	90
Exercices corrigés : Liaison chimique .....	92
<b>Tableau périodique</b> .....	149

CHAPITRE I

**STRUCTURE DE L'ATOME  
CONNAISSANCES GENERALES**

Mr.BACHIR

**Définitions et notions devant être acquises** : Atome - Electron -Proton – Neutron- Nucléon –Isotope- Elément chimique- Nombre d'Avogadro ( $\mathcal{N}$ ) – Constante de Planck ( $h$ )- Constante de Rydberg ( $R_H$ )- Célérité de la lumière ( $c$ ) -Masse molaire ( $M$ )- Mole - Molécule -Unité de masse atomique - Défaut de masse.

**Exercice I. 1.**

Pourquoi a-t-on défini le numéro atomique d'un élément chimique par le nombre de protons et non par le nombre d'électrons?

**Exercice I. 2.**

Lequel des échantillons suivants contiennent le plus de fer ?

- 0.2 moles de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- 20g de fer
- 0.3 atome- gramme de fer
- $2.5 \times 10^{23}$  atomes de fer

Données :  $M_{\text{Fe}}=56\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$                        $M_{\text{S}}=32\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}=6,023 \cdot 10^{23}$

**Exercice I. 3.**

Combien y a-t-il d'atomes de moles et de molécules dans 2g de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) à la température ambiante.

**Exercice I. 4.**

Un échantillon d'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$  a une masse  $m = 1,59$  g.

Combien y a-t-il de moles et de molécules de  $\text{CuO}$  et d'atomes de Cu et de O dans cet échantillon ?

$M_{\text{Cu}}= 63,54\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{O}}= 16\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Exercice I. 5.**

Un échantillon de méthane  $\text{CH}_4$  a une masse  $m = 0,32$  g.

Combien y a-t-il de moles et de molécules de  $\text{CH}_4$  et d'atomes de C et de H dans cet échantillon ?

$M_{\text{C}}=12\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### Exercice I. 6.

Les masses du proton, du neutron et de l'électron sont respectivement de  $1,6723842 \cdot 10^{-24}$ g,  $1,6746887 \cdot 10^{-24}$ g et  $9,109534 \cdot 10^{-28}$ g.

1. Définir l'unité de masse atomique (u.m.a). Donner sa valeur en g avec les mêmes chiffres significatifs que les masses des particules du même ordre de grandeur.
2. Calculer en u.m.a. et à  $10^{-4}$  près, les masses du proton, du neutron et de l'électron.
3. Calculer d'après la relation d'Einstein (équivalence masse-énergie), le contenu énergétique d'une u.m.a exprimé en MeV.  
( $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Joules)

### Exercice I. 7.



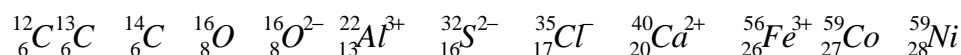
1. On peut porter des indications chiffrées dans les trois positions A, Z et q au symbole X d'un élément. Que signifie précisément chacune d'elle ?
2. Quel est le nombre de protons, de neutrons et d'électrons présents dans chacun des atomes ou ions suivants :  ${}^{19}_9\text{F}$      ${}^{24}_{12}\text{Mg}^{2+}$      ${}^{79}_{34}\text{Se}^{2-}$
3. Quatre nucléides A, B, C et D ont des noyaux constitués comme indiquée ci-dessous :

	A	B	C	D
Nombre de protons	21	22	22	20
Nombre de neutrons	26	25	27	27
Nombre de masses	47	47	49	47

Y a-t-il des isotopes parmi ces quatre nucléides ?

### Exercice I. 8.

Quel est le nombre de protons, de neutrons et d'électrons qui participent à la composition des structures suivantes :



### Exercice I. 9.

1. Le noyau de l'atome d'azote N ( $Z=7$ ) est formé de 7 neutrons et 7 protons. Calculer en u.m.a la masse théorique de ce noyau. La comparer à sa valeur réelle de 14,007515u.m.a. Calculer l'énergie de cohésion de ce noyau en J et en MeV.

$$m_p = 1,007277 \text{ u.m.a.}$$

$$m_n = 1,008665 \text{ u.m.a.}$$

$$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\mathcal{N} = 6,023 \cdot 10^{23}$$

$$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

2. Calculer la masse atomique de l'azote naturel sachant que :

$^{14}\text{N}$  a une masse de 14,007515u.m.a et une abondance isotopique de 99,635%

$^{15}\text{N}$  a une masse de 15,004863u.m.a et une abondance isotopique de 0,365%

### Exercice I. 10.

Considérons l'élément phosphore P ( $Z=15$ ) (isotopiquement pur, nucléide  $^{31}_{15}\text{P}$ ):

1. Déterminer, en u.m.a et avec la même précision que l'exercice précédent, la masse du noyau, puis celle de l'atome de phosphore.
2. Est-il raisonnable de considérer que la masse de l'atome est localisée dans le noyau ?
3. Calculer la masse atomique molaire de cet élément.
4. La valeur réelle est de 30,9738 g. mol<sup>-1</sup>. Que peut-on en conclure ?

### Exercice I. 11.

L'élément gallium Ga ( $Z=31$ ) possède deux isotopes stables  $^{69}\text{Ga}$  et  $^{71}\text{Ga}$ .

1. Déterminer les valeurs approximatives de leurs abondances naturelles sachant que la masse molaire atomique du gallium est de 69,72 g.mol<sup>-1</sup>.
2. Pourquoi le résultat n'est-il qu'approximatif ?
3. Il existe trois isotopes radioactifs du gallium  $^{66}\text{Ga}$ ,  $^{72}\text{Ga}$ , et  $^{73}\text{Ga}$ . Prévoir pour chacun son type de radioactivité et écrire la réaction correspondante.

$^{69}\text{Ga}$  : 31 protons et 38 neutrons - Isotope stable

$^{71}\text{Ga}$  : 31 protons et 40 neutrons - Isotope stable

**Exercice I. 12.**

L'élément silicium naturel Si ( $Z=14$ ) est un mélange de trois isotopes stables :  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  et  $^{30}\text{Si}$ . L'abondance naturelle de l'isotope le plus abondant est de 92,23%.

La masse molaire atomique du silicium naturel est de  $28,085 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

1. Quel est l'isotope du silicium le plus abondant ?
2. Calculer l'abondance naturelle des deux autres isotopes.

**Exercice I. 13.**

L'élément magnésium Mg ( $Z=12$ ) existe sous forme de trois isotopes de nombre de masse 24, 25 et 26. Les fractions molaires dans le magnésium naturel sont respectivement : 0,101 pour  $^{25}\text{Mg}$  et 0,113 pour  $^{26}\text{Mg}$ .

1. Déterminer une valeur approchée de la masse molaire atomique du magnésium naturel.
2. Pourquoi la valeur obtenue n'est-elle qu'approchée ?

## CHAPITRE I : Exercices corrigés

### *Structure de l'atome : Connaissances générales*

#### **Exercice I. 1.**

Le numéro atomique d'un élément chimique est défini par le nombre de protons car celui-ci ne change jamais contrairement au nombre de neutrons et d'électrons.

#### **Exercice I. 2.**

**Rappel** : Dans une mole, il y a  $\mathcal{N}$  particules (atomes ou molécules)

0.2 moles de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  correspond à 0,4 moles d'atomes (ou atome-gramme) de fer

20g de fer correspond à  $n = m/M_{\text{Fe}} = 20/56 = 0,357$  moles d'atomes de fer.

0.3 atome-gramme de fer ou 0,3 mole d'atomes de fer.

$2.5 \times 10^{23}$  atomes de fer correspond à  $n = \text{nombre d'atomes} / \mathcal{N}$   
 $= 0,415$  moles d'atomes de fer

C'est ce dernier échantillon qui contient le plus de fer

#### **Exercice I. 3.**

$M_{\text{H}} = 1 \text{g.mol}^{-1}$  nombre de moles :  $n = m / M$   
2g de  $\text{H}_2$  correspond à  $n = 2/2 = 1$  mole de molécules, à  $1.6,02310^{23}$  molécules et à  $2.6,02310^{23}$  atomes de H.

#### **Exercice I. 4.**

Nombre de mole de  $\text{CuO}$  :  $n = m/M_{\text{CuO}} = 1,59/(63,54+16) = 0,01999$  moles

Nombre de molécules de  $\text{CuO}$  =  $(m/M_{\text{CuO}}) \cdot \mathcal{N} = 0,12 \cdot 10^{23}$  molécules

Nombre d'atomes de Cu = nombre d'atomes de O

=  $(m/M_{\text{CuO}}) \cdot \mathcal{N} = 0,12 \cdot 10^{23}$  atomes

#### **Exercice I. 5.**

Nombre de mole de  $\text{CH}_4$  :  $n = m/M_{\text{CH}_4} = 0,32/(12 + 4) = 0,02$  moles

Nombre de molécules de  $\text{CH}_4$  =  $n \cdot \mathcal{N} = (m/M_{\text{CH}_4}) \cdot \mathcal{N} = 0,12 \cdot 10^{23}$  molécules



Nombre d'atomes de C = nombre de molécules de CH<sub>4</sub> =

$$1.n \cdot \mathcal{N} = (m/M_{\text{CH}_4}) \cdot \mathcal{N} = 0,12 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

Nombre d'atomes de H = 4 nombre de molécules de CH<sub>4</sub> =

$$4.n \cdot \mathcal{N} = 4 \cdot 0,12 \cdot 10^{23} = 0,48 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

### Exercice I. 6.

1. Définition de l'unité de masse atomique : L'unité de masse atomique (u.m.a.) : c'est le douzième de la masse d'un atome de l'isotope de carbone  $^{12}_6\text{C}$  (de masse molaire 12,0000g)

La masse d'un atome de carbone est égale à : 12,0000g/ $\mathcal{N}$

Avec N (nombre d'Avogadro) = 6.023. 10<sup>23</sup>

$$1 \text{ u.m.a} = 1/12 \times (12,0000/\mathcal{N}) = 1/\mathcal{N} = 1,66030217 \cdot 10^{-24} \text{ g.}$$

2. Valeur en u.m.a. des masses du proton, du neutron et de l'électron.

$$m_p = 1,007277 \text{ u.m.a.} \quad m_n = 1,008665 \text{ u.m.a.}$$

$$m_e = 0,000549 \text{ u.m.a.}$$

$$E (1 \text{ u.m.a}) = mc^2 = 1,66030217 \cdot 10^{-24} \cdot 10^{-3} \times (3 \cdot 10^8)^2 \\ = 1,494271957 \cdot 10^{-10} \text{ J}$$

$$E = 1,494271957 \cdot 10^{-10} / 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ (eV)} = 934 \text{ MeV}$$

### Exercice I. 7.

1. A : nombre de masse = nombre de protons + nombre de neutrons  
Z : numéro atomique ou nombre de protons  
q : nombre de charge = nombre de protons – nombre d'électrons

2. Element	nombre de masse	Protons	neutrons	électrons
$^{19}_9\text{F}$	19	9	10	9
$^{24}_{12}\text{Mg}^{2+}$	24	12	12	10
$^{79}_{34}\text{Se}^{2-}$	79	34	45	36

3. B et C sont des isotopes car ils possèdent le même nombre de protons mais des nombres de masse différents.

### Exercice I. 8.

2. Élément	nombre de masse	protons	neutrons	électrons
${}^12_6\text{C}$	12	6	6	6
${}^{13}_6\text{C}$	13	6	7	6
${}^{14}_6\text{C}$	14	6	8	6
${}^{18}_8\text{O}$	18	8	10	8
${}^{16}_8\text{O}^{2-}$	16	8	8	10
${}^{27}_{13}\text{Al}^{3+}$	27	13	14	10
${}^{32}_{16}\text{S}^{2-}$	32	16	16	18
${}^{35}_{17}\text{Cl}^{-}$	35	17	18	18
${}^{40}_{20}\text{Ca}^{2+}$	40	20	20	18
${}^{56}_{26}\text{Fe}^{3+}$	56	26	30	23
${}^{59}_{27}\text{Co}$	59	27	32	27
${}^{59}_{28}\text{Ni}$	59	28	31	28

### Exercice I. 9.

#### 1. Masse théorique du noyau :

$$m_{\text{théo}} = 7.1,008665 + 7.1,007277 = 14,111594 \text{ u.m.a}$$

$$1 \text{ u.m.a} = 1/\mathcal{N}(\text{g})$$

$$m_{\text{théo}} = 14,111594/\mathcal{N} = 2,342951021 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 2,34295 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

La masse réelle du noyau est inférieure à sa masse théorique, la différence  $\Delta m$  ou défaut de masse correspond à l'énergie de cohésion du noyau.

**Défaut de masse** :  $\Delta m = 14,111594 - 14,007515 = 0,104079 \text{ u.m.a/noyau} =$   
 $1,72802589 \cdot 10^{-28} \text{ kg/noyau}$   
 $\Delta m = 0,104079 \text{ g/ mole de noyaux}$

**Energie de cohésion** :  $E = \Delta m c^2$  (d'après la relation d'Einstein :  
équivalence masse – énergie)

$$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = 1,7280 \cdot 10^{-28} (3 \cdot 10^8)^2 = 15,552 \cdot 10^{-12} \text{ J/noyau} = 9,72 \cdot 10^7 \text{ eV/noyau}$$

$$2. M_{\text{azote naturel}} = (99,635/100 \times 14,007515) + (0,365/100 \times 15,004863) \\ = 14,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### **Exercice I. 10.**

$$1. \text{ Masse du noyau : } 15 \cdot m_p + 16 \cdot m_n = 15 \cdot 1,007277 + 16 \cdot 1,008665$$

$$m_{\text{noyau}} = 31,247795 \text{ uma} = 5,1880782 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

Masse de l'atome de phosphore :

$$15 m_e = 1,36643 \cdot 10^{-26} \text{ g}$$

$$m_{\text{at}} = 15 \cdot m_p + 16 \cdot m_n + 15 m_e = 5,18944463 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 31,256025 \text{ uma}$$

$$2. \text{ Oui, car : } m_e \ll m_p + m_n$$

3. Masse atomique molaire du phosphore :

$$M(\text{P}) = m_{\text{at}} \cdot N_A = 31,256025 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. La valeur réelle est de  $30,9738 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$\text{Le défaut de masse est : } \Delta m = 31,2560 - 30,9738 = 0,2822 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le système perd de la masse sous forme d'énergie lors de la formation du noyau (relation d'Einstein  $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$ )

### **Exercice I. 11.**

1. Les deux isotopes de gallium Ga (Z=31) sont notés (1) pour  $^{69}\text{Ga}$  et (2) pour  $^{71}\text{Ga}$ .

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 \quad \text{avec } M_1 \approx A_1 = 69 \text{ et } M_2 \approx A_2 = 71$$

$$69,72 = 69 x_1 + 71 x_2 \quad \text{avec } x_1 + x_2 = 1$$

$$69,72 = 69 x_1 + 71 (1 - x_1)$$

$$x_1 = 0,64 \text{ et } x_2 = 0,36$$

$$64 \% \text{ de } ^{69}\text{Ga} \text{ et } 36 \% \text{ de } ^{71}\text{Ga}$$

2. L'élément naturel est composé de plusieurs isotopes en proportion différente. Sa masse molaire étant la somme de ces proportions molaires, elle ne peut être un nombre entier. Elle n'est donc pas strictement égale au nombre de masse car ce dernier est un nombre entier pour chaque isotope (voir exercice précédent).

### 3. $^{66}\text{Ga}$ : 31 protons et 35 neutrons - Isotope stable

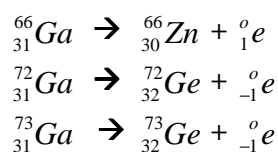
Par comparaison avec les isotopes stables, on constate que cet isotope présente un défaut de neutrons. Pour se stabiliser, il cherchera à transformer un proton en neutron, il émettra donc de l'électricité positive, c'est un émetteur  $\beta^+$ .

### $^{72}\text{Ga}$ : 31 protons et 41 neutrons - Isotope Instable

Par comparaison avec les isotopes stables, on constate que cet isotope présente un excès de neutrons. Pour se stabiliser il cherchera à transformer un neutron en proton, il émettra donc de l'électricité négative, c'est un émetteur  $\beta^-$ .

### $^{73}\text{Ga}$ : 31 protons et 42 neutrons - Isotope Instable

Par comparaison avec les isotopes stables, on constate que cet isotope présente un excès de neutrons. Pour se stabiliser il cherchera à transformer un neutron en proton, il émettra donc de l'électricité négative, c'est un émetteur  $\beta^-$ .



### Exercice I. 12.

1. La masse d'un atome de silicium Si :  $m = M_{\text{Si}} / \mathcal{N} = (28,085 / \mathcal{N})$

La masse molaire du silicium est:

$$M_{\text{Si}} = 28,085 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = (28,085 / \mathcal{N}) \cdot \mathcal{N} = 28,085 \text{ u.m.a.}$$

$M \approx 28 \implies$  L'isotope 28 est le plus abondant.

2. Appelons  $x$  l'abondance de l'isotope 29 et  $y$  celle de l'isotope 30.

Assimilons, fautes de données, masse atomique et nombre de masse pour les trois isotopes.

$$\begin{aligned} 28,085 &= 28 \cdot 0,9223 + 29x + 30y & 2,2606 &= 29x + 30y \\ 0,9223 + x + y &= 1 & 0,0777 &= x + y & y &= 0,0777 - x \\ 29x + 30(0,0777 - x) &= 2,2606 \\ \mathbf{x = 0,0704 = 7,04\%} & \text{ et } \mathbf{y = 0,0073 = 0,73\%} \end{aligned}$$

### Exercice I. 13.

1. Masse molaire atomique du magnésium naturel Mg (Z=12).

Soit  $M = \sum x_i M_i$  avec  $M_i$ : nombre de masse et  $x_i$  la fraction molaire des isotopes.

$$x(^{26}\text{Mg}) = 0,113 \quad \text{et} \quad M(^{26}\text{Mg}) \approx 26$$

$$x(^{25}\text{Mg}) = 0,101 \quad \text{et} \quad M(^{25}\text{Mg}) \approx 25$$

$$x(^{24}\text{Mg}) = 1 - x(^{25}\text{Mg}) - x(^{26}\text{Mg}) \quad \text{et} \quad M(^{24}\text{Mg}) \approx 24$$

$$x(^{24}\text{Mg}) = 1 - (0,101 + 0,113) = 0,786$$

$$M(\text{Mg}) = [x(^{24}\text{Mg}) \cdot M(^{24}\text{Mg})] + [x(^{25}\text{Mg}) \cdot M(^{25}\text{Mg})] \\ + [x(^{26}\text{Mg}) \cdot M(^{26}\text{Mg})]$$

$$M(\text{Mg}) = (0,786 \times 24) + (0,101 \times 25) + (0,113 \times 26) = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2. La masse molaire n'est pas strictement égale au nombre de masse car l'élément naturel est composé de plusieurs isotopes d'abondance différente (voir exercice précédent).

CHAPITRE II

**MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME  
ATOME DE BOHR**

**Définitions et notions devant être acquises** : Electron-volt (eV) - Quanta-  
Atome hydrogéoïde- Atome de Bohr- Orbite de Bohr- Absorption-  
Emission- Constante de Rydberg- Séries spectrales (Lyman, Balmer,  
Paschen, Brackett et Pfund)- Raie spectrale- Raie limite.

## **II. 1. ATOMES HYDROGENOIDES SELON LE MODELE DE BOHR : APPLICATION A L'ION Li**

### **Exercice II. 1. 1.**

1. Etablir pour un atome hydrogéoïde (noyau de charge + Ze autour duquel gravite un électron), les formules donnant :
  - a- Le rayon de l'orbite de rang n.
  - b- L'énergie du système noyau-électron correspondant à cette orbite.
  - c- Exprimer le rayon et l'énergie totale de rang n pour l'hydrogéoïde en fonction des mêmes grandeurs relatives à l'atome d'hydrogène.
2. Calculer en eV et en joules, l'énergie des quatre premiers niveaux de l'ion hydrogéoïde  $Li^{2+}$ , sachant qu'à l'état fondamental, l'énergie du système noyau-électron de l'atome d'hydrogène est égale à -13,6 eV.
3. Quelle énergie doit absorber un ion  $Li^{2+}$ , pour que l'électron passe du niveau fondamental au premier niveau excité.
4. Si cette énergie est fournie sous forme lumineuse, quelle est la longueur d'onde  $\lambda_{1,2}$  du rayonnement capable de provoquer cette transition ?

On donne : Li (Z=3)      1eV=  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Joules

$h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s       $c = 3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>

## **II. 2. SPECTRE D'EMISSION DE L'ATOME D'HYDROGENE**

### **Exercice II. 2. 1.**

1. Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est composé de plusieurs séries de raies. Donner pour chacune des trois premières séries, les longueurs d'onde de la première raie et de la raie limite. On établira d'abord la formule donnant  $1/\lambda_{i,j}$ , où  $\lambda_{i,j}$  représente la longueur d'onde de la radiation émise lorsque l'électron passe du niveau  $n_i$  au niveau  $n_j$ . ( $n_i > n_j$ )

Dans quel domaine spectral (visible, ultra-violet, infra-rouge,...) observe-t-on chacune de ces séries ?

2. La première raie de la série de Brackett du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène a pour longueur d'onde  $4,052 \mu\text{m}$ . Calculer, sans autre donnée, la longueur d'onde des trois raies suivantes.

### **Exercice II. 2. 2.**

Si l'électron de l'atome d'hydrogène est excité au niveau  $n=5$ , combien de raies différentes peuvent-elles être émises lors du retour à l'état fondamental. Calculer dans chaque cas la fréquence et la longueur d'onde du photon émis.

### **Exercice II. 2. 3.**

Si un atome d'hydrogène dans son état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde  $\lambda_1$  puis émet un photon de longueur d'onde  $\lambda_2$ , sur quel niveau l'électron se trouve-t-il après cette émission ?  $\lambda_1 = 97,28 \text{ nm}$  et  $\lambda_2 = 1879 \text{ nm}$

### **Exercice II. 2. 4.**

Le strontium peut être caractérisé par la coloration rouge vif qu'il donne à la flamme. Cette coloration est due à la présence dans son spectre, de deux raies visibles à  $605 \text{ nm}$  et  $461 \text{ nm}$ . L'une est jaune orangée et l'autre bleue. Attribuer la couleur correspondante à chacune de ces raies et calculer l'énergie et la fréquence des photons correspondants.

Le domaine du visible s'étale approximativement de  $400 \text{ nm}$  à  $800 \text{ nm}$ .

L'ordre des couleurs est celui bien connu de l'arc en ciel : VIBVJOR soit Violet - Indigo - Bleu - Vert - Jaune - Orange - Rouge. Le violet correspond aux hautes énergies, aux hautes fréquences et aux faibles longueurs d'onde. Inversement, le rouge correspond aux faibles énergies, aux faibles fréquences et aux grandes longueurs d'onde.

Il est donc facile d'attribuer sa couleur à chaque raie par simple comparaison.

### **Exercice II. 2. 5.**

1. Un atome d'hydrogène initialement à l'état fondamental absorbe une quantité d'énergie de  $10,2 \text{ eV}$ . A quel niveau se trouve l'électron ?
2. L'électron d'un atome d'hydrogène initialement au niveau  $n=3$  émet une radiation de longueur d'onde  $\lambda = 1027 \text{ \AA}$ . A quel niveau se retrouve l'électron ?



**Exercice II. 2. 6.**

L'énergie de première ionisation de l'atome d'hélium est 24,6 eV.

1. Quelle est l'énergie du niveau fondamental ?
2. Un atome d'hélium se trouve dans un état excité. Un de ses électrons se trouve alors au niveau d'énergie égale à -21,4 eV. Quelle est la longueur d'onde de la radiation émise quand cet électron retombe au niveau fondamental ?

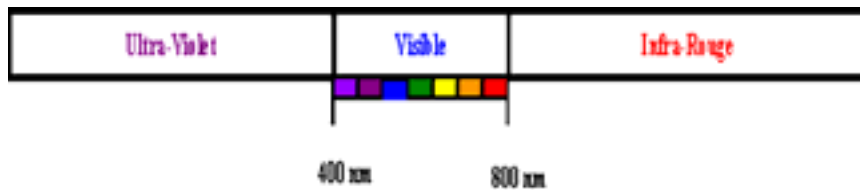
## CHAPITRE II : Exercices corrigés

### *Modèle quantique de l'atome : Atome de Bohr*

#### Rappel : domaines du rayonnement électromagnétique

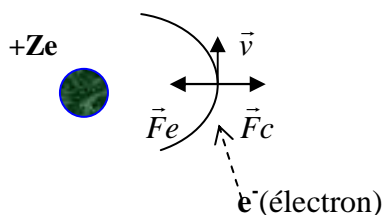
	Radio, Télévision		Radar, Micro-ondes			Infrarouge		Visible		Ultraviolet		Rayons X		Rayons Y	
$\lambda$ (m)	10	1				$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-11}$	$10^{-12}$		
		m			mm			$\mu$		nm	Å				
$\nu$ (hz)3x		$10^8$			$10^{11}$			$10^{14}$		$10^{17}$	$10^{18}$				$10^{20}$

Le domaine du visible, le seul auquel notre œil est sensible, est extrêmement étroit: de  $4 \cdot 10^{-7}$  à  $8 \cdot 10^{-7}$  m. A l'intérieur de cet intervalle, la longueur d'onde détermine la couleur perçue.



## II. 1. ATOMES HYDROGENOIDES SELON LE MODELE DE BOHR : APPLICATION A L'ION $Li^{2+}$ :

### Exercice II. 1. 1.



1. Bilan des forces : Sur l'électron s'exercent deux forces colinéaires et de sens opposés,

$F_e$  (électrostatique) et  $F_c$  (centrifuge due au mouvement).

$$F_e = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{et} \quad F_c = \frac{m_e v^2}{r}$$

Pour que l'électron reste sur une orbite de rayon  $r$ , il faut que :  $|\vec{F}_e| = |\vec{F}_c|$

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad \text{Equation (1)}$$

Selon l'hypothèse de Bohr, le moment cinétique orbital est quantifié :

$$M = m_e v r = n\left(\frac{h}{2\pi}\right) \quad \text{Equation (2)}$$

a- A partir des expressions (1) et (2), on détermine celle du rayon de l'orbite de rang  $n$  :

$$r_n = \frac{n^2}{Z} \left(\frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}\right) \quad \text{Equation (3)}$$

b- L'énergie totale ( $E_t$ ) = énergie cinétique ( $E_c$ ) + énergie potentielle ( $E_p$ )

Avec ; 
$$E_c = \frac{m_e v^2}{2} \quad \text{et} \quad E_p = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Nous avons : L'énergie du système noyau-électron est égale à :

$$E_t = \frac{-Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

En remplaçant le rayon r par son expression (3), nous obtenons :

$$E_t = -\left(\frac{Z^2}{n^2}\right) \left(\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}\right)$$

c- Si  $n = 1$  et  $Z = 1$  (cas de l'atome d'hydrogène)

Rayon de la première orbite de l'atome d'hydrogène

$$(r_1)_H = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} = 0,53 \text{ \AA}$$

Rayon de l'orbite de rang n des hydrogéoïdes

$$r_n = \left(\frac{n^2}{Z}\right) (r_1)_H = \left(\frac{n^2}{Z}\right) 0,53 \text{ \AA}$$

Energie de la première orbite de l'atome d'hydrogène

$$(E_1)_H = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -13,6 \text{ eV}$$

Energie de l'électron sur une orbite de rang n des hydrogéoïdes

$$E_n = \left(\frac{Z^2}{n^2}\right) (E_1)_H = \left(\frac{Z^2}{n^2}\right) (-13,6) \text{ eV}$$

**2.  $\text{Li}^{2+}$  :  $Z=3$**   $(E_n)_{\text{Li}^{2+}} = \frac{(E_1)_{\text{Li}^{2+}}}{n^2}$

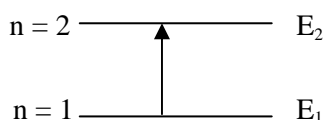
$$(E_1)_{\text{Li}^{2+}} = (E_1)_H \cdot Z_{\text{Li}}^2 = -13,6 \cdot (3)^2 = -122,4 \text{ eV}$$

$$n=2 \rightarrow E_2 = -30,6 \text{ eV} = -4,9 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$n=3 \rightarrow E_3 = -13,6 \text{ eV} = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$n=4 \rightarrow E_4 = -7,65 \text{ eV} = -1,22 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

3. Imaginons la transition entre deux niveaux d'énergie  $n=1$  et  $n=2$  (absorption)



Energie absorbée:  $\Delta E_{1 \rightarrow 2} = E_2 - E_1 = -30,6 - (-122,4) = 91,8 \text{ eV}$

4. Conservation de l'énergie  $h\nu_{1 \rightarrow 2} = \Delta E_{1 \rightarrow 2} = \frac{hc}{\lambda_{1 \rightarrow 2}}$

$$\lambda_{1 \rightarrow 2} = \frac{hc}{\Delta E_{1 \rightarrow 2}}$$

$$\lambda_{1 \rightarrow 2} = (6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8) / (91,8 \times 1,6 \cdot 10^{-19}) = 1,35 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 135 \text{ \AA}$$

(Rayonnement dans le domaine de l'ultraviolet)

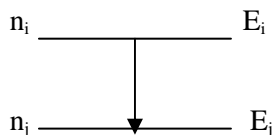
## II. 2. SPECTRE D'EMISSION DE L'ATOME D'HYDROGENE

### Exercice II. 2. 1.

1. L'énergie du niveau  $n$ , pour l'hydrogène ( $Z = 1$ ) est :

$$(E_n)_H = -\frac{me^4}{n^2 8\epsilon_0^2 h^2} = \frac{(E_1)_H}{n^2}$$

Imaginons la transition entre deux niveaux  $i$  ( $n_i$ ) et  $j$  ( $n_j$ ) avec  $i > j$  (émission)



Le photon émis a une longueur d'onde  $\lambda_{i \rightarrow j}$  telle que :  $|E_j - E_i| = \frac{hc}{\lambda_{i \rightarrow j}}$

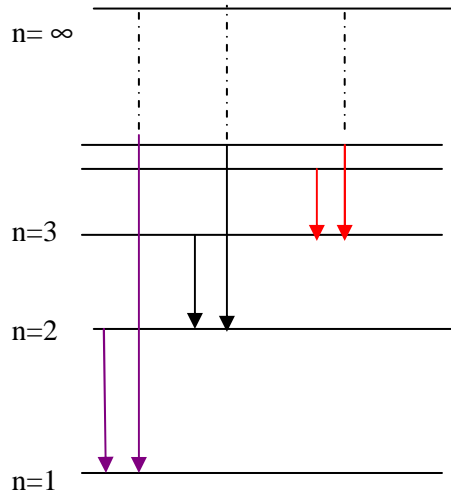
$$\frac{1}{\lambda_{i \rightarrow j}} = \frac{|(E_1)_H|}{hc} \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

La formule est du même type que la formule empirique de Ritz.

En calculant l'expression  $\frac{|(E_1)_H|}{hc}$ , qui s'identifie à la constante de Rydberg, on trouve la valeur expérimentale :

$$\frac{|(E_1)_H|}{hc} = (13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}) / (6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8) = 1,096 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$$

- Série Lyman : transition  $\lambda_{i \rightarrow j}$  avec  $j=1$  et  $i \geq 2$
- Série Balmer : transition  $\lambda_{i \rightarrow j}$  avec  $j=2$  et  $i \geq 3$
- Série Paschen : transition  $\lambda_{i \rightarrow j}$  avec  $j=3$  et  $i \geq 4$



La première raie de chaque série est :  $\lambda_{j+1 \rightarrow j}$

La dernière raie (raie limite) de chaque série est :  $\lambda_{\infty \rightarrow j}$

En appliquant la formule de Ritz, nous obtenons :

Série Lyman :  $\lambda_{2 \rightarrow 1} = 1216 \text{ \AA} \dots \dots \dots \lambda_{\infty \rightarrow 1} = 912 \text{ \AA}$

Domaine ultra-violet

Série Balmer :  $\lambda_{3 \rightarrow 2} = 6565 \text{ \AA} \dots \dots \dots \lambda_{\infty \rightarrow 2} = 3647 \text{ \AA}$

Domaine visible

Série Paschen :  $\lambda_{4 \rightarrow 3} = 18756 \text{ \AA} \dots \dots \dots \lambda_{\infty \rightarrow 3} = 8206 \text{ \AA}$

Domaine infra-rouge

2. Série de Brackett : transition  $\lambda_{i \rightarrow j}$  avec  $j = 4$  et  $i \geq 5$

La première raie de la série de Brackett correspond à la transition du niveau  $n_5 \rightarrow n_4$  soit  $\lambda_{5 \rightarrow 4} = 4,052 \mu\text{m}$

$$\frac{1}{\lambda_{5 \rightarrow 4}} = \frac{|(E_1)_H|}{hc} \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{5^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda_{6 \rightarrow 4}} = \frac{|(E_1)_H|}{hc} \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{6^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda_{7 \rightarrow 4}} = \frac{|(E_1)_H|}{hc} \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{7^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda_{8 \rightarrow 4}} = \frac{|(E_1)_H|}{hc} \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{8^2} \right)$$

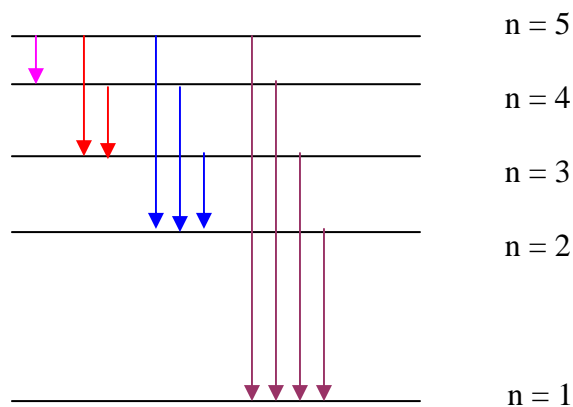
$$\lambda_{6 \rightarrow 4} / \lambda_{5 \rightarrow 4} \rightarrow \lambda_{6 \rightarrow 4} = 2,626 \mu\text{m}$$

$$\lambda_{7 \rightarrow 4} / \lambda_{5 \rightarrow 4} \rightarrow \lambda_{7 \rightarrow 4} = 2,166 \mu\text{m}$$

$$\lambda_{8 \rightarrow 4} / \lambda_{5 \rightarrow 4} \rightarrow \lambda_{8 \rightarrow 4} = 1,945 \mu\text{m}$$

### Exercice II. 2. 2.

Dix raies sont possibles lors du retour de l'électron d'hydrogène du niveau excité ( $n=5$ ) à l'état fondamental (émission).



Pour le calcul de la fréquence et de la longueur d'onde du photon émis, on peut utiliser indifféremment le modèle de Bohr ou la formule empirique de Ritz

$$\text{Modèle de Bohr : } E_n = \frac{(E_1)_H}{n^2}$$

$$\text{Formule de Ritz : } \frac{1}{\lambda_{i \rightarrow j}} = R_H \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\left| \Delta E_{n_i \rightarrow n_j} \right| = \left| \frac{(E_1)_H}{n_j^2} - \frac{(E_1)_H}{n_i^2} \right| = |(E_1)_H| \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad \text{et} \quad \nu = c / \lambda$$

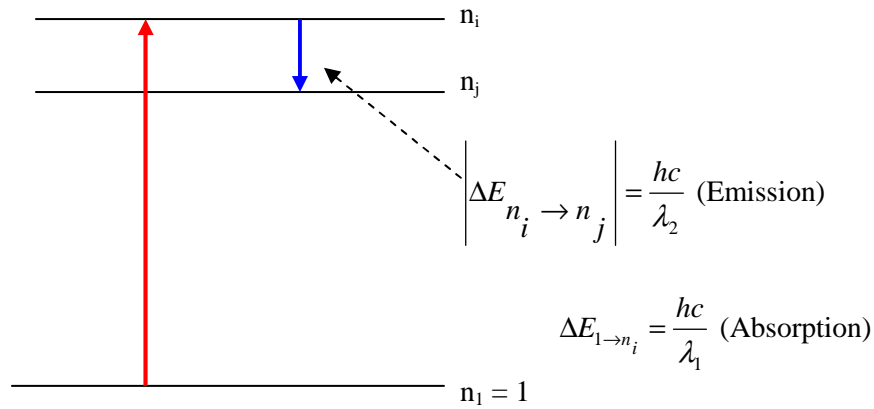
$$(E_1)_H = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$$

Raie - Transition	Energie (J)	Fréquence ( $10^{15}$ Hz)	Longueur d'onde (nm)	Domaine spectral	Série
5→4	$4,905 \cdot 10^{-20}$	0,074	4049	I.R	Bracket
5→3	$1,55 \cdot 10^{-19}$	0,23	1281	I.R	Paschen
5→2	$4,58 \cdot 10^{-19}$	0,69	433,8	Visible	Balmer
5→1	$2,09 \cdot 10^{-18}$	3,16	94,9	U.V	Lyman
4→3	$1,06 \cdot 10^{-19}$	0,16	1874	I.R	Paschen
4→2	$4,09 \cdot 10^{-19}$	0,62	486	Visible	Balmer
4→1	$2,04 \cdot 10^{-18}$	3,09	97,2	U.V	Lyman
3→2	$3,02 \cdot 10^{-19}$	0,46	656	Visible	Balmer
3→1	$1,93 \cdot 10^{-18}$	2,93	102,5	U.V	Lyman
2→1	$1,63 \cdot 10^{-18}$	2,5	121,5	U.V	Lyman



**Exercice II. 2. 3.**

Imaginons la transition entre deux niveaux  $n=1$  et  $n_i$  (absorption) et la transition entre deux niveaux  $i$  ( $n_i$ ) et  $j$  ( $n_j$ ) avec  $i > j$  (émission)



$$\Delta E_{1 \rightarrow n_i} = \frac{hc}{\lambda_1} = |(E_1)_H| \left(1 - \frac{1}{n_i^2}\right) \Rightarrow \frac{1}{\lambda_1} = \frac{\Delta E_{1 \rightarrow n_i}}{hc} = \frac{|(E_1)_H|}{hc} \left(1 - \frac{1}{n_i^2}\right) = R_H \left(1 - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda_1 R_H} = \left(1 - \frac{1}{n_i^2}\right) = \frac{1}{1,097 \cdot 10^7 \times 97,28 \cdot 10^{-9}} = 0,937$$

$$\frac{1}{n_i^2} = 1 - 0,937 = 0,0629 \Rightarrow n_i^2 = 15,89 \Rightarrow n_i = 4$$

$$\left| \Delta E_{n_i \rightarrow n_j} \right| = \frac{hc}{\lambda_2} = |(E_1)_H| \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda_2} = \frac{\left| \Delta E_{n_i \rightarrow n_j} \right|}{hc} = \frac{|(E_1)_H|}{hc} \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R_H \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda_2 R_H} = \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \frac{1}{1,097 \cdot 10^7 \times 187910^{-9}} = 0,0485 \Rightarrow n_j^2 = 9,009 \Rightarrow n_j = 3$$

### Exercice II. 2. 4.

Calcul de la fréquence ( $\nu$ ) et de l'énergie ( $\Delta E$ ) des photons

$$\nu = c / \lambda \quad \text{et} \quad \Delta E = h \nu = h c / \lambda$$

Raie 1 :  $\lambda_1 = 605 \text{ nm}$

$$\nu_1 = \frac{3 \cdot 10^8}{605 \cdot 10^{-9}} = 4,96 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\Delta E_1 = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 4,96 \cdot 10^{14} = 3,28 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Couleur jaune orangée (longueur d'onde élevée, fréquence et énergie faibles)

Raie 2 :  $\lambda_2 = 461 \text{ nm}$

$$\nu_2 = \frac{3 \cdot 10^8}{461 \cdot 10^{-9}} = 6,51 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\Delta E_2 = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 6,51 \cdot 10^{14} = 4,31 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Couleur bleue (longueur d'onde faible, fréquence et énergie élevées)

### Exercice II. 2. 5.

1. Energie absorbée:  $\Delta E_{n_j \rightarrow n_i} = \frac{(E_1)_H}{n_i^2} - \frac{(E_1)_H}{n_j^2} = (E_1)_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$

Etat fondamental :  $n_j=1$       donc       $\frac{\Delta E_{n_j \rightarrow n_i}}{(E_1)_H} = \left( \frac{1}{n_i^2} - 1 \right)$

$$\frac{1}{n_i^2} = \frac{\Delta E_{n_j \rightarrow n_i}}{(E_1)_H} + 1 = 1 - \left( \frac{10,2}{13,6} \right) = 0,25 \quad n_i^2 = 4 \quad n_i = 2$$

L'électron se trouve au niveau 2

2. Longueur d'onde de radiation émise :  $\lambda = 1027 \text{ \AA} = 1027 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$|\Delta E| = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1027 \cdot 10^{-10}} = 1,934 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 12,086 \text{ eV}$$

$$\left| \Delta E_{n_i \rightarrow n_j} \right| = \frac{hc}{\lambda_2} = |(E_1)_H| \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

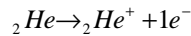
$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda_2} = \frac{\left| \Delta E_{n_i \rightarrow n_j} \right|}{hc} = \frac{|(E_1)_H|}{hc} \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R_H \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

ici  $n_i = 3$  et  $n_j = 1$

L'électron retombe au niveau fondamental.

### **Exercice II. 2. 6.**

1. L'énergie de première ionisation de l'atome d'hélium est 24,6 eV :



Lors d'une ionisation, l'électron passe de l'état fondamental à l'état excité :  $I = E_\infty - E_1$

$$E_\infty = 0, \text{ donc } E_1 = -24,6 \text{ eV}$$

2 L'énergie émise est:  $\Delta E_{2 \rightarrow 1} = E_1 - E_2$

$$\Delta E_{2 \rightarrow 1} = -24,6 + 21,4 = -3,2 \text{ eV} = -5,12 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$|\Delta E| = \frac{hc}{\lambda}$$

La longueur d'onde la radiation émise est:

$$\lambda = \frac{hc}{|\Delta E|} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{5,12 \cdot 10^{-19}} = 3,88 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 388 \text{ nm}$$

## CHAPITRE III

# **MODELE ONDULATOIRE DE L'ATOME**

**Définitions et notions devant être acquises** : Effet photoélectrique -Photon - Longueur d'onde - Dualité onde-corpuscule -Electron-Volt (eV) - Relation de Louis de Broglie- Principe d'incertitude- Equation de Schrödinger- Probabilité de présence- Fonction d'onde- Fonction radiale et fonction angulaire- Densité radiale- Condition de normalisation- Nombres quantiques (n, l, m, et m<sub>s</sub>)- Case quantique -Orbitales atomiques (s, p, d, f)- Structure électronique - Règle de Hund- Règle de Pauli- Règle de Klechkowski.

### **III. 1. Postulat de Louis de Broglie**

#### **Exercice III. 1. 1.**

1. Quelle est la dimension de la quantité :  $h/mv$  ?
2. Quelle est la longueur d'onde associée ?
  - à un électron dont l'énergie cinétique est de 54 eV ;
  - à une balle dont la vitesse est de  $300\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et dont la masse est de 2g.
  - à un proton accéléré sous une différence de potentiel de 1 MV ( $10^6\text{V}$ ).

Données :      masse de l'électron :  $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$   
                  masse du proton:  $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$   
                  constante de Planck :  $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

3. Quelle est la condition pour qu'un électron engendre sur une trajectoire circulaire, une onde stationnaire ? Peut-on en déduire la condition de quantification de Bohr ?

### **III. 2. Principe d'incertitude d'Heisenberg**

#### **Exercice III. 2. 1.**

Appliquer le principe d'Heisenberg aux deux systèmes suivants :

1. Un électron se déplaçant en ligne droite ( $\Delta x = 1\text{\AA}$ ). Calculer  $\Delta v$ .
2. Une bille de masse 10g se déplaçant en ligne droite ( $\Delta x = 1\mu\text{m}$ ). Calculer  $m\Delta v$ .

### **III. 3. Fonction d'onde**

#### **Exercice III. 3. 1.**

L'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène a pour expression :

$$\Psi = N_{1s} e^{\frac{-r}{a_0}}$$

1. Exprimer la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'un volume compris entre les sphères  $r$  et  $r + dr$ .
2. Définir la densité de probabilité de présence radiale.
3. Quel est le rayon  $r$  de la sphère sur laquelle la densité de probabilité de présence est maximale ?
4. Calculer la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'une sphère de rayon  $0,2 a_0$  et au-delà de cette sphère.

On donne :  $\int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{(n+1)}}$  avec  $\alpha > 0$  et  $n$  entier  $\geq 0$

### III. 4. Nombres quantiques et structures électroniques

#### Exercice III. 4. 1.

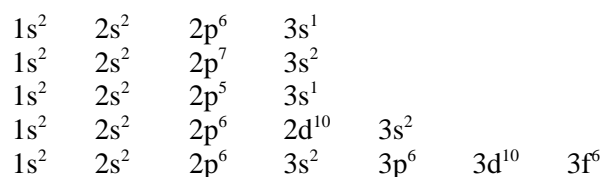
1. En utilisant les relations entre les trois nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m$ , déterminer le nombre d'orbitales dans les trois premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.
2. Montrer que le nombre maximum d'électrons que peut contenir la couche de nombre quantique  $n$  est égale à  $2n^2$ .
3. Donner la désignation usuelle des orbitales suivantes :  $\Psi_{3,0,0}$  ;  $\Psi_{3,2,0}$  ;  $\Psi_{2,1,-1}$ .

#### Exercice III. 4. 2.

1. Énoncer les règles et principes qui permettent d'établir la structure électronique d'un atome.
2. Caractériser le type d'orbitale atomique pour chaque combinaison des nombres quantiques, et donner une représentation spatiale pour les orbitales  $s$  et  $p$ .
3. Justifier l'inversion énergétique des orbitales atomiques  $3d - 4s$ .

#### Exercice III. 4. 3.

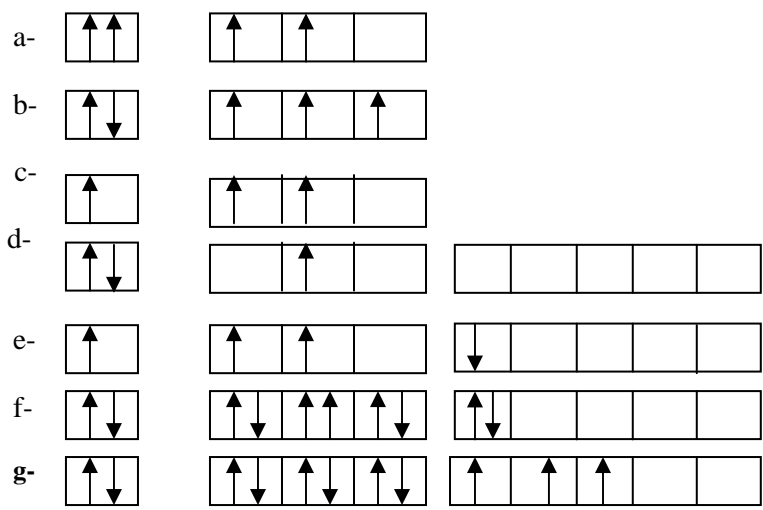
Soient les structures électroniques suivantes :



Lesquelles parmi ces structures, celles qui sont à l'état fondamental, celles qui sont à l'état excité et celles qui sont inexactes.

**Exercice III. 4. 4.**

Parmi les structures électroniques suivantes, quelles sont celles qui ne respectent pas les règles de remplissages. Expliquer.



**Exercice III. 4. 5.**

Quel est le nombre des électrons de valence du vanadium V ( $Z=23$ ) et du gallium Ga ( $Z=31$ ) ? Donner les quatre nombres quantiques de ces électrons de valence.

## CHAPITRE III : Exercices corrigés

### Modèle ondulatoire de l'atome

#### III. 1. Postulat de Louis de Broglie

D'après Louis de Broglie, le mouvement de toute particule matérielle peut être assimilé à un processus ondulatoire. La longueur de l'onde associée à cette particule est appelée «onde de Broglie». Elle est donnée par la relation:  $\lambda = h/mv$

#### Exercice III. 1.

1. La constante de Planck  $h$  a la dimension d'un travail fois temps.

$$[\text{Travail}] = [\text{Force} \times \text{distance}] = F \times L$$

$$F = M \gamma = MV/T$$

$$V = L/T$$

$$\Rightarrow [\text{Travail}] = MVL/T = ML^2T^{-2} \rightarrow \text{Unité du travail} = \text{kg.m}^2.\text{s}^{-2}$$

$$\text{Donc } h (\text{kg.m}^2.\text{s}^{-1}) \Rightarrow \frac{h}{mv} \left( \frac{\text{kg.m}^2.\text{s}^{-1}}{\text{kg.m.s}^{-1}} \right) m$$

La quantité  $\frac{h}{mv}$  a la dimension d'une longueur.

$$2. E_{\text{cinétique}} = \frac{mv^2}{2} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{(2m.E_c)^{1/2}}$$

$$\text{Pour l'électron : } \lambda = \frac{66210^{-34}}{[2(9,10910^{-31}).(541,610^{19})]^{1/2}} = 0,166810^{-9} \text{ m} = 1,67 \text{ \AA}$$

$\lambda(\text{électron}) = 1,67 \text{ \AA} \Rightarrow$  Pour l'électron, la longueur d'onde associée est de l'ordre des dimensions des particules atomiques.

$\lambda(\text{balle}) = 1,1.10^{-23} \text{ \AA} \Rightarrow$  Pour la balle, la longueur d'onde associée  $\lambda$  est non observable. Il n'y a pas de signification physique à l'échelle macroscopique. Le postulat de Broglie n'est pas applicable dans ce cas.



$\lambda(\text{proton}) = 9.10^{-5} \text{ \AA} \Rightarrow$  Pour le proton, la longueur d'onde associée  $\lambda$  est de l'ordre des dimensions des problèmes nucléaires.

4. L'onde associée à l'électron sera stationnaire si après avoir effectué un tour, l'électron est dans un même état vibratoire.

Pour cela, il faudrait que la circonférence de la trajectoire soit égale à un nombre entier fois la longueur d'onde.

$$2\pi.r = n\lambda = \frac{nh}{mv} \Rightarrow mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

**Condition de quantification de Bohr.**

### **III. 2. Principe d'incertitude d'Heisenberg**

D'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, il est impossible de déterminer avec précision simultanément la position de la particule et sa quantité de mouvement (ou impulsion).

La relation d'incertitude obéit à la relation :  $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$

$\Delta x$  est l'incertitude sur la position

$\Delta p_x$  l'incertitude sur la quantité de mouvement.

#### **Exercice III. 2. 1.**

Suivant une ligne droite, on a :

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \Delta v \geq \frac{h}{2\pi \cdot m \cdot \Delta x} \quad \text{et} \quad \Delta x \geq \frac{h}{2\pi \cdot m \cdot \Delta v}$$

1. Pour l'électron :  $\Delta x = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$  et  $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

$$\Delta v \geq \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot (3,14) \cdot (9,109 \cdot 10^{-31}) \cdot 10^{-10}} = 1,16 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\Delta v \geq 1,16 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$$

A l'échelle atomique, l'incertitude sur la vitesse ( $\Delta v$ ) est très importante.

2. Pour la bille :  $\Delta x = 1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$  et  $m = 10\text{g} = 10 \cdot 10^{-3}\text{ kg}$

$\Delta v \geq 1,05 \cdot 10^{-26}\text{ms}^{-1}$  Cette incertitude est trop faible (non mesurable).

Le principe d'Heisenberg n'a pas de sens physique à l'échelle macroscopique.

**Conclusion :** On ne peut mesurer simultanément la position et la vitesse d'une particule atomique. Ainsi, la position d'un électron, possédant une quantité de mouvement bien déterminée, ne sera définie qu'avec une certaine incertitude. On décrira donc sa présence dans un domaine de probabilité de présence et non pas par sa position sur une orbite.

### III. 3. Fonction d'onde

#### Exercice.III. 3. 1.

L'onde associée à un électron est une onde stationnaire. Son amplitude en chaque point de l'espace est indépendante du temps. Elle est donnée par une fonction mathématique appelée fonction d'onde ou orbitale

$\Psi$  : fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger  $H\Psi = E\Psi$

La fonction d'onde  $\Psi$  n'a pas de signification physique.

Par contre, la valeur en un point de son carré  $\Psi^2$  (ou du carré de son module  $|\Psi|^2$ , si c'est une fonction complexe) détermine la probabilité  $dP$  de trouver l'électron dans un volume  $dv$  autour de ce point.

La probabilité de présence en un point :  $|\Psi_{1s}|^2$

Dans un volume  $dv$  :  $dP = |\Psi_{1s}|^2 dv$

Le rapport  $dP/dv$  est appelé *densité de probabilité* de présence de l'électron au point considéré (ou *densité électronique*).

Dans une sphère  $dv = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr = 4\pi r^2 dr$

$$0 < \theta < \pi \quad 0 < \varphi < 2\pi \quad 0 < r < r+dr$$

$$dPr = |\Psi_{1s}|^2 dv = 4\pi r^2 |\Psi_{1s}|^2 dr$$

1. La probabilité de présence dans un espace limité par deux sphères de rayon  $r$  et  $r+dr$  :

$$P_{r \rightarrow r+dr} = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_r^{r+dr} r^2 \Psi_{1s} \Psi_{1s}^* dr$$

$$= 4\pi \int_r^{r+dr} r^2 \Psi_{1s} \Psi_{1s}^* dr$$

2. La probabilité de présence radiale:

$$d \text{Pr} = |\Psi_{1s}|^2 dv = 4\pi r^2 |\Psi_{1s}|^2 dr$$

=> La densité de probabilité radiale est  $D_r = \frac{dP_r}{dr} = 4\pi r^2 |\Psi_{1s}|^2$

Avec  $\Psi_{1s} = N_{1s} e^{-\frac{r}{a_0}}$ , nous obtenons  $D_r = 4\pi r^2 N_{1s}^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$

3. Le rayon de la sphère sur laquelle la densité de probabilité est

maximale, correspond à  $D_r' = \frac{dD_r}{dr} = 0$

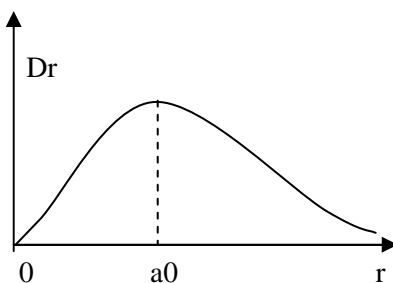
$$D_r' = \frac{dD_r}{dr} = 8\pi N_{1s}^2 r \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

$$D_r' = 0$$

$$\Rightarrow r = 0 \quad \Rightarrow D_0 = 0$$

$$\Rightarrow r = a_0 \quad \Rightarrow D_{a_0} = 4\pi a_0^2 N_{1s}^2 e^{-2}$$

$$\Rightarrow r = \infty \quad \Rightarrow D_\infty \rightarrow 0$$



$D_r$  est maximale pour  $r = a_0 = 0,53 \text{ \AA}$  (rayon de l'atome de Bohr); car la dérivée s'annule et change de signe en ce point.

#### 4. A l'intérieur de la sphère de rayon $r = 0,2 a_0$

Le Calcul de  $N_{1s}$  est donné par les conditions de normalisation :

$$\int |\Psi_{1s}|^2 dv = 4\pi N_{1s}^2 \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = 1$$

$$\text{Or } \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \Rightarrow N_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \Rightarrow \Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

La probabilité à l'intérieur de la sphère de rayon  $0,2 a_0$

$$P_{0,2a_0} = \int_0^{0,2a_0} 4\pi r^2 |\Psi_{1s}|^2 dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^{0,2a_0} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \frac{4}{a_0^3} \left( \frac{-a_0 r^2}{2} - \frac{a_0^2 r}{2} - \frac{a_0^3}{4} \right) e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

$$r = 0,2a_0 \Rightarrow P_{0,2a_0} = 0,008$$

Au delà de la sphère  $P = 1 - P_{0,2a_0} = 0,992$

### III. 4. Nombres quantiques et structures électroniques :

#### Exercice III. 4. 1.

1. La fonction d'onde dépend de trois nombres quantiques  $n, l, m$ .

Sa désignation usuelle est  $\Psi_{n,l,m}$

**n** : (nombre entier  $\geq 1$ ) : nombre quantique principal

Ce nombre, lié à la quantification de l'énergie, détermine le niveau d'énergie ou la couche associée à l'électron.

Pour  $n = 1$ , nous avons la couche 1 ou couche appelée « K »

Pour  $n = 2$ , nous avons la couche 2 ou couche appelée « L »

Pour  $n = 3$ , nous avons la couche 3 ou couche appelée « M ».

**l** : nombre quantique secondaire ( $0 \leq l \leq n-1$ ).

Ce nombre détermine la forme générale de l'orbitale, c'est à dire de la région dans laquelle l'électron se déplace (ou configuration spatiale).

Les électrons ayant la même configuration spatiale sont regroupés en sous-couches.

Ce nombre quantique secondaire, lié à la quantification du moment cinétique orbital total, définit donc la sous couche.

Pour des raisons historiques, les valeurs  $l=0, 1, 2$  et  $3$  sont désignées respectivement par les orbitales de type s, p, d et f.

**Exemple :**

Pour  $n=1, l=0$ , la fonction  $\Psi_{1,0,m}$  est appelée « orbitale 1s »

Pour  $n=2, l=1$ , la fonction  $\Psi_{2,1,m}$  est appelée « orbitale 2p »

Type d'orbitale	s	p	d	f
<b>l</b>	0	1	2	3

**m** : nombre quantique magnétique ( $-l \leq m \leq +l$ ).

Le nombre quantique magnétique est lié à la quantification de la projection suivant l'axe oz du vecteur moment cinétique orbital.

Ce nombre m détermine l'orientation d'une configuration spatiale par rapport à un axe défini par l'action d'un champ magnétique.

Il définit ainsi le nombre d'orbitales de même type.

Il peut prendre les valeurs de  $-l$  à  $+l$  :

$$m = -l, (-l+1), \dots, 0, \dots, (l-1), +l$$

**Exemple :**

$n=1 ; l=0 ; m=0$  une seule orbitale de type s : 1s

$n=2 ; l=0 ; m=0$  une seule orbitale de type s : 2s

$l=1 ; m=-1, 0, 1$  trois orbitales de type p : 2px, 2py, 2pz

Cependant ces trois nombres quantiques ne déterminent pas complètement le mouvement des électrons dans l'atome.

En effet l'électron tourne autour de lui-même. Il est assimilé à un barreau aimanté, ayant un pôle nord et un pôle sud.

Ce mouvement est appelé « spin ». C'est le quatrième nombre quantique appelé « nombre quantique magnétique de spin » noté «  $m_s$  » qui spécifie la direction du spin dans l'espace.

**$m_s$**  : nombre quantique magnétique de spins ( $m_s = \pm 1/2$ ) qui quantifie le moment cinétique propre à l'électron.

<b>n</b>	<b>l</b>	<b>m</b>	<b>orbitale</b>
1	0	0	$\Psi_{1,0,0}$ (1s)
2	0	0	$\Psi_{2,0,0}$ (2s)
	1	-1	$\Psi_{2,1,-1}$ (2px)
		0	$\Psi_{2,1,0}$ (2py)
1	1	$\Psi_{2,1,1}$ (2pz)	
3	0	0	$\Psi_{3,0,0}$ (3s)
	1	-1	$\Psi_{3,1,-1}$ (3px)
		0	$\Psi_{3,1,0}$ (3py)
		1	$\Psi_{3,1,1}$ (3pz)
	2	-2	$\Psi_{3,2,-2}$ (3d)
		-1	$\Psi_{3,2,-1}$ (3d)
		0	$\Psi_{3,2,0}$ (3d)
		1	$\Psi_{3,2,1}$ (3d)
2	2	$\Psi_{3,2,2}$ (3d)	

Dans la couche  $n = 1$ , nous avons une orbitale atomique (O.A)  $\Rightarrow n^2 = 1$

Dans la couche  $n = 2$ , nous avons quatre orbitales atomiques  $\Rightarrow n^2 = 4$

Dans la couche  $n = 3$ , nous avons neuf orbitales atomiques  $\Rightarrow n^2 = 9$

**2.** Le nombre d'O.A pour chaque valeur de  $n$  (ou niveau) est de  $n^2$ .

Dans chaque orbitale, nous avons deux électrons au maximum. Donc le nombre d'électrons maximum que peut contenir la couche de nombre quantique est égal à  $2n^2$ . (Ceci n'est plus valable pour  $n > 4$ ).

**3.** La fonction d'onde (ou orbitale) est déterminée par trois nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m$ .

$\Psi_{3,0,0} \Rightarrow \Psi_{n,l,m} \Rightarrow n = 3, l = 0$  (orbitale s) et  $m = 0 \Rightarrow$  orbitale 3s

$\Psi_{3,2,0} \Rightarrow \Psi_{n,l,m} \Rightarrow n = 3, l = 2$  (orbitale d) et  $m = 0 \Rightarrow$  orbitale 3d

$\Psi_{2,1,-1} \Rightarrow \Psi_{n,l,m} \Rightarrow n = 2, l = 1$  (orbitale p) et  $m = -1 \Rightarrow$  orbitale 2p

### Exercice III. 4. 2.

1. Les règles de remplissage électronique sont :

- Règle de stabilité : les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas.
- Règle de Pauli : principe d'exclusion : Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques tous identiques. Autrement dit, dans une case quantique, les électrons doivent avoir des spins anti parallèles.
- Règle de Hund : L'état électronique fondamental correspond à un maximum de spins parallèles. La multiplicité des spins est maximale.
- Règle de Klechkowski : Le remplissage des sous couches se fait dans l'ordre de  $(n + l)$  croissant.

Si, pour deux sous couches, cette somme est la même, celle qui a la plus petite valeur de  $n$  se remplit la première.

#### Exemple :

Pour l'orbitale 2p ;  $(n + l) = 2+1= 3$

Pour l'orbitale 3s ;  $(n + l)=3+0=3$

Dans ce cas, l'orbitale 2p se remplit avant l'orbitale 3s.

#### Règle de Klechkowski

Valeur de l Sous couche Couche n		0	1	2	3
		s	p	d	f
K	1	1s			
L	2	2s	2p		
M	3	3s	3p	3d	
N	4	4s	4p	4d	4f
O	5	5s	5p	5d	5f
P	6	6s	6p	6d	6f
Q	7	7s	7p	7d	7f

L'ordre de remplissage en fonction de l'énergie croissante: 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s.....

La règle de Klechkowski est aussi appelée « règles des diagonales » : l'ordre de remplissage est celui qu'indiquent les flèches en commençant par le haut.

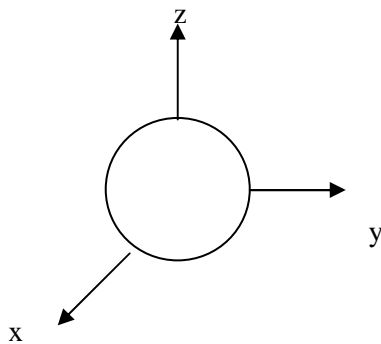
## 2. Orbitale de type s

Lorsque  $l = 0$ , nous sommes en présence d'une orbitale type s.

Il y a une seule orbitale puisqu'il n'y a qu'une valeur possible de  $m$  ( $m = 0$ ) et aucune orientation préférentielle.

L'orbitale s est donc une sphère centrée sur le noyau.

Le rayon de la sphère dépend du nombre quantique  $n$  et augmente avec ce dernier.



Représentation spatiale de l'orbitale de type s

### Les orbitales de type p :

Lorsque  $l = 1$ , nous sommes en présence d'orbitales de type p.

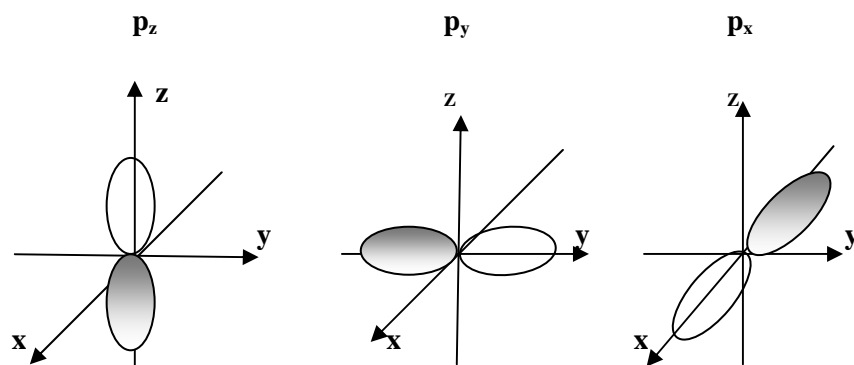
Il y a trois orbitales puisqu'il y a trois valeurs possibles de  $m$  ( $m = -1, 0, +1$ ).

Les orbitales p n'ont plus une symétrie sphérique.

Les figures ci-dessous présentent les vues perspectives de ces orbitales selon les trois directions x, y, et z de l'espace.



Ces orbitales ont des symétries axiales.



3. Au cours du remplissage, l'orbitale 4s se remplit avant celle des 3d car son énergie est plus faible.

D'après la règle de Klechkowski, nous avons :

$$3d : (n + 1) = (3+2)=5$$

$$4s : (n + 1) = (4+0)= 4$$

L'orbitale 4s a la plus petite valeur de (n+1). Elle se remplit la première.

**Exercice III. 4. 3.**

$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^1$	Etat fondamental
$1s^2$	$2s^2$	$2p^7$	$3s^2$	Etat inexacte (6 électrons au maximum sur p)
$1s^2$	$2s^2$	$2p^5$	$3s^1$	Etat excité
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$2d^{10}$	$3s^2$ Etat inexacte (pas d'orbitale d pour n=2)
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2 3p^6$	$3d^{10} 3f^6$ Etat inexacte (pas d'orbitale f pour n=3)

**Exercice III. 4. 4.**

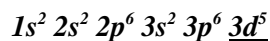
- a) Etat inexacte : il faut que les deux spins soit opposés (règle de Pauli).
- b) Etat fondamental                      c) Etat excité
- d) Etat fondamental                      e) Etat excité
- f) Etat inexacte. La règle de Hund et le principe de Pauli ne sont pas respectés (voir exercice III. 4. 2)
- g) Etat fondamental

**Exercice III. 4. 5.**

**V (Z=23)**  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$   $4s^2 3d^3$  d'après la règle de Klechkowski

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$   $3d^3 4s^2$  d'après la disposition spatiale

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



*Cette structure est inexacte.*

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

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

Pour les éléments de transition, les électrons de valence occupent la dernière couche et la sous couche **d** en cours de remplissage.

Pour le vanadium, il y a cinq électrons de valence (de type s et de type d)

3d correspond à  $n = 3$ ,  $l = 2$   $m = -2, -1, 0, 1, 2$   $m_s = +1/2$

4s correspond à  $n = 4$   $l = 0$   $m = 0$   $m_s = \pm 1/2$

**Ga (Z = 31)**  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$   $4s^2 4p^1$

Trois électrons de valence (type s et type p)

4s correspond à  $n = 4$ ,  $l = 0$   $m = 0$   $m_s = \pm 1/2$

4p correspond à  $n = 4$ ,  $l = 1$   $m = -1, 0, 1$   $m_s = +1/2$

## CHAPITRE IV

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

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

**Exercice IV. 1.**

Soient les atomes suivants :

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

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

**Exercice IV. 2.**

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

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

**Exercice IV. 3.**

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

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

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

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

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

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

Combien d'éléments comporte troisième période du tableau périodique ?

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

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

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

Quel est le nom de leur groupe ?

Ont-ils des propriétés chimiques variées ?

Quelles sont leurs caractéristiques physiques ?

Ont-ils des utilisations en industrie ?

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

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

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

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

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

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

**Exercice IV. 9.**

On donne les énergies d'ionisation des atomes suivants :

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

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

**Exercice IV. 10.**

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

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

**Exercice IV. 11.**

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

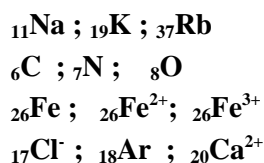
	Li	Na	K	Rb	Cs
Z	3	11	19	37	55
r (Å)	1,50	1,86	2,27	2,43	2,62

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

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

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

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



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

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

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

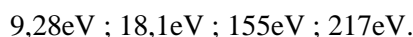
Comment expliquer que le cuivre Cu ( $Z=29$ ) existe sous deux degrés d'oxydation  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  et que le potassium K ( $Z=19$ ) existe sous un seul degré d'oxydation  $\text{K}^+$ .

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

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

En déduire les différentes énergies d'ionisation.

Comparer ces résultats aux valeurs expérimentales suivantes :



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

Calculer la charge nucléaire effective :

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

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

1. A l'aide des règles de Slater, justifier pourquoi, dans le cas du potassium, l'électron de valence est placé dans la sous couche 4s au lieu de 3d.

2. Calculer les valeurs de la première et de la deuxième énergie d'ionisation du potassium K ( $Z= 19$ ). Expliquer la différence entre ces deux valeurs.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'électronégativité du fluor ( $\chi_F$ ) est égale à 4.

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

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



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

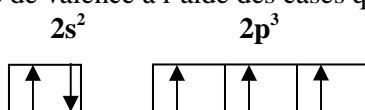
**Exercice IV. 1.**

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

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

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

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



### Remarque :

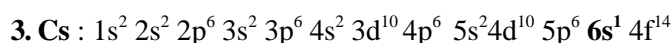
Dans le cas du chrome **Cr (Z=24)**, la structure de la couche de valence doit être selon la règle de Klechkowski : **4s<sup>2</sup> 3d<sup>4</sup>**.

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

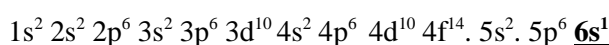
Dans le cas du cuivre **Cu (Z=29)**, la structure de la couche de valence doit être selon la règle de Klechkowski : **4s<sup>2</sup> 3d<sup>9</sup>**. Cette structure est instable. La structure la plus stable est donc 4s<sup>1</sup> 3d<sup>10</sup>. La structure électronique de la sous couche 3d est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

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

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



Selon la règle de Klechkowski



Selon la disposition spatiale

La structure électronique de l'atome de césium est :

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

### Exercice IV. 2.

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

4. Ar (18) :  $[\text{Ne}]3s^23p^6$  il n'y a pas d'ionisation possible car son état est stable ; c'est un gaz inerte

5. Br (35) :  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$  un seul ion possible  $\text{Br}^-$  (structure du gaz inerte krypton)

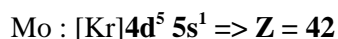
6. Ti (22) :  $[\text{Ar}]3d^24s^2$  quatre ions possibles  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$  et  $\text{Ti}^+$ .  
( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  sont les plus stables)

7. Rb (37) :  $[\text{Kr}]5s^1$  un seul ion possible  $\text{Rb}^+$

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

La structure électronique du chrome **Cr** :  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ . Il appartient à la famille **des métaux de transition** de structure électronique de couche de valence de type  $(n-1)d^5 ns^1$

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



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

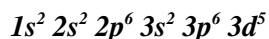
1. Les deux éléments sont le vanadium et l'arsenic.

Le vanadium **V** :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^3}$   
d'après la règle de Klechkowski

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

Le numéro atomique est : **Z = 23**

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



*Cette structure est inexacte.*

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

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

Structure électronique de l'arsenic

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

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

Le numéro atomique est  $Z = 33$

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

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

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

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

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

### Exercice IV. 5.

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

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

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

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

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

### Exercice IV. 6.

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

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

Les six gaz rares sont inertes.

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

Nous donnons quelques exemples de leurs applications.

**L'hélium :**

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

**L'argon et le néon :**

- Dans les enseignes lumineuses et dans les lasers.

**Le radon :**

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

**Le xénon :**

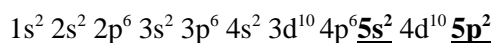
- Dans les industries de fabrication des lampes à haute intensité
- Dans les lasers à ultraviolet.
- En médecine, surtout pour les anesthésies.

**Le krypton :**

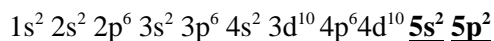
- Dans certaines ampoules électriques incandescentes et fluorescentes
- Dans les lasers et l'holographie.

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

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



D'après la règle de Klechkowski



D'après la disposition spatiale

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

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

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

**Rayon atomique :**

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

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

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

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

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

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

#### Exercice IV. 9.

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



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

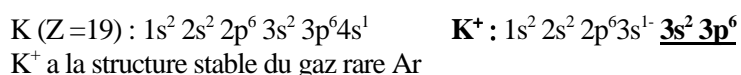
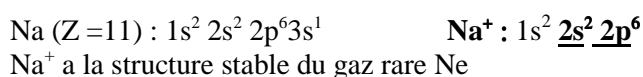
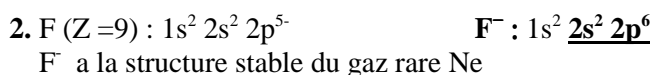
Nous avons donc :



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

#### Exercice IV. 10.

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



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

L'attraction noyau- électrons sur F est donc plus forte et par conséquentes le rayon  $r_F$  est plus petit.

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

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

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

L'attraction noyau- électrons sur  $K^+$  est donc plus forte et par conséquentes le rayon  $r_K^+$  est plus petit

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

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

Expérimentalement, nous avons :  $r_K^+ = r_{F^-} = 1,33 \text{ \AA}$ . Cela s'explique par le nombre de protons et le nombre d'électrons sont plus importants dans l'ion  $K^+$ . Par conséquent, l'attraction augmente et le rayon diminue. Il devient alors égal à celui de  $F^-$ .

Par conséquentes :  $r_F < r_{Na^+} < r_{F^-} = r_K^+ < r_{Na} < r_K$

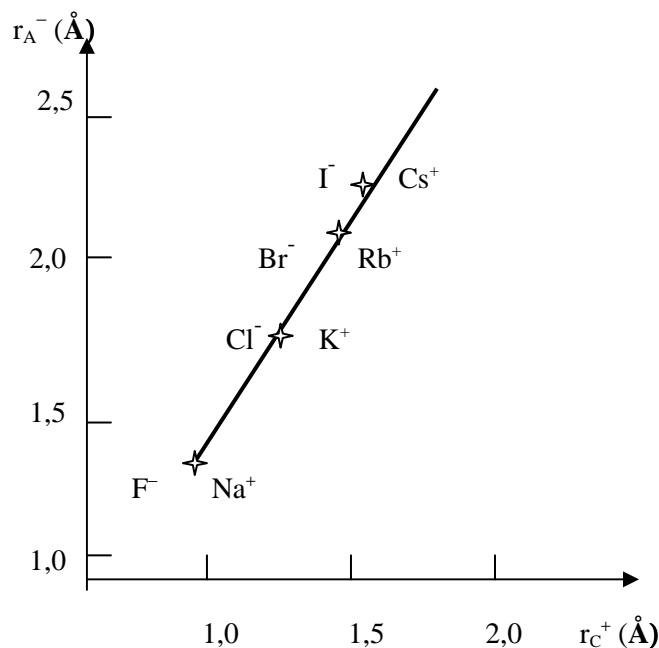


Figure représentant la confrontation des valeurs des rayons ioniques (M. Karapetiantz et S. Drakine Constitution de la matière p.102) ;  $r_A^-$  est le rayon anionique ;  $r_C^+$  est le rayon cationique.

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

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

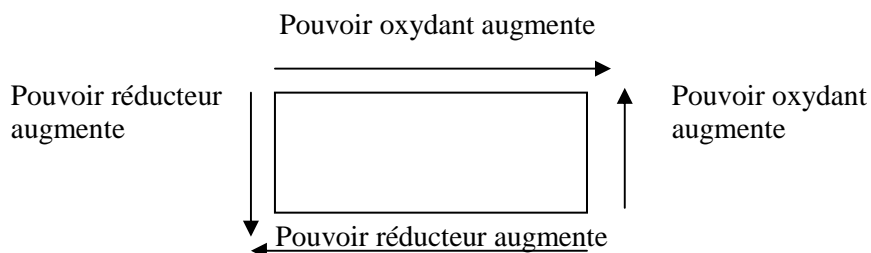
Le rayon atomique diminue du sodium au chlore. Ces atomes appartiennent à la même période. Leur numéro de la couche de valence est le même. Cependant, leur nombre de protons augmente entraînant une attraction de plus en plus forte entre l'électron périphérique et le noyau. L'énergie d'ionisation devient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

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

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



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



**Exercice IV. 12.**

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

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

$$r_{\text{Na}} < r_{\text{K}} < r_{\text{Rb}}$$

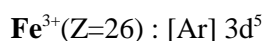
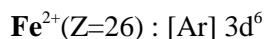
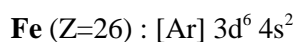
- C (Z=6), N (Z=7), O (Z=8) :

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

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

$$r_{\text{C}} > r_{\text{N}} > r_{\text{O}}$$

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



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

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

$$r_{\text{Fe}} > r_{\text{Fe}^{2+}} > r_{\text{Fe}^{3+}}$$

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

Ces trois éléments ont la même structure électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

Ils sont isoélectroniques (même nombre d'électrons).

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

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

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

Les ions Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup> ont la structure du Néon :  $1s^2 2s^2 2p^6$ .

Ils sont isoélectroniques.

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

Puisque  $Z_{Al} > Z_{Mg} > Z_{Na}$ , nous avons :  $r_{Na^+} > r_{Mg^{2+}} > r_{Al^{3+}}$

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

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

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

L'électron de la dernière couche est arraché.

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

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

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

K (Z=19) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

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

#### **Rappel des Règles de Slater**

**Les valeurs des différentes constantes d'écran d'un électron du groupe j sur un électron du groupe i ( $\sigma_{j \rightarrow i}$ ) sont ;**

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

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

Quand  $i > j$   $\sigma_{j \rightarrow i} = 1$   
 Sauf si  $i$  est sur  $s$  ou sur  $p$  et  $\Delta n = 1$ , alors  $\sigma_{j \rightarrow i} = 0,85$

Quand  $i < j$   $\sigma_{j \rightarrow i} = 0$

On considère les groupes de Slater suivant la disposition spatiale :

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

### Exercice IV. 15.

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

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

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

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

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

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

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

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

Expression de la charge effective d'un électron :  $Z_i^* = Z - \sum \sigma_{j \rightarrow i}$

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

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les énergies d'ionisation sont :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Aspect spatial

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

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

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

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

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

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

Aspect spatial

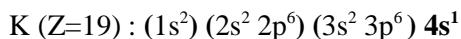
(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

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

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

### Exercice IV. 17.

1. La structure électronique du potassium est :

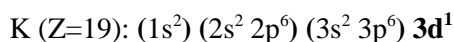


(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

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

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

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



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

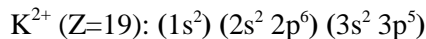
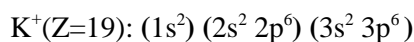
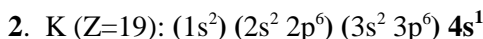
$$Z^*_{3d} = 19 - 18 = 1$$

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

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

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

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



Première énergie d'ionisation :  $I_1 : K \rightarrow K^+ + 1e^-$

$$I_1 = E_{K^+} - E_K$$

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

Remarque : On peut négliger l'énergie interne des couches complètes  $[2E_{1s} + 8E_{2s,2p} + 8E_{3s,3p}]$  lorsqu'on fait la différence de deux énergies ( $E_{K^+} - E_K$ )

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

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

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

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

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

Remarque : On peut négliger l'énergie interne des couches complètes  $[2E_{1s} + 8E_{2s,2p}]$  lorsqu'on fait la différence de deux énergies  $[E(K^{2+}) - E(K^+)]$

$$Z^*_{3s,3p}(K^{2+}) = Z - (6 \sigma_{3s,3p \rightarrow 3s,3p} + 8 \sigma_{2s,2p \rightarrow 3s,3p} + 2 \sigma_{1s \rightarrow 3s,3p})$$

$$Z^*_{3s,3p}(K^{2+}) = 19 - (6.0,35 + 8.0,85 + 2) = 8,1$$

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

$$Z^*_{3s,3p}(K^+) = Z - (7 \sigma_{3s,3p \rightarrow 3s,3p} + 8 \sigma_{2s,2p \rightarrow 3s,3p} + 2 \sigma_{1s \rightarrow 3s,3p})$$

$$Z^*_{3s,3p}(K^+) = 19 - (7.0,35 + 8.0,85 + 2) = 7,71$$

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

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

#### Exercice IV. 18.

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

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

$$Z^*_{4s} = 30 - (0,35 + 10.0,85 + 8 \cdot 0,85 + 10) = 4,35$$

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

$$Z^*_{3d} = 30 - (9.0,35 + 18) = 8,85$$

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

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

### Exercice IV. 19.

**Fe (Z = 26) :**

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

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

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

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

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

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

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

### Exercice IV. 20.

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

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

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

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

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

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

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

$$Z^*_{1s} = Z - \sigma_{1s \rightarrow 1s}$$

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

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

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

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

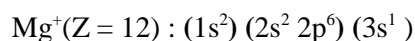
3. L'énergie totale d'un atome de magnésium Mg et d'un ion Mg<sup>+</sup>.



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

$$E(Mg) = 2 E_{1s} + 8 E_{2s,2p} + 2 E_{3s}$$

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



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

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

$$Z_{3s}^*(\text{Mg}^+) = 12 - (8.0,85 + 2.1) = 3,2$$

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

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

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

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

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

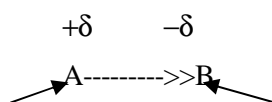
4. L'énergie de première ionisation du magnésium. :

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

### Exercice IV. 21.

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

Soit la molécule AB



L'atome le moins électronégatif

l'atome le plus électronégatif

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

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

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

$\Delta_{\text{AB}}$  est l'énergie de liaison supplémentaire

$$\Delta_{\text{AB}} (\text{J.mol}^{-1}) = 96,39.10^3 (\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}})^2$$

L'enthalpie de dissociation de la molécule AB est :

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



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

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

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

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

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

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

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

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

CHAPITRE V

**LIAISON CHIMIQUE**

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

## **V. I. Représentation de Lewis**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### Exercice V. 2. 2.

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



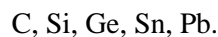
2. Calculer leur nombre de liaisons.
3. Attribuer à chaque molécule ou ion moléculaire, une longueur de liaison et une énergie de dissociation :  
 $l(\text{Å}) : 0,74 ; 1,06 ; 1,08 \quad E_{\text{diss}}(\text{J/mol}) : 251 ; 256 ; 432$
4. Classer ces espèces chimiques par ordre de stabilité.

### Exercice V. 2. 3.

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

### Exercice V. 2. 4.

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



- Donner la configuration électronique :

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

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

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

B ; Al ; Ga ; In.

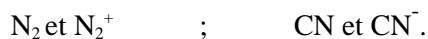
1. Donner la configuration électronique
  - a) De Al, Ga et In à l'état fondamental.
  - b) D'un élément X, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'aluminium et au groupe chimique  $I_A$ .
  - c) D'un élément Y, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'aluminium et au groupe chimique  $VII_A$ .
2. A quelles familles appartiennent les éléments X et Y ?
3. Peut-on prévoir la nature de la liaison dans la molécule XY. Justifier votre réponse.
4. Comment varie l'énergie d'ionisation des éléments de la famille du bore ?
5. Comparer les énergies d'ionisation des éléments Y, Al et X.
6. Donner le diagramme énergétique des orbitales atomiques de la molécule de  $B_2$ . En déduire la configuration électronique de  $B_2$ . Prévoir les propriétés magnétiques de  $B_2$ .

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

1. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de  $N_2$  et CN.

2. En déduire les propriétés magnétiques de  $N_2$  et CN.

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



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

1. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) des molécules hétéronucléaire de : CO ;  $CO^+$  et  $CO^-$ .

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

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

4. Indiquer leur propriété magnétique.

### Exercice V. 2. 8.

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

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

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

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

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

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

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

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

4. Donner le diagramme énergétique de la formation HF

### Exercice V. 2. 9.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### Exercice V. 3. 3.

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

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

### Exercice V. 3. 4.

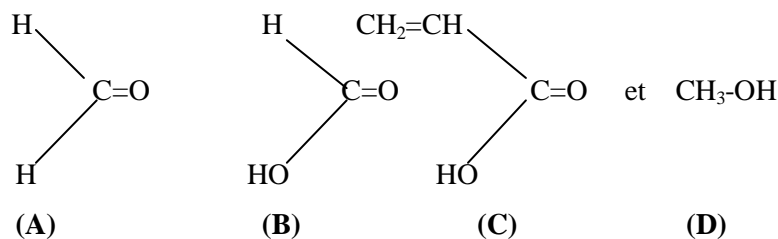
L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  a une structure tétraédrique avec des angles de liaisons de  $109^\circ 28'$  environ.

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

### Exercice V. 3. 5.

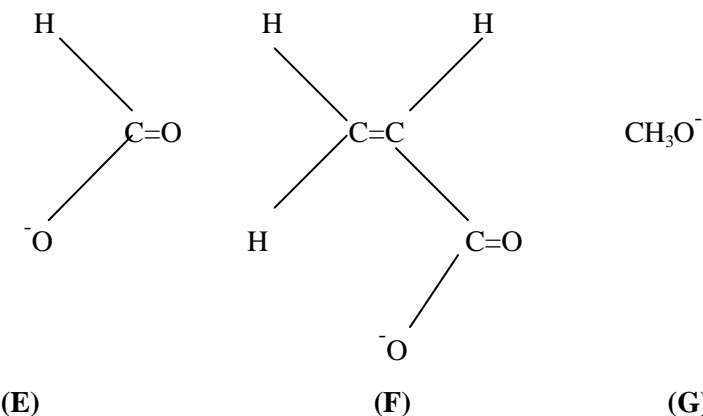
1. Comparer les structures électroniques de l'oxygène et de l'azote à celle du carbone excité, et envisager toutes les possibilités de remplissage des orbitales atomiques hybridées (représentation énergétique et spatiales).
2. Après avoir donné la structure électronique du bore, expliquer en considérant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





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

- Expliquer ensuite la différence de stabilité des ions suivants.



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

### Exercice V. 3. 6.

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

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

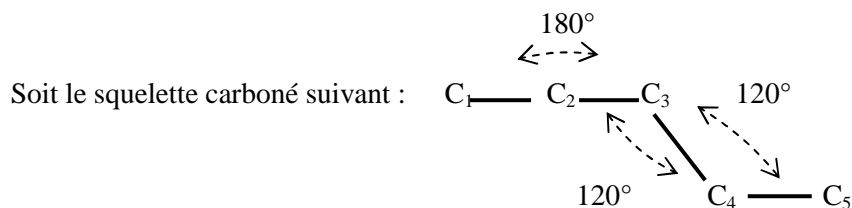
### Exercice V. 3. 7.

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

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

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

**Exercice V. 3. 8.**



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

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

**Exercice V. 3. 9.**

Les molécules  $CCl_4$ ,  $BCl_3$  et  $BeH_2$  ne sont pas polaires.

Que peut-on déduire qu'en à leur forme géométrique.

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

**Exercice V. 3. 10.**

Les structures des molécules suivantes sont :

$CS_2$  molécule linéaire

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

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

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

**Exercice V. 3. 11.**

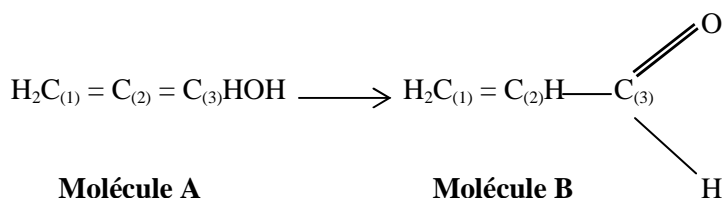
On considère les molécules :  $C_2H_2$  ;  $N_2H_2$  ;  $H_2O_2$

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

#### V. 4. Conjugaison

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

Soit la réaction d'isomérisation suivante :

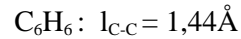
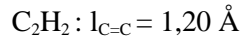
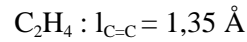
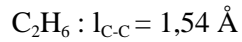


1. Préciser pour chaque molécule les états d'hybridation des atomes de carbone.
2. Donner la géométrie de ces molécules en indiquant les angles de liaisons.  
Préciser pour la molécule A, les atomes qui se trouvent dans le même plan.
3. Sachant que l'énergie théorique de formation de la molécule B calculée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

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

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

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



**Exercice V. 4. 3.**

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

**Exercice V. 4. 4.**

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

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

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

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

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

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

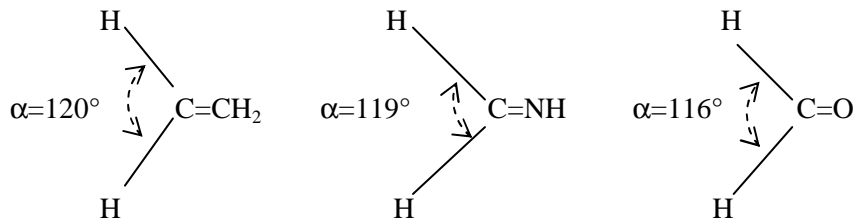
**V. 5. Théorie de Gillespie : Modèle VSEPR**

**Exercice V. 5. 1.**

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

**Exercice V. 5. 2.**

On donne les trois molécules suivantes :



1. Préciser pour chaque molécule, l'état d'hybridation des atomes C, N et O.
2. L'angle  $\alpha$  n'a pas la même valeur pour les trois molécules, pourquoi ?

### Exercice V. 5. 3.

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

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

### Exercice V. 5. 4.

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

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

### Exercice V. 5. 5.

On donne les angles suivants :

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

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

Expliquer cette différence entre ces deux valeurs.

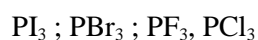
### Exercice V. 5. 6.

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

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

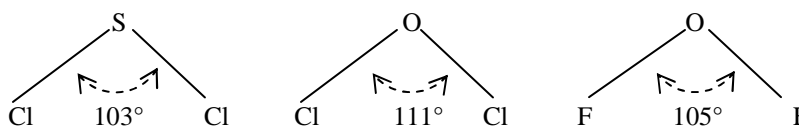
### Exercice V. 5. 7.

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



### Exercice V. 5. 8.

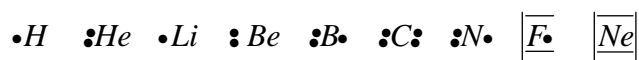
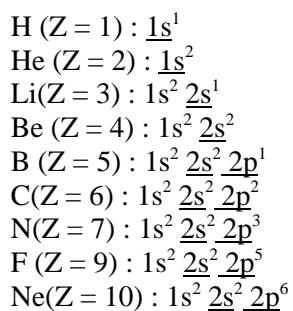
Comment peut-on expliquer la différence des angles de liaison dans les molécules suivantes ?



## *Liaison chimique*

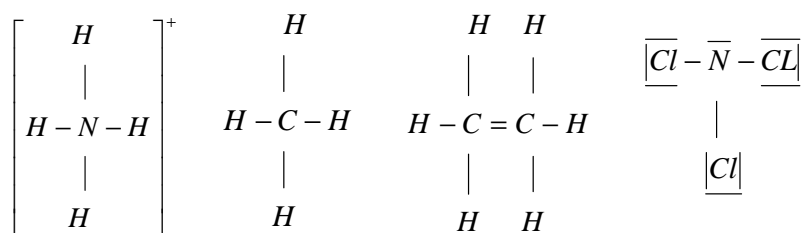
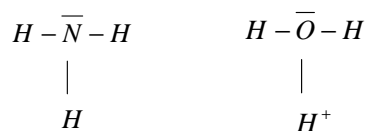
### V. 1. Représentation de Lewis

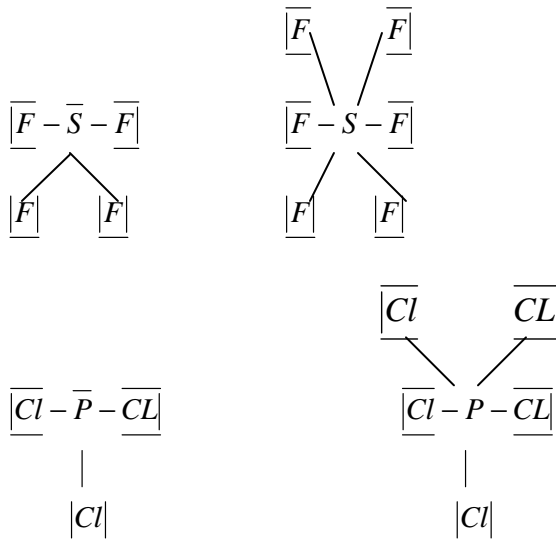
#### Exercice V. 1. 1.



#### Exercice V. 1. 2.

1. Notation de Lewis des molécules et ions suivants :





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

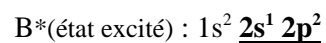
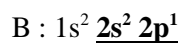
**Limite du modèle de l'octet**

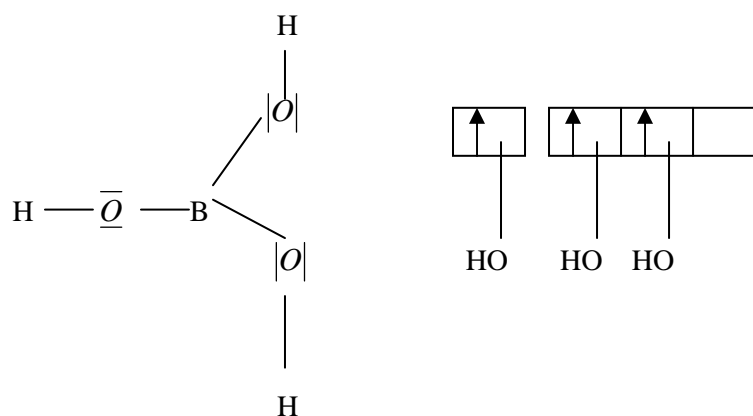
- La règle de l'octet ne s'applique strictement qu'aux atomes C, N, O et F de la 2<sup>e</sup> période du tableau périodique.
- Ces atomes ne peuvent posséder que huit électrons au maximum sur leur couche périphérique (couche de valence).
- Par contre, un atome peut posséder
  - soit moins de huit électrons autour de lui : c'est le cas du bore

Exemple :  $H_3BO_3$

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

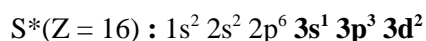
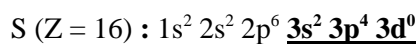
Exemple :  $PCl_5$



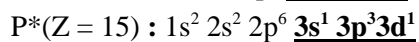
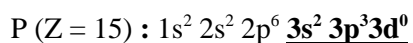


Les composés qui ne respectent pas la règle de l'Octet sont :  $\text{SF}_4$  ;  $\text{SF}_6$  ;  $\text{PCl}_5$

### 3. Formation des molécules $\text{SF}_6$ et $\text{PCl}_5$ .



6 électrons célibataires



5 électrons célibataires

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

4. Dans l'azote et le phosphore, les électrons externes sont au nombre de 5 dont 3 électrons célibataires ; d'où l'existence de  $\text{NCl}_3$  et de  $\text{PCl}_3$ .

La formation de  $\text{PCl}_5$  fait intervenir 5 électrons célibataires qui se répartissent dans les sous couches 3s, 3p et 3d. Par contre, dans la couche externe de l'azote ( $n = 2$  ; couche L) la sous couche d n'existe pas.



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

### Exercice V. 2. 1.

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

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

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

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

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

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

Avec  $\Psi_{AB} = a \Psi_A + b \Psi_B$

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

$$\Psi_{AB}^2 = (a \Psi_A + b \Psi_B)^2 = a^2 \Psi_A^2 + 2 ab \Psi_A \Psi_B + b^2 \Psi_B^2$$

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

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

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

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

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

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

Nous avons donc :  $a^2 \Psi_A^2 = b^2 \Psi_B^2$

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

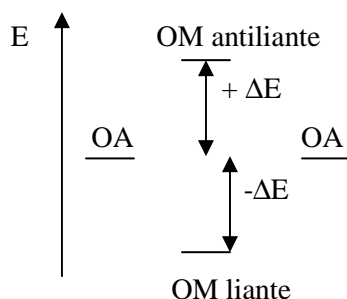
D'où  $a^2 = b^2$  et  $b = \pm a$

$\Psi_{AB} = a \Psi_A + a \Psi_B = a (\Psi_A + \Psi_B)$       Orbitale moléculaire (OM) liante

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A - a \Psi_B = a (\Psi_A - \Psi_B) \quad \text{Orbitale moléculaire (OM) antiliante}$$

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

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



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

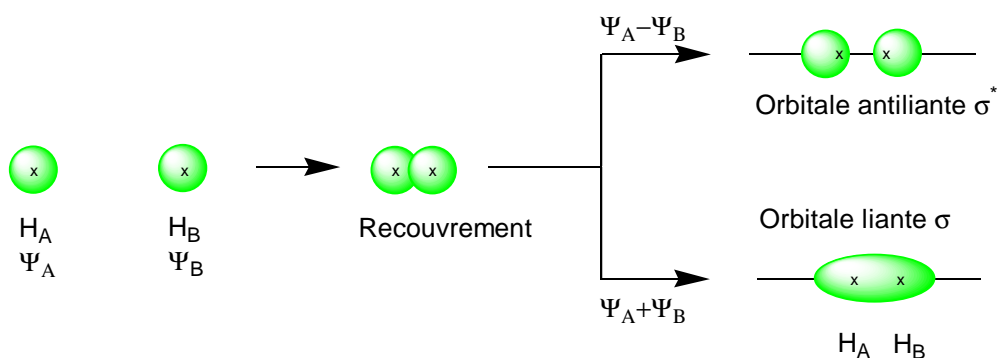
2. Les orbitales moléculaires qui peuvent se former lors du recouvrement des orbitales s-s ; s-p et p-p sont :

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

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

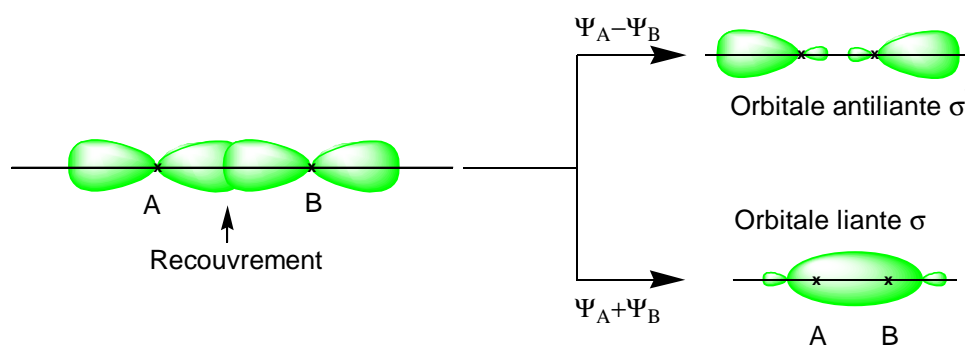
Il y a aussi le recouvrement axial entre deux OA de type p.

### Recouvrement axial entre s et s



Combinaisons liante et antiliante de deux OA s

### Recouvrement axial entre p et p



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

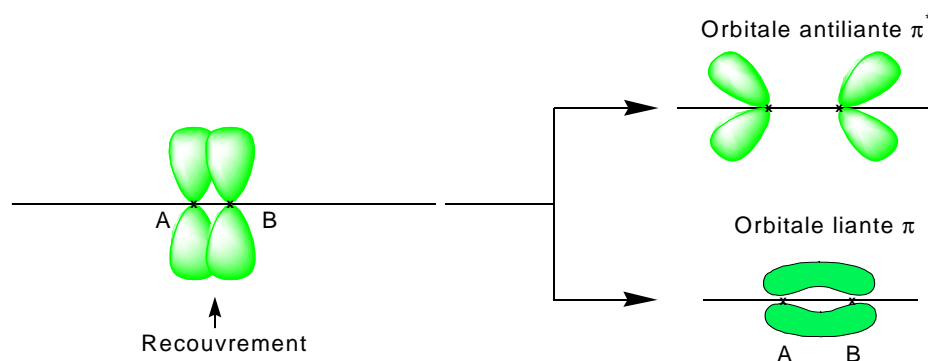
Recouvrement latéral: ce recouvrement ne peut s'effectuer que entre deux orbitales p où les orbitales atomiques sont orientées perpendiculairement à l'axe internucléaire.

Il s'agit d'une liaison  $\pi$ .

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

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

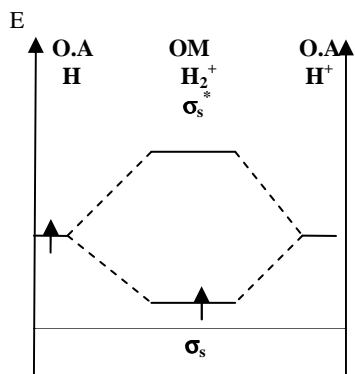
### Recouvrement latéral entre p et p



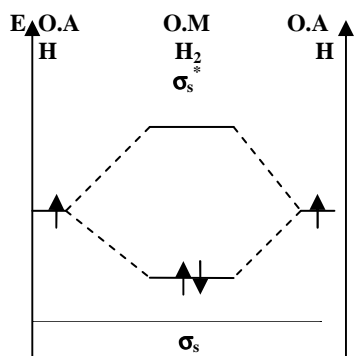
Liaison  $\pi$  entre des orbitales atomiques ( $2p_x + 2p_x$ ) ou ( $2p_y + 2p_y$ ).

### Exercice V. 2. 2.

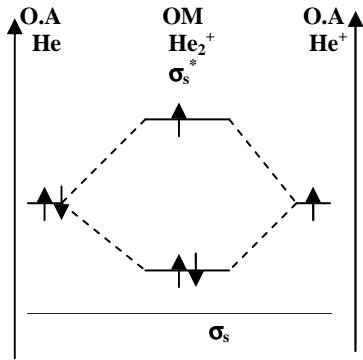
1. Diagramme énergétique et structure électronique moléculaire des espèces chimiques suivantes :  $H_2^+$  ;  $H_2$  ;  $He_2^+$  ;  $He_2$ .



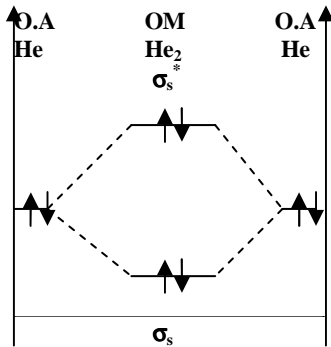
L'indice (ou nombre) de liaison de  $H_2^+$  est :  $i = 1/2(n - n^*) = 1/2(1 - 0) = 1/2$



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

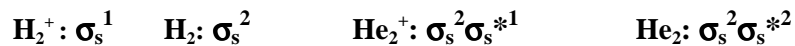


L'indice de liaison de  $\text{He}_2^+$  est  $i = 1/2(2-1) = 1/2$



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

Les structures électroniques des molécules et des ions suivants sont :



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

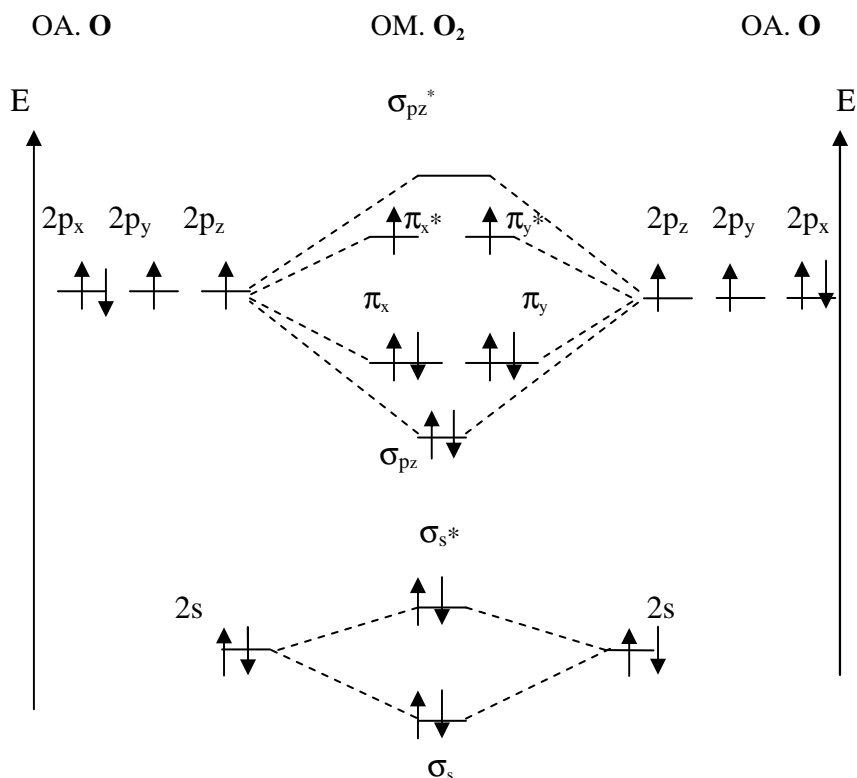
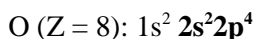
Remarque : Dans la molécule  $\text{He}_2^+$ , la liaison est affaiblie par la présence d'un électron sur l'orbitale moléculaire antiliante  $\sigma_s^*$ ; d'où sa longueur de liaison légèrement supérieure à celle de  $\text{H}_2^+$ .

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

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

**Exercice V. 2. 3.**

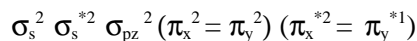
1. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule homonucléaire de O<sub>2</sub> :



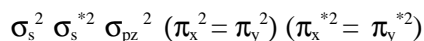
La structure électronique de O<sub>2</sub> est :  $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_{pz}^2 (\pi_x^2 = \pi_y^2) (\pi_x^{*1} = \pi_y^{*1})$   
 L'indice de liaison est :  $i(O_2) = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$

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

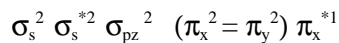
- La structure électronique de O<sub>2</sub><sup>-</sup> est :



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



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



3. Comparaison du nombre de liaisons et de la longueur de liaison de ces ions avec O<sub>2</sub>

$$i(\text{O}_2) = \frac{1}{2}(8-4) = 2$$

$$i(\text{O}_2^-) = \frac{1}{2}(8-5) = 1,5$$

$$i(\text{O}_2^+) = \frac{1}{2}(8-3) = 2,5$$

$$i(\text{O}_2^{2-}) = \frac{1}{2}(8-6) = 1$$

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

$$i(\text{O}_2^+) > i(\text{O}_2) > i(\text{O}_2^-) > i(\text{O}_2^{2-})$$

$$l(\text{O}_2^+) < l(\text{O}_2) < l(\text{O}_2^-) < l(\text{O}_2^{2-})$$

D'où les longueurs de liaison suivantes :

$$l(\text{O}_2^+) = 1,12 \text{ \AA}$$

$$l(\text{O}_2) = 1,21 \text{ \AA}$$

$$l(\text{O}_2^-) = 1,26 \text{ \AA}$$

$$l(\text{O}_2^{2-}) = 1,49 \text{ \AA}$$

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

$$\Delta H_d(\text{O}_2^+) > \Delta H_d(\text{O}_2) > \Delta H_d(\text{O}_2^-) > \Delta H_d(\text{O}_2^{2-}).$$

#### Exercice V. 2. 4.

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

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

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

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

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

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \underline{4s^2 4p^2} \quad \text{d'après la disposition spatiale.}$$

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

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

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

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

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

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

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

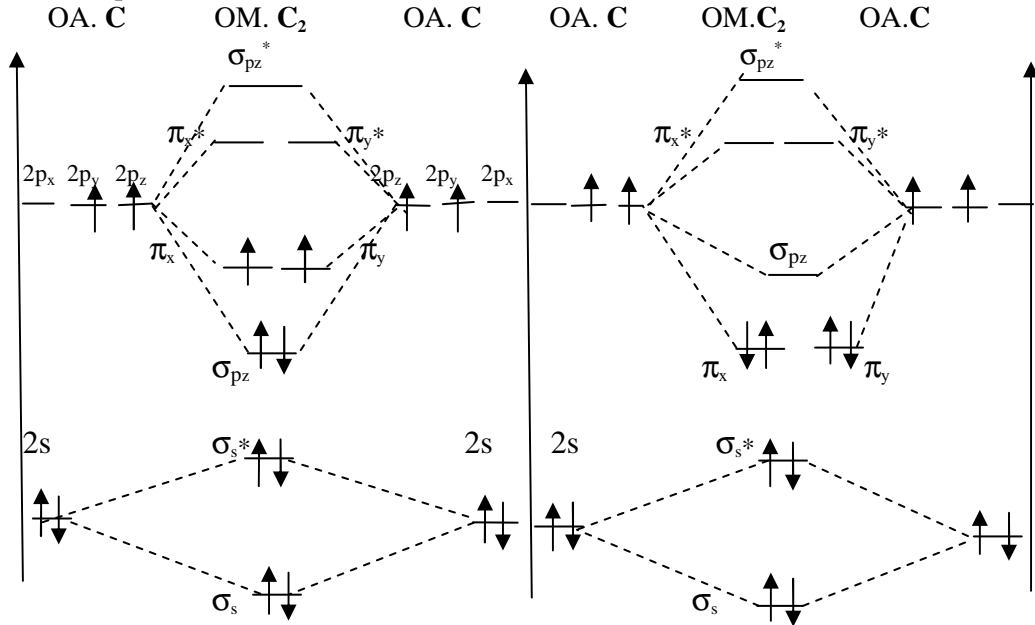
4. Dans une colonne (ou groupe chimique) du tableau périodique, le nombre de couches augmente du haut vers le bas.

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

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

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

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



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

**Avec interaction**  
entre les orbitales atomiques s et p  
Inversion des OM  $\pi_x$  et  $\pi_y$  avec l'OM  $\sigma_{pz}$



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

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

La structure électronique de  $C_2$  est donc :  $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} (\pi_x^2 = \pi_y^2)$

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

### Exercice V. 2. 5.

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

B ; Al ; Ga ; In.

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

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

Les structures électroniques sont donc :

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

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

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

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

C'est l'atome de sodium Na.

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

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

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

La structure électronique de l'atome Y est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$   
 C'est l'atome du chlore (Cl).

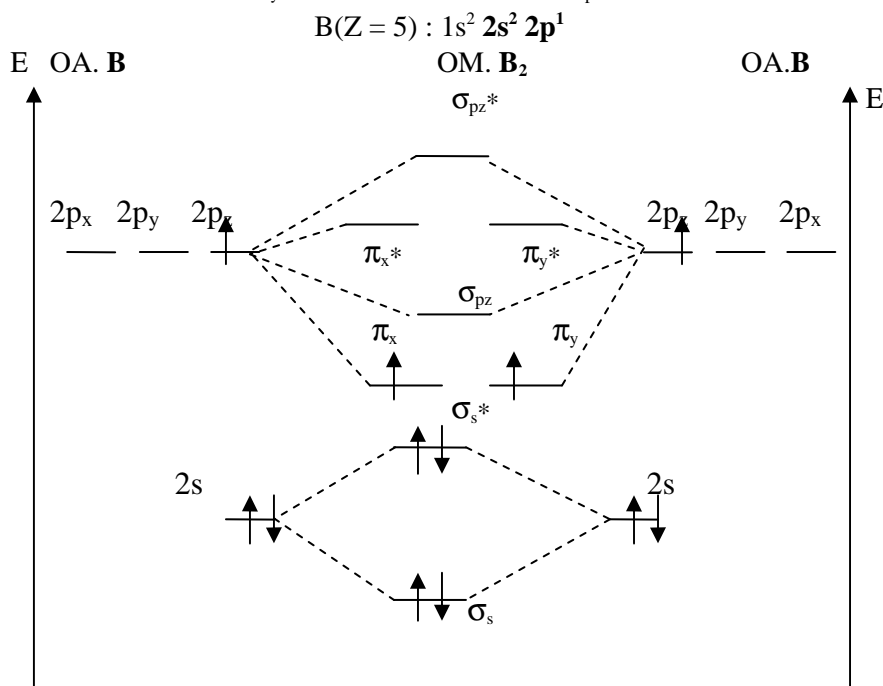
- L'atome X appartient à la famille des alcalins et l'atome Y appartient à la famille des halogènes.
- La nature de la liaison dans la molécule XY (NaCl) sera une liaison ionique car la différence d'électronégativité est grande.
- L'énergie d'ionisation des éléments de la famille du bore diminue du bore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

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

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

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

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



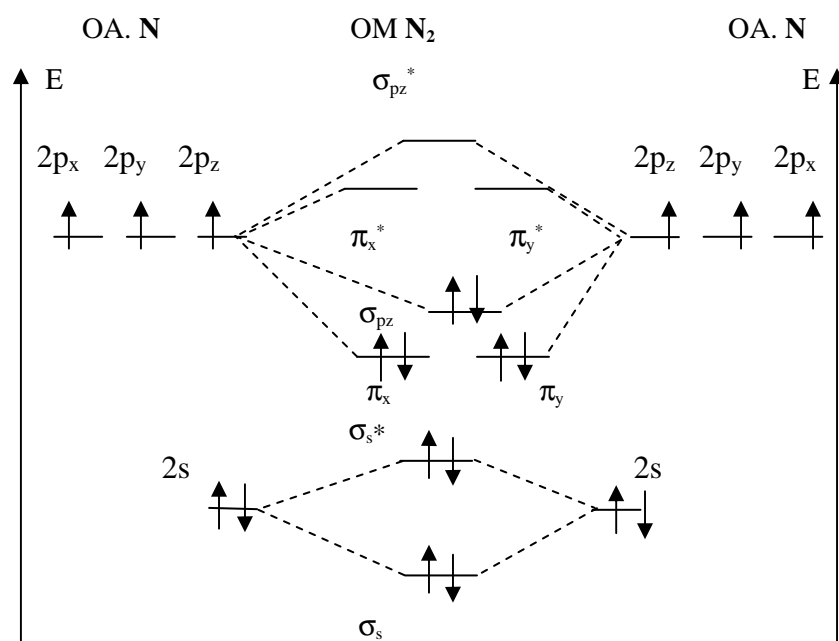
La structure électronique de la molécule  $B_2$  est :  $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} (\pi_x^1 = \pi_y^1)$   
 La présence d'électrons célibataires sur les orbitales moléculaires de  $B_2$  lui confère des propriétés paramagnétiques.

**Exercice V. 2. 6.**

Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule homonucléaire  $N_2$  : (N : Z=7)

Il y a des interactions entre les orbitales atomiques s et p qui impliquent une inversion des orbitales moléculaires  $\pi_x$  et  $\pi_y$  avec l'orbitale moléculaire  $\sigma_{pz}$ .

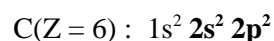
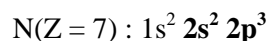
1. N(Z = 7) :  $1s^2 \underline{2s^2 2p^3}$



La structure électronique de la molécule  $N_2$  est :  $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} (\pi_x^2 = \pi_y^2) \sigma_{pz}^2$

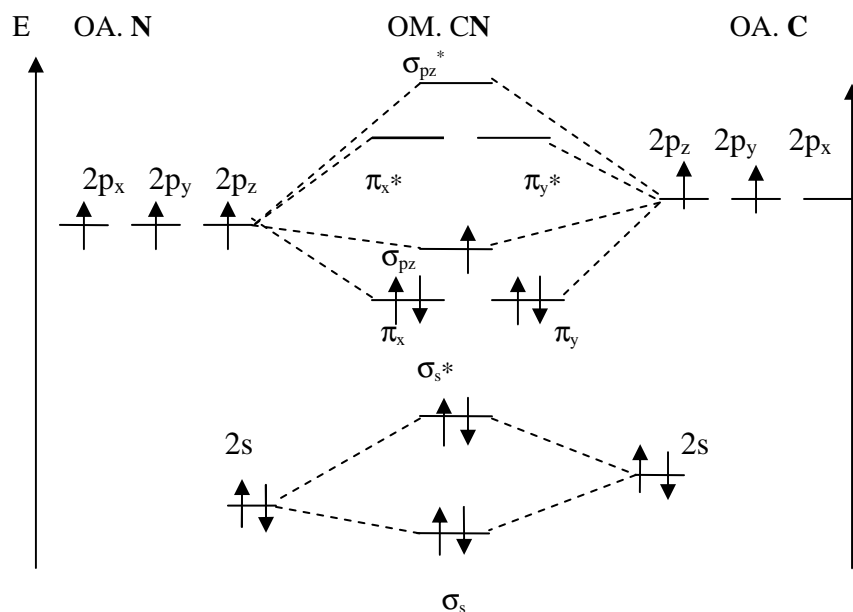
Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule hétéronucléaire de CN :

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



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

Le diagramme énergétique, dans ce cas, est asymétrique.



La structure électronique de la molécule CN est :  $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} (\pi_x^2 = \pi_y^2) \sigma_{pz}^1$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$i(N_2^+) < i(N_2) \rightarrow \Delta H_d(N_2^+) < \Delta H_d(N_2)$$

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

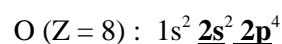
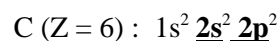
$$i(CN) < i(CN^-) \rightarrow \Delta H_d(CN) < \Delta H_d(CN^-)$$

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

### Exercice V. 2. 7.

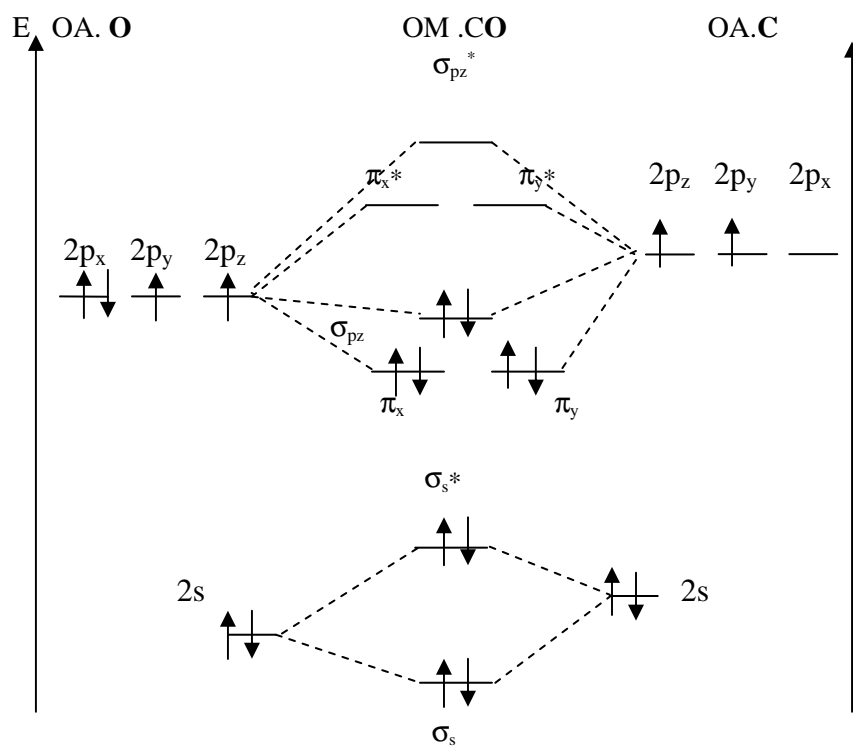
1. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de CO :

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



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

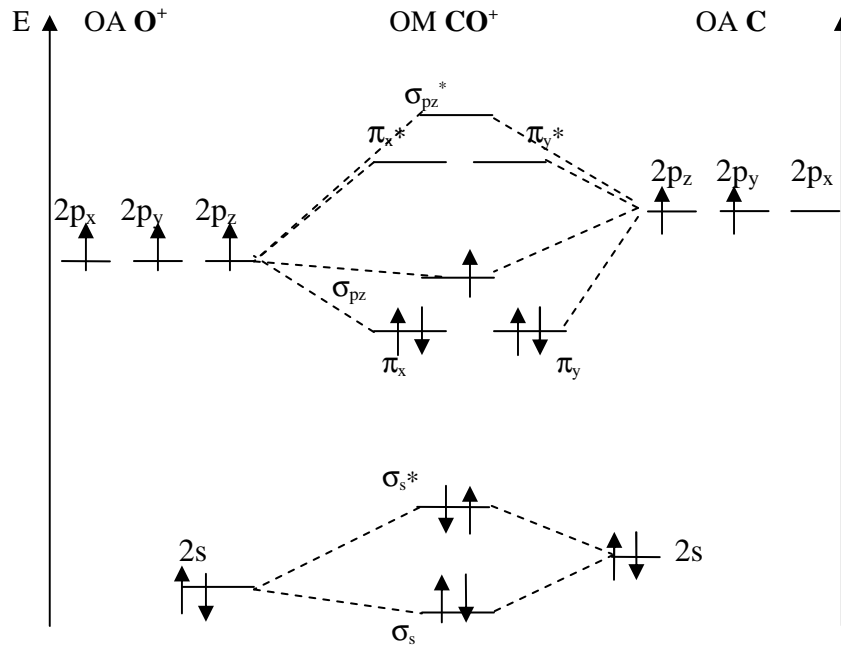
Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de CO



La structure électronique de la molécule CO est :  $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} ((\pi_x^2 = \pi_y^2) \sigma_{pz}^2)$

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

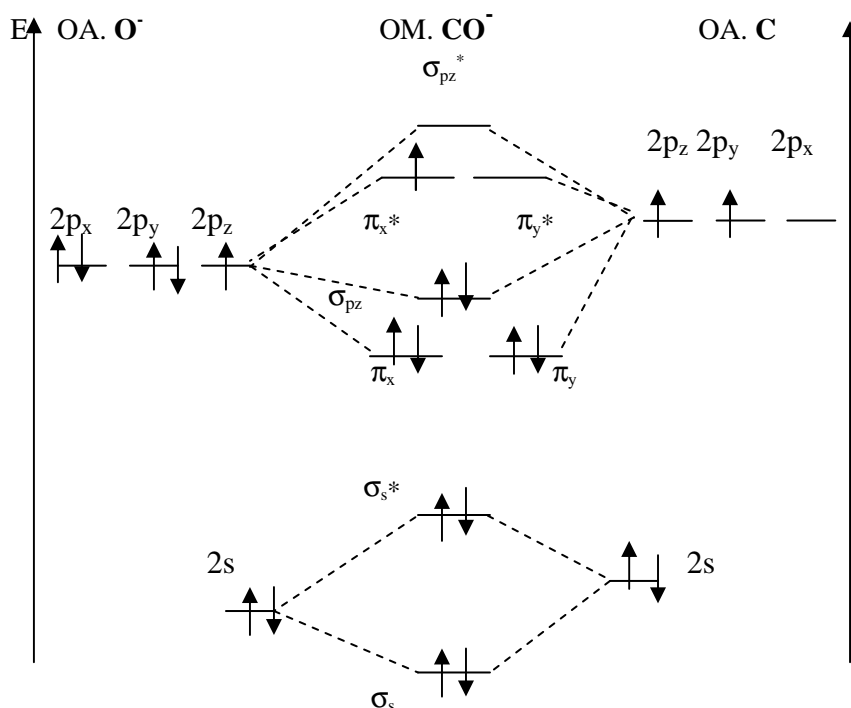
Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de CO<sup>+</sup>



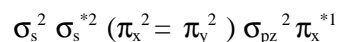
La structure électronique de la molécule CO<sup>+</sup> est :  $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} (\pi_x^2 = \pi_y^2) \sigma_{pz}^1$

L'indice de liaison est :  $i(\text{CO}^+) = \frac{1}{2}(7-2) = 2,5$

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



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



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

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

$$i(\text{CO}^-) = \frac{1}{2}(8-3) = 2,5 \quad i(\text{CO}^+) = \frac{1}{2}(7-2) = 2,5$$

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

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

**Exercice V. 2. 8.**

1. Classement par ordre d'électronégativité ( $\chi$ ) croissante :

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



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

F, Cl, Br ; I : Ces éléments appartiennent à la même colonne  $\rightarrow \chi_F > \chi_{Cl} > \chi_{Br} > \chi_I$

O ; S ; Se : Ces éléments appartiennent à la même colonne  $\rightarrow \chi_O > \chi_S > \chi_{Se}$

C ; N ; O, F : Ces éléments appartiennent à la même période  $\rightarrow \chi_F > \chi_O > \chi_N > \chi_C$

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

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

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

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

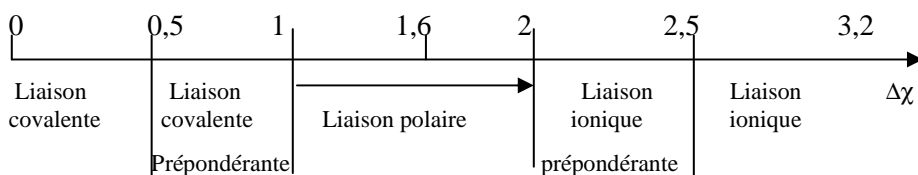
Si  $\Delta\chi \gg 1,6$  - le caractère ionique prédomine (Vers  $\Delta\chi \geq 2$ )

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

Avec  $\delta=1$ , nous supposons que la liaison est purement ionique.

Le moment dipolaire théorique est :  $\mu_{\text{théorique}} = 1 \cdot e \cdot d \cdot 4,8$  (en Debye)

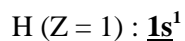
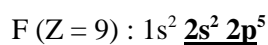
En réalité, la liaison est partiellement ionique.

C'est pourquoi nous avons  $\delta$  compris entre 0 et 1

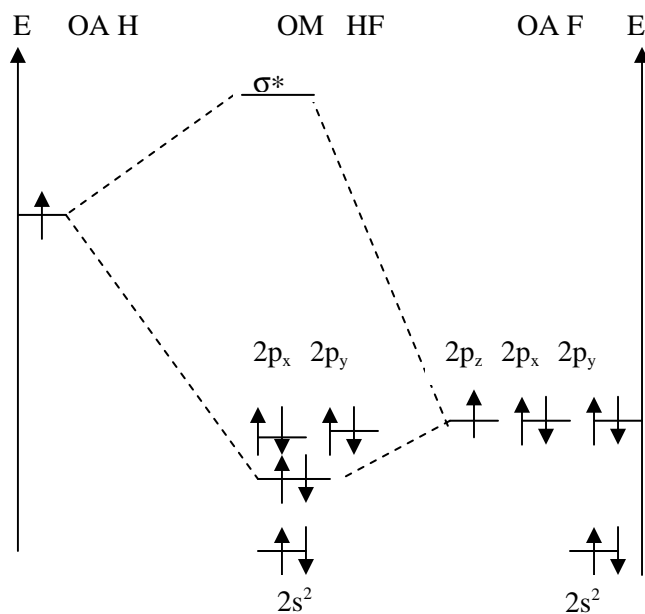
Le pourcentage ionique =  $(\mu_{\text{expérimental}} / \mu_{\text{théorique}}) \cdot 100\%$

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

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



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



### Exercice V. 2. 9.

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

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

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

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

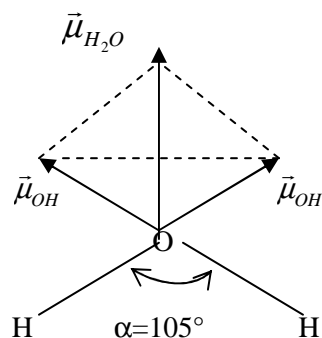
2.  $\delta = (\mu \text{ expérimental} / \mu \text{ théorique})$

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

Ces molécules sont polaires. Les valeurs de  $\delta$  montrent que le caractère ionique de la liaison décroît de HF à HI.

### Exercice V. 2. 10.

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



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

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

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

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_{H_2O} &= 2\vec{\mu}_{OH} \\ \mu_{H_2O} &= 2\mu_{OH} \cdot \cos(\alpha/2) = 2 \cdot 1,51 \cos(105/2) = 1,84 \text{ Debye}\end{aligned}$$

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

Le pourcentage ionique = ( $\mu$  expérimental/ $\mu$  théorique).100%

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

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

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

La liaison est de 33% ionique.

### V. 3. Hybridation

#### Exercice V. 3. 1.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

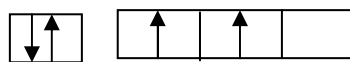
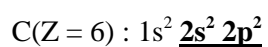
Il reste une orbitale  $p$  non hybridée pour chaque atome de carbone.

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

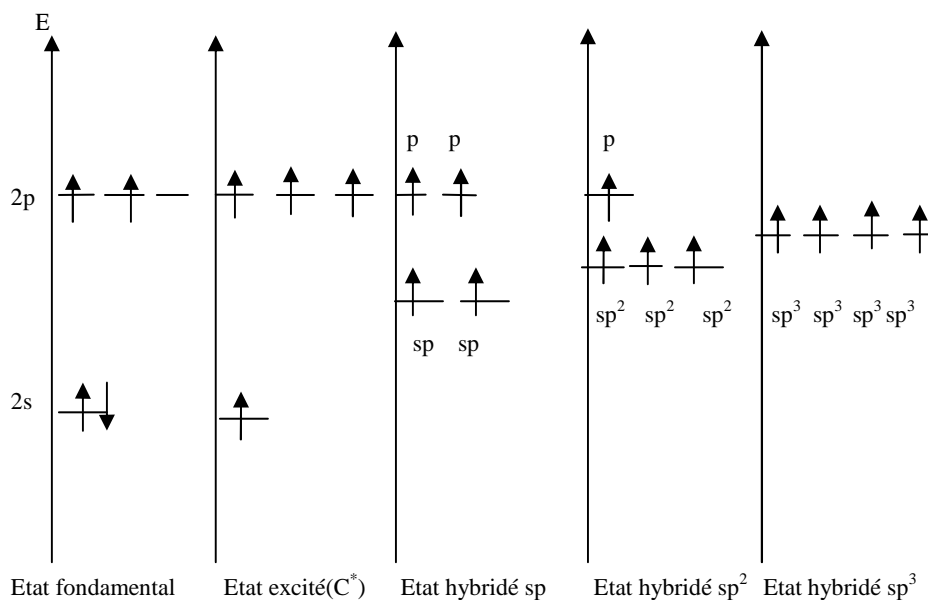
- L'hybridation  $sp$  permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules comme l'acétylène  $C_2H_2$  : molécule linéaire avec deux carbones triplement liés. Dans ce cas, l'orbitale  $s$  forme avec une orbitale  $p$  de la même couche, deux orbitales hybridées  $sp$ .

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

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

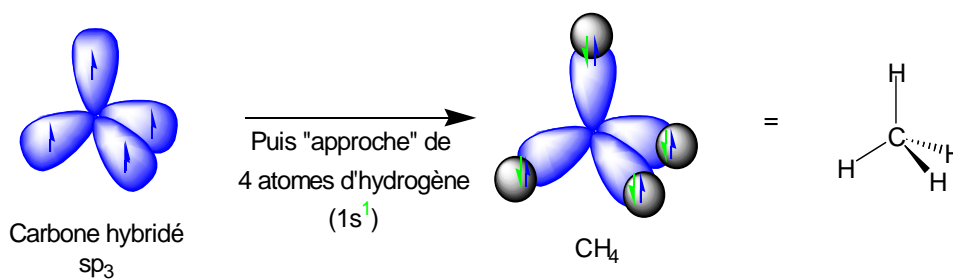


Représentation schématique de la couche de valence

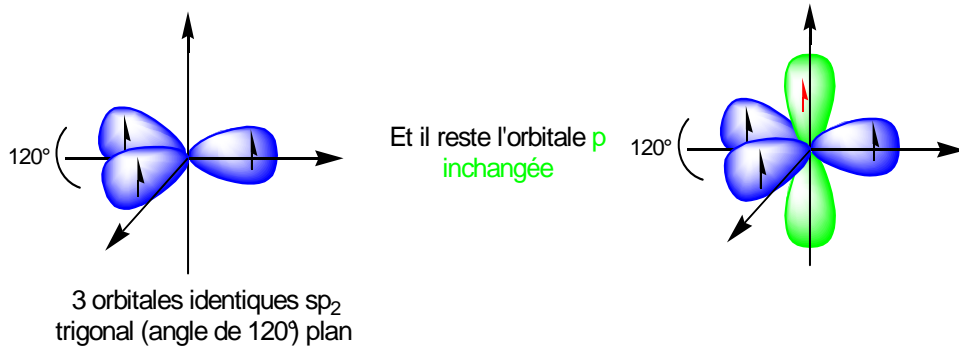


3. Configuration spatiale des trois états hybridés (s, p) dans un repère cartésien (l'atome de carbone occupe le centre).

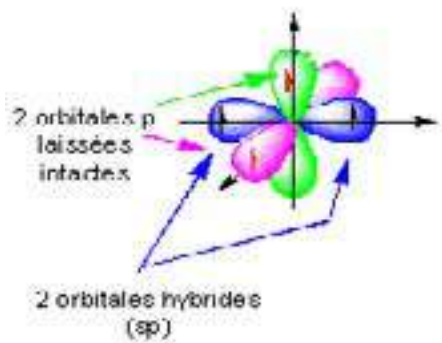
**Hybridation  $sp^3$**



### Hybridation $sp^2$



### Hybridation $sp$

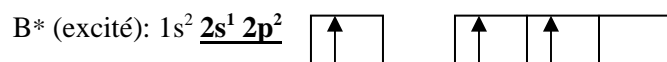


### Exercice V. 3. 2.

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

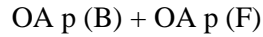
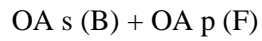
Le recouvrement des orbitales atomiques hybridées ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ) forme des liaisons sigma  $\sigma$  (recouvrement axial).

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



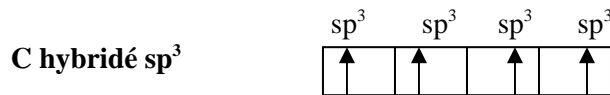
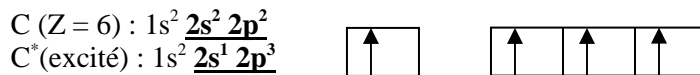
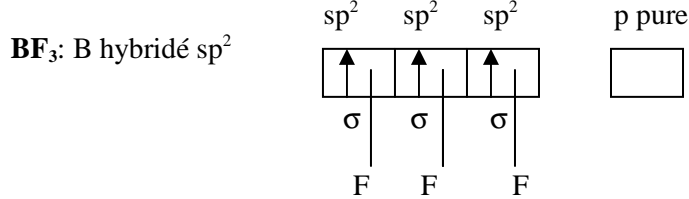
Trois électrons de valence ( $2s^1 2p^2$ ) assurent trois liaisons simples mais de natures différentes.

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

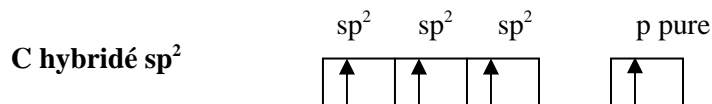


Pour assurer trois liaisons identiques, les orbitales atomiques de B (s et p) se combinent entre elles pour former trois orbitales hybridées  $sp^2$  (identiques).

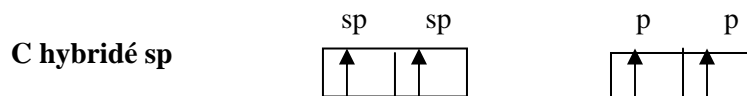
Les angles entre les liaisons deviennent égaux ( $120^\circ$ ). La molécule formée ainsi est plane.



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



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





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

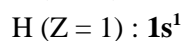
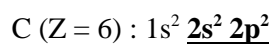
Dans la molécule **CO<sub>2</sub>**, le carbone est hybridé **sp** ;

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

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

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

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



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

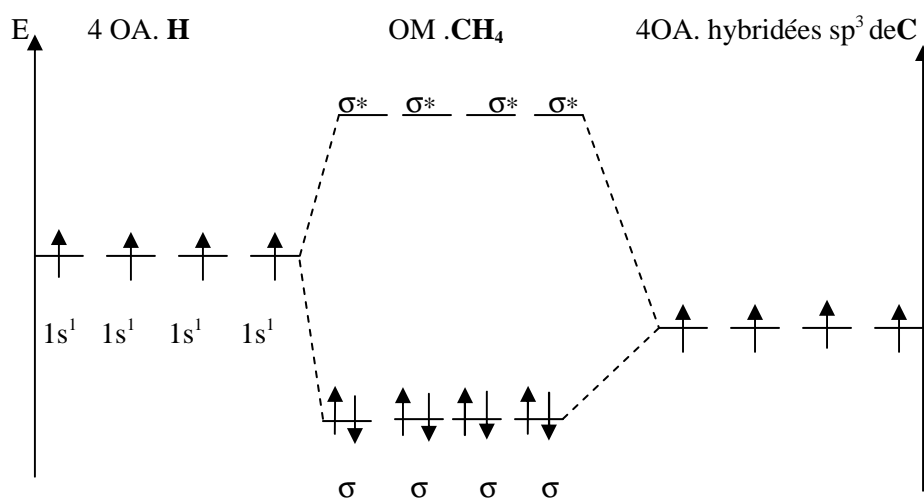


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de  $C_2H_4$

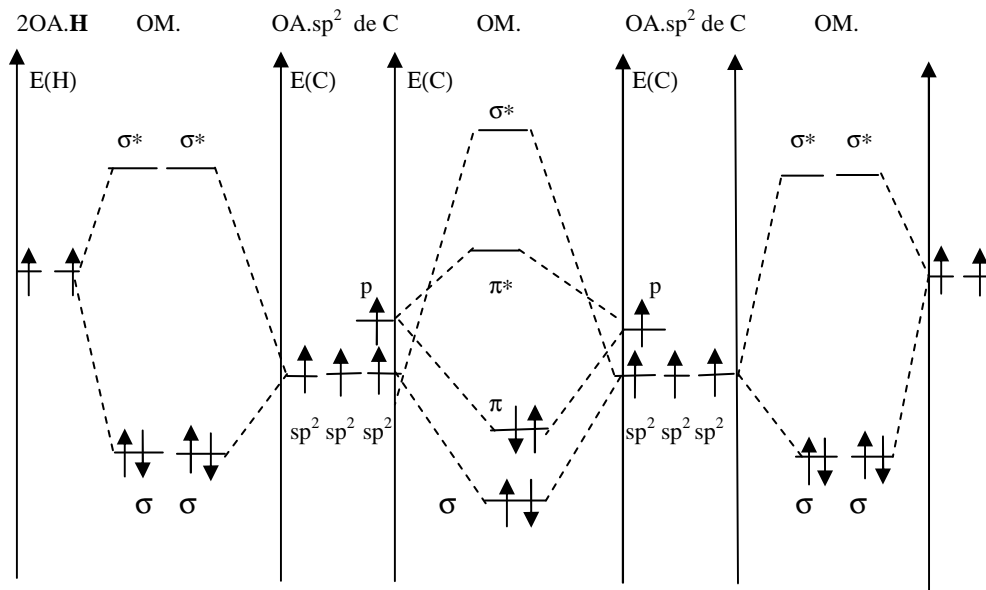
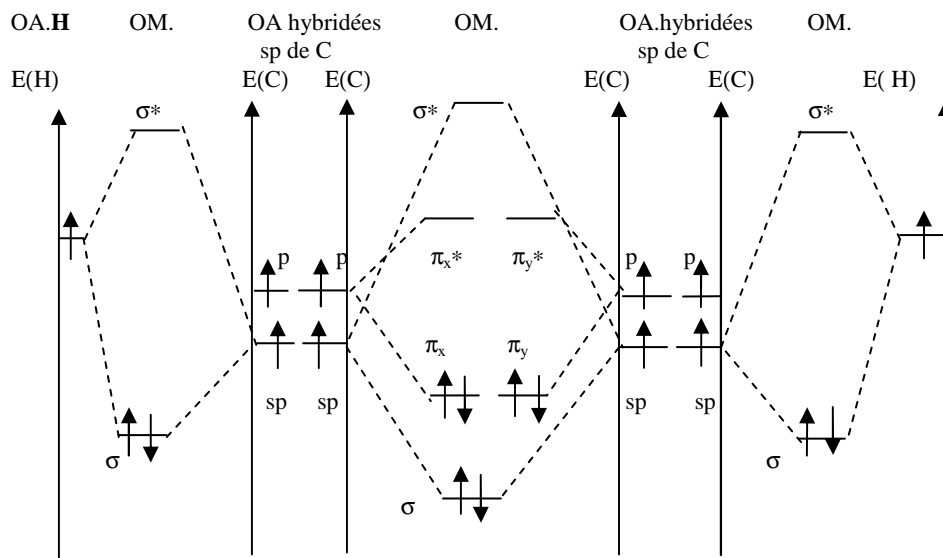
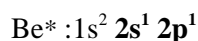
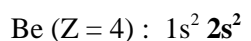


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de  $C_2H_2$



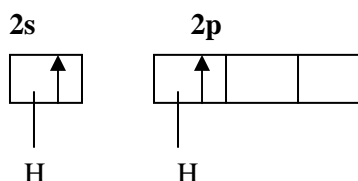
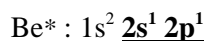
### Exercice V. 3. 3.

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



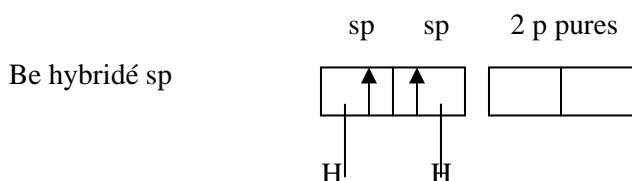
2. Représentation des orbitales atomiques de couche de valence. (Voir exercice III.4.2)

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



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

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



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

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

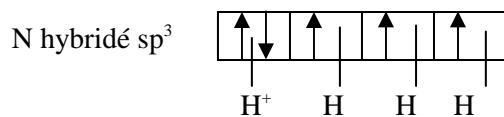
### Exercice V.3.4.

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

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

N (Z = 7) :  $1s^2 \underline{2s^2 2p^3}$ . L'azote forme 4 liaisons simples ( $\sigma$ ) avec 4 hydrogènes.

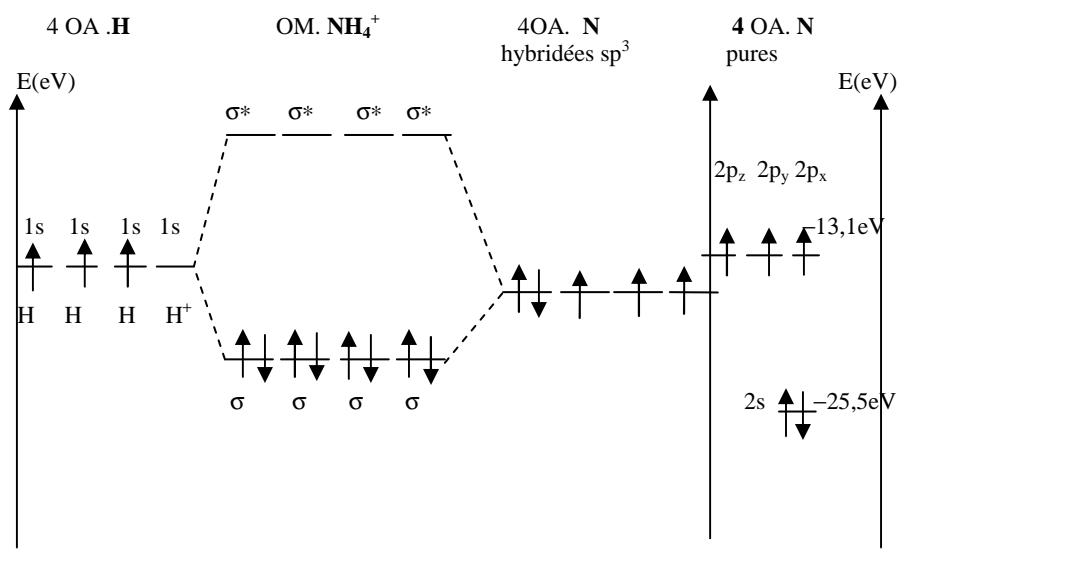
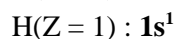
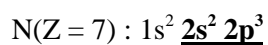
L'orbitale **s** se combine avec **3OA p** pour former les 4 orbitales hybridées **sp<sup>3</sup>**



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

La charge positive est délocalisée sur toute la molécule.

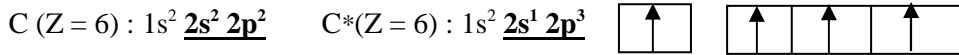
2. Diagramme énergétique de **NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** sachant que les énergies moyennes 1s de l'hydrogène, 2s et 2p de l'azote sont respectivement -13,6eV, -25,5eV et -13,1eV.



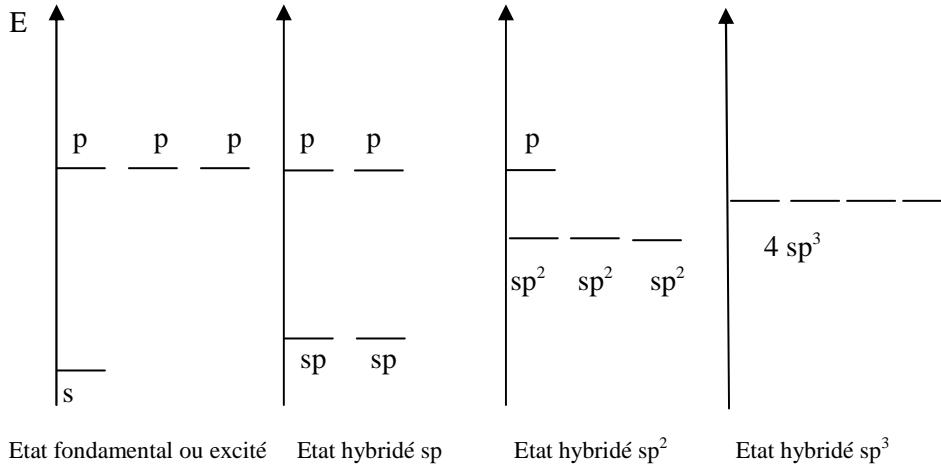
3. Disposition spatiale des liaisons dans **NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** (schéma de recouvrement des orbitales identique à celui de la molécule **CH<sub>4</sub>**).

**Exercice V. 3. 5.**

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

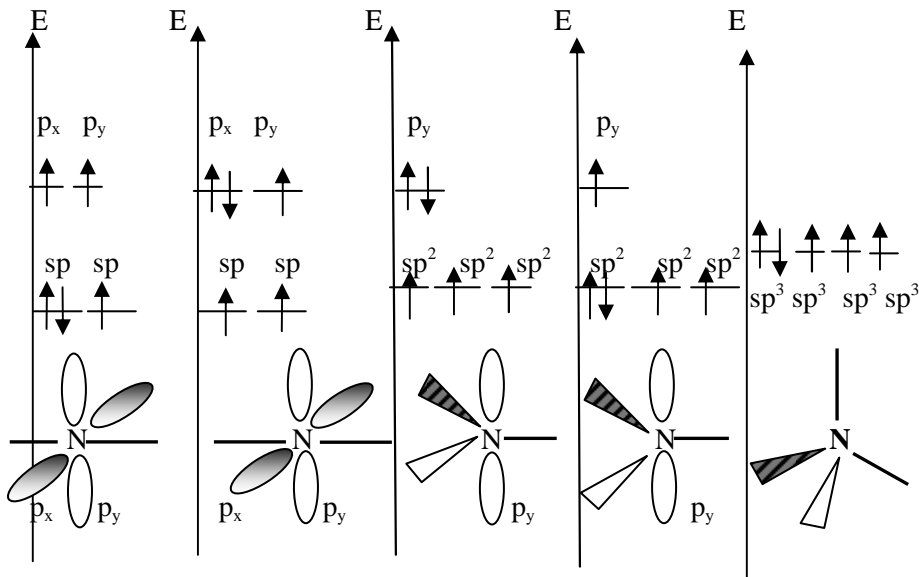


Représentation des niveaux d'énergies des orbitales :

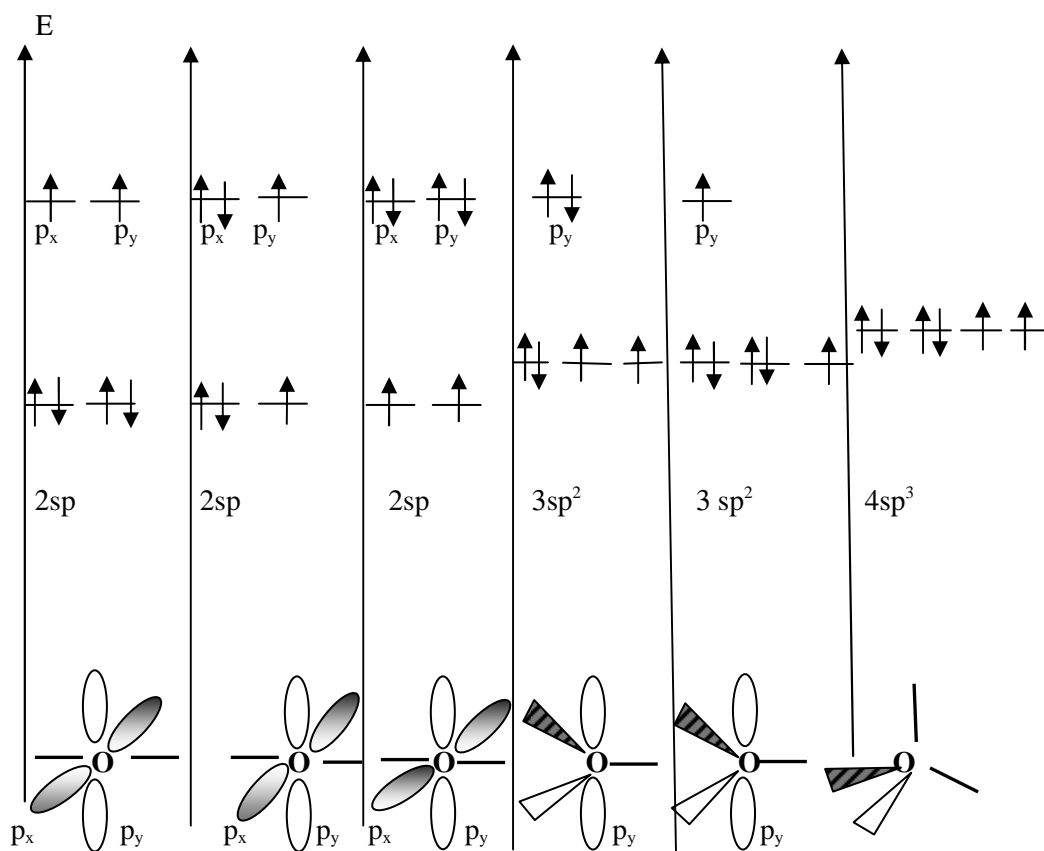


**Cas du carbone (voir exercice V.3.1)**

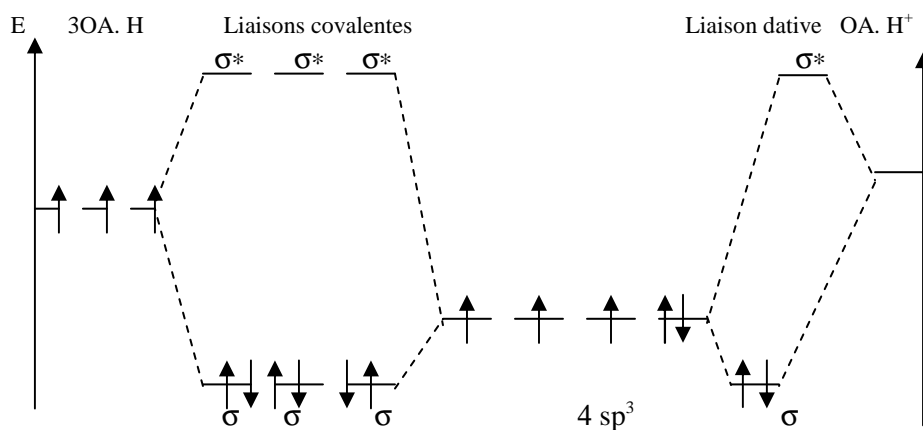
**Cas de l'azote : N(Z = 7) :  $1s^2 \underline{2s^2} 2p^3$**



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

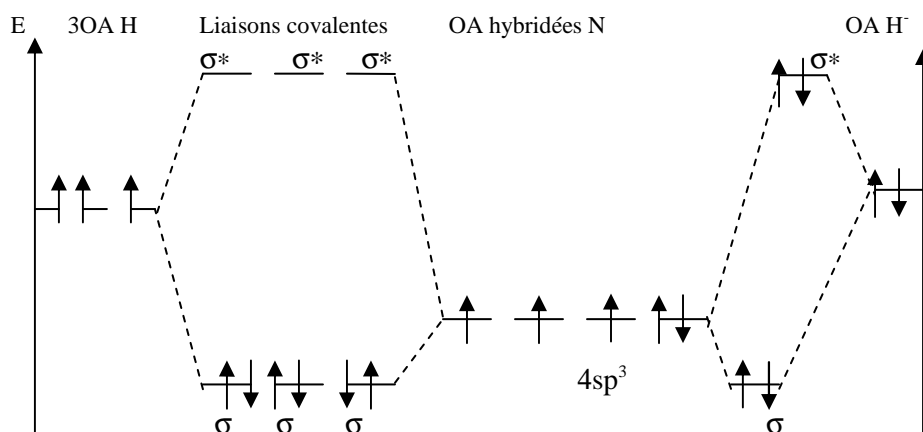


## 2. Molécule : $\text{NH}_3 + \text{H}^+$



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

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



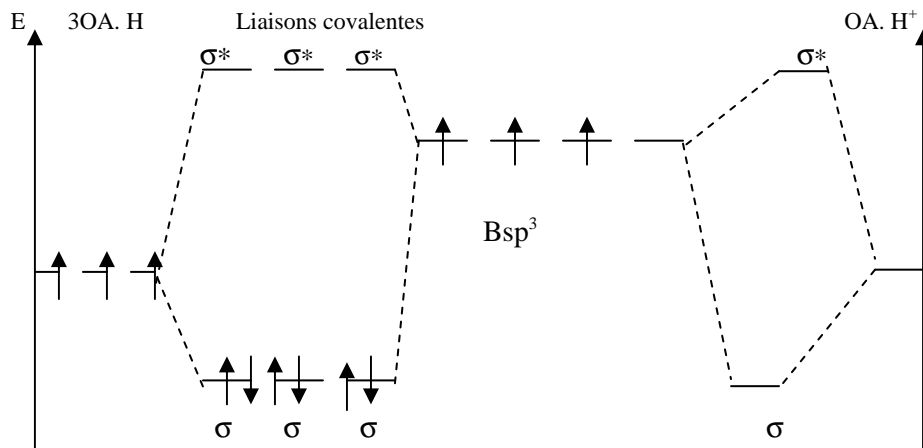
Il n'y a pas de formation de la liaison :  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}^-$  car l'indice de liaison entre N et  $\text{H}^-$  est nul.

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

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

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

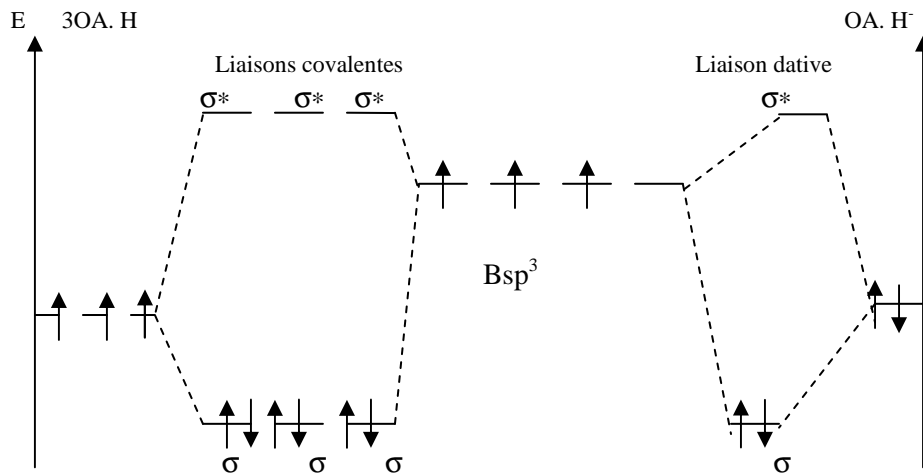
**Molécule :  $\text{BH}_3 + \text{H}^+$**



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

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

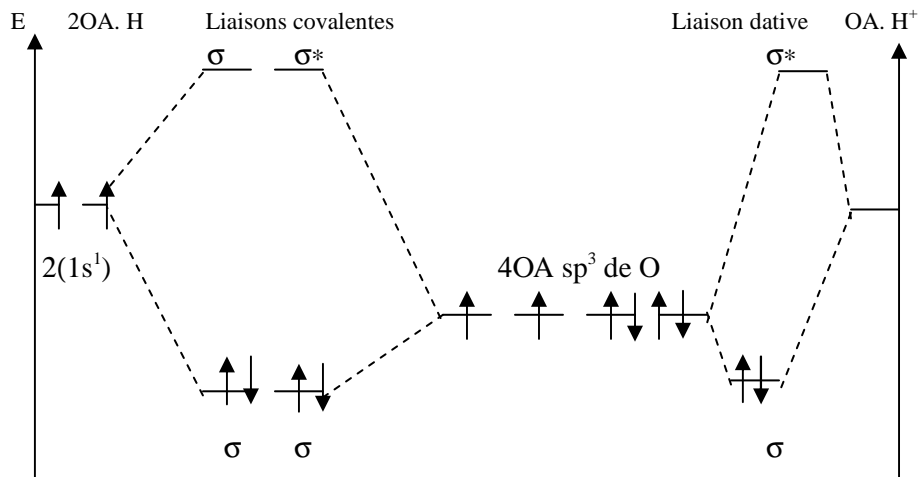
**Molécule :  $\text{BH}_3 + \text{H}^-$**



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

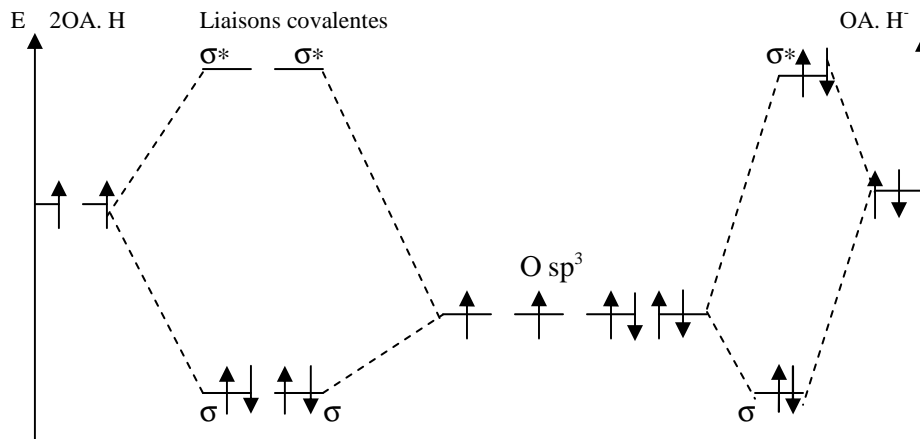


**Molécule : H<sub>2</sub>O + H<sup>+</sup>**

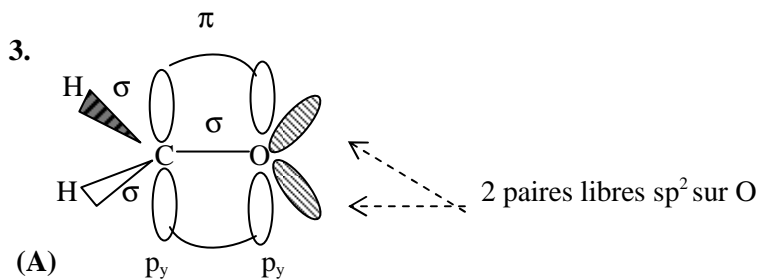


Il y a formation de la liaison  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+$ . Il y a une possibilité théorique de formation d'une autre liaison du au doublet libre (non liant) présent sur l'oxygène.

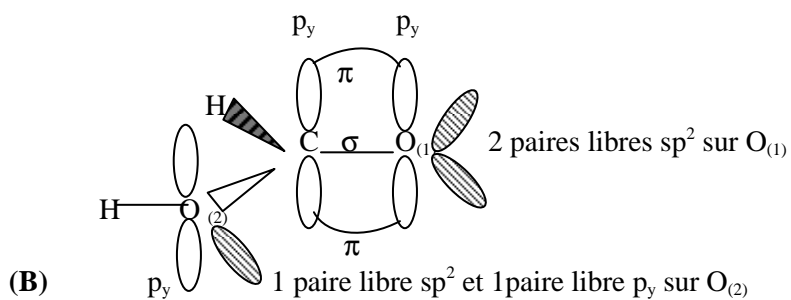
**Molécule : H<sub>2</sub>O + H<sup>-</sup>**



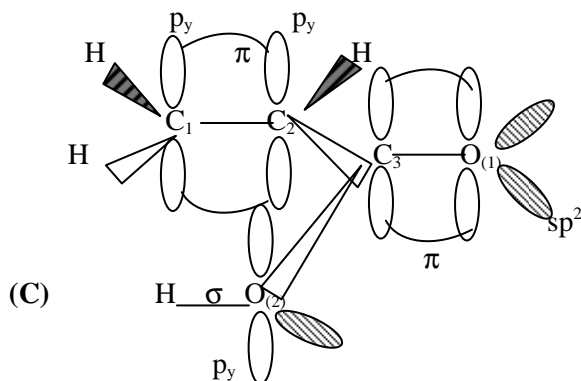
Il n'y a pas de formation de liaison  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^-$  car l'indice de liaison entre l'oxygène et l'ion  $\text{H}^-$  est égal à zéro ( $i = 1/2 (n - n^*) = 1/2(2 - 2) = 0$ )



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

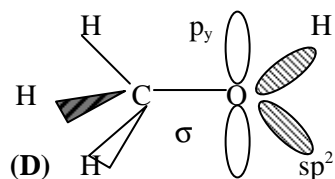


Liaison  $\sigma$  entre C et H : recouvrement entre  $sp^2$  de C et s de H  
 Liaison  $\sigma$  entre C et O : recouvrement entre  $sp^2$  de C et  $sp^2$  de  $O_{(2)}$   
 Liaison  $\pi$  entre C et O : recouvrement entre  $p_y$  de C et  $p_y$  de  $O_{(1)}$



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

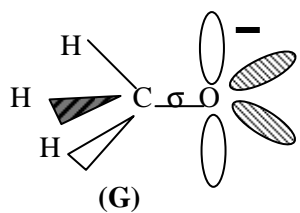
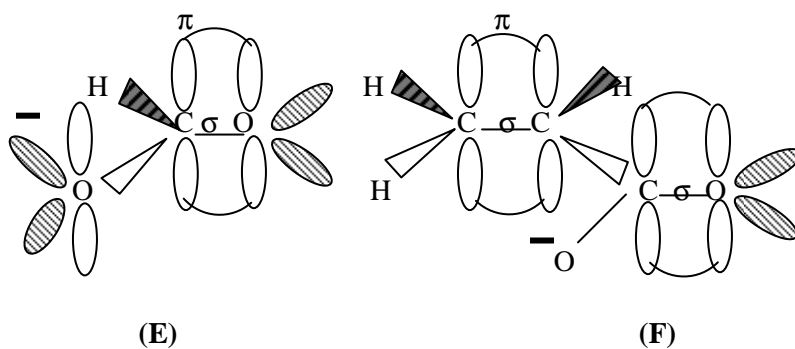
Liaisons  $\pi$  entre C = C et C = O : recouvrement entre  $p_y$  et  $p_y$   
 Une paire libre  $sp^2$  et 1 paire libre  $p_y$  sur  $O_{(2)}$   
 Deux paires libres  $sp^2$  sur  $O_{(1)}$



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

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

- Différence de stabilité des différents ions



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

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

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

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

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

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

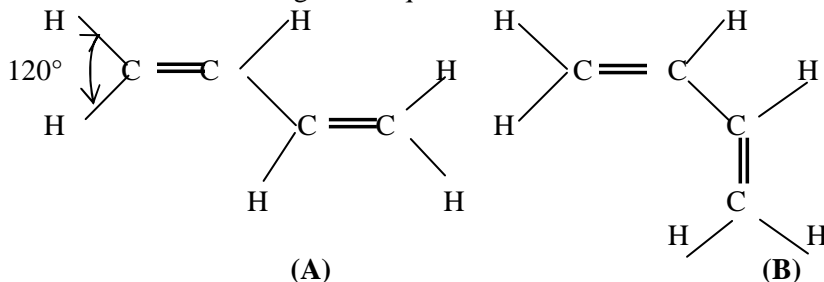
Donc la molécule G est plus basique que la molécule E qui elle-même est plus basique que la molécule F.

### Exercice V. 3. 6.

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

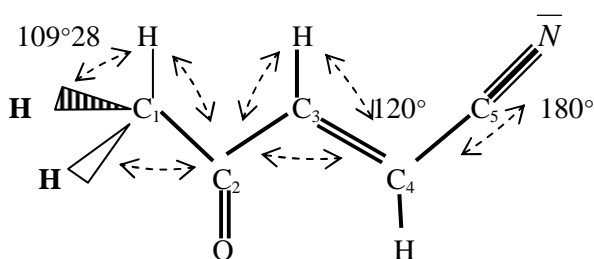
Tous les carbones dans cette molécule forment trois liaisons  $\sigma$ . Ils sont donc tous hybridés en  $sp^2$

2. Les deux formes géométriques sont :



### Exercice V. 3. 7.

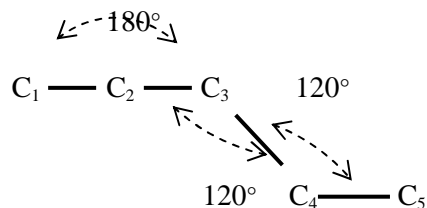
1. Forme développée de la molécule  $CH_3-CO-CH=CH-CN$



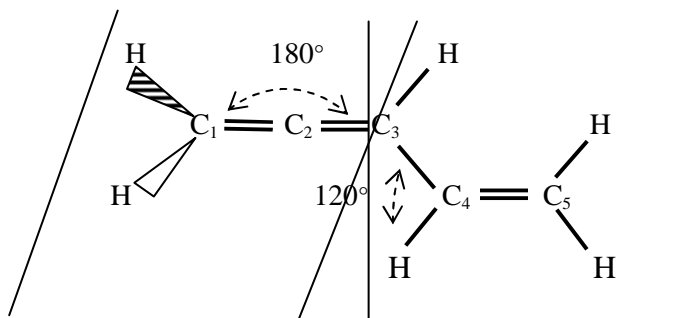
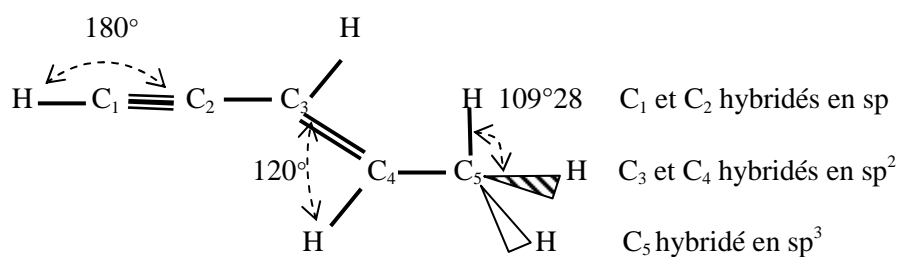
- Le carbone  $C_1$  est hybridé en  $sp^3$ . Les carbones  $C_2$ ,  $C_3$ , et  $C_4$  sont hybridés en  $sp^2$ . Le carbone  $C_5$  est hybridé en  $sp$
- Tous les atomes se trouvent dans le même plan (de la feuille) sauf les deux hydrogènes en caractère gras du groupement  $CH_3$ .

**Exercice V. 3. 8.**

Soit le squelette carboné suivant :



Formule développée des deux hydrocarbures pouvant présenter cette géométrie :



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

$C_2$  hybridés en  $sp$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les structures des molécules suivantes sont :

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

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

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

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

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

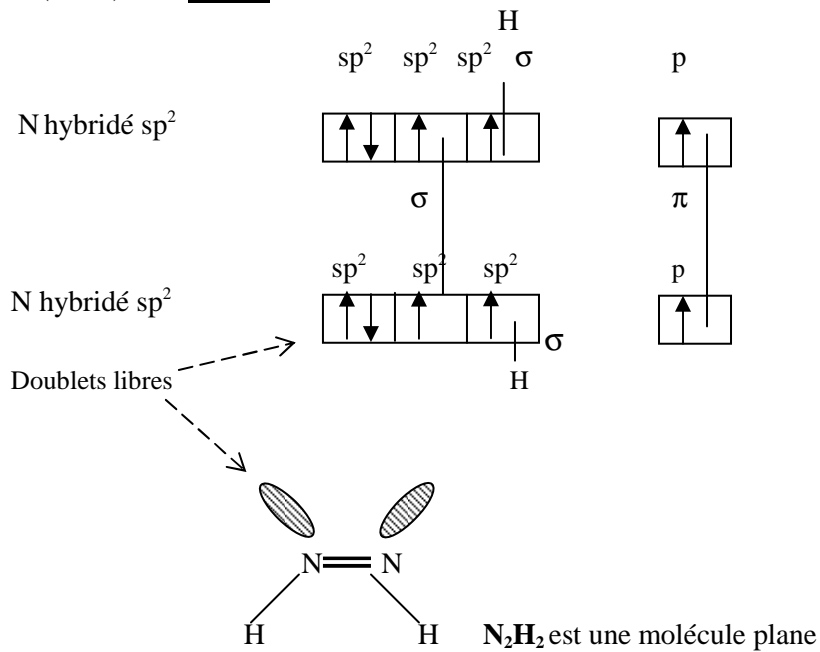
### **Exercice V. 3. 11.**

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

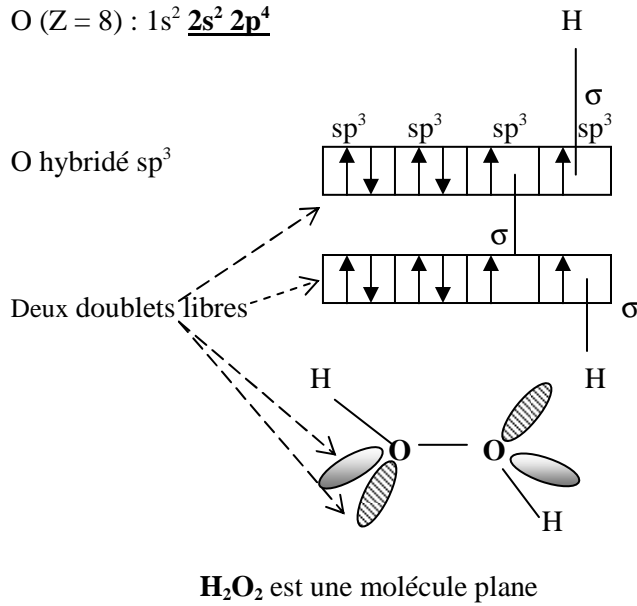


$\text{C}_2\text{H}_2$  est une molécule linéaire

**N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> :**  
 N (Z = 7) : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>



**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :**  
 O (Z = 8) : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>



## V. 4. Conjugaison

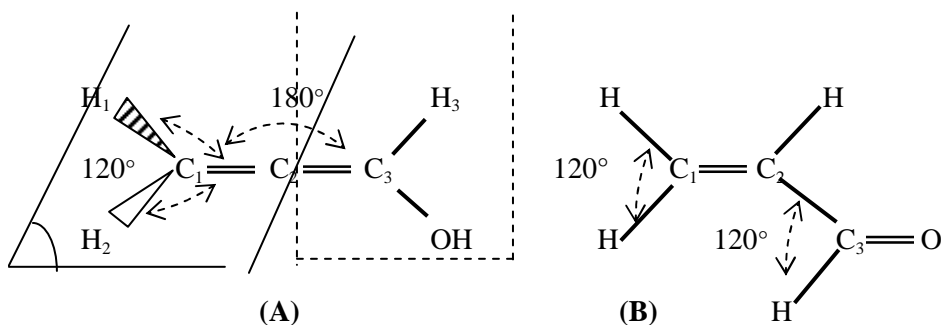
### Exercice V. 4. 1.

1. Etats d'hybridation des atomes de carbone.

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

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

2. Géométrie des molécules



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

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

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

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

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

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

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

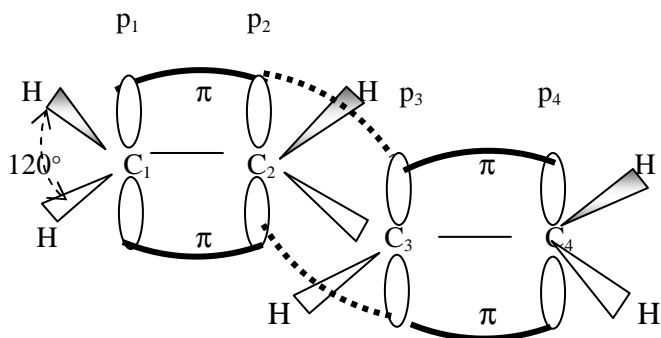
### Exercice V. 4. 2.

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

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

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





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

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

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

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

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

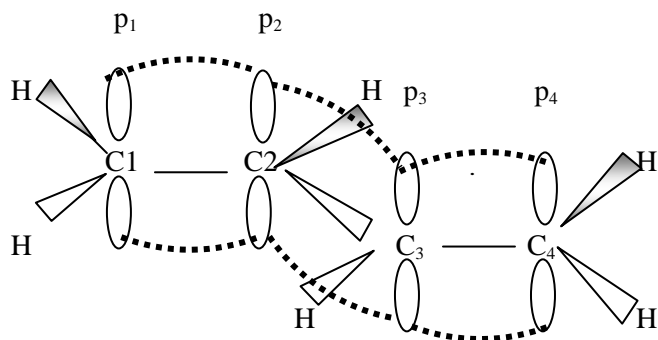
D'où la possibilité de conjugaison. En réalité, il y a 99% de recouvrement normal et 1% de recouvrement entre  $p_2$  et  $p_3$ .

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

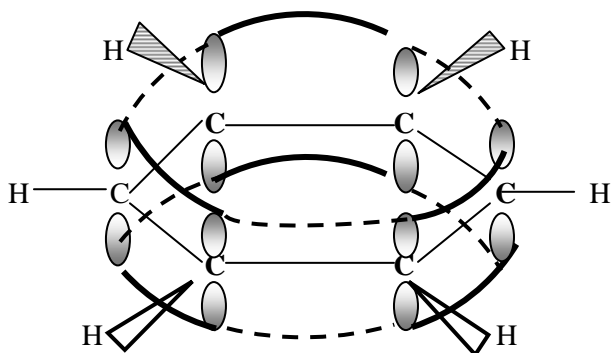
Les longueurs de liaison  $l_{C_1=C_2}$  et  $l_{C_3=C_4}$  sont supérieures à celle de  $l_{C=C}$  de la molécule  $C_2H_4$  ( $l_{C=C} = 1,35 \text{ \AA}$ )

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

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



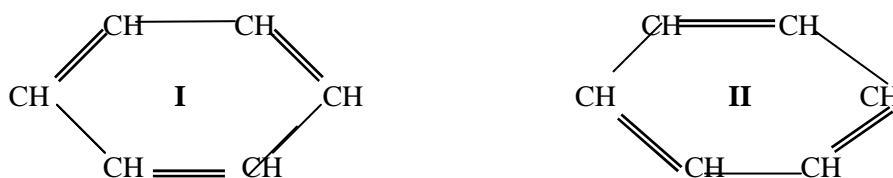
### Benzène $C_6H_6$ :



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

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

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



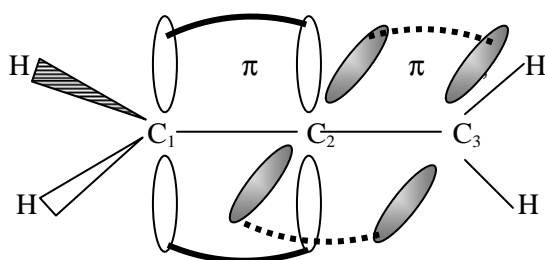
La probabilité de rencontrer l'une ou l'autre des deux formes est très voisine de 50%. De plus, toutes les liaisons C-C du benzène sont équivalentes et ont une longueur de  $1,44 \text{ \AA}$ , valeur intermédiaire entre la double liaison de l'éthylène ( $l_{C-C} = 1,35 \text{ \AA}$ ) et la simple liaison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

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

On obtient le modèle à conjugaison maximum.

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

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



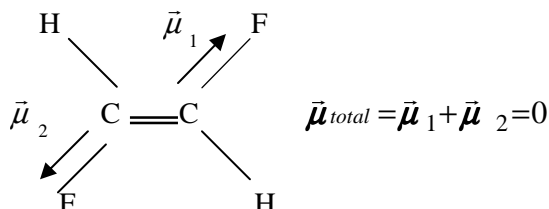
$\text{C}_1$  et  $\text{C}_3$  sont hybridés en  $\text{sp}^2$  et  $\text{C}_2$  en  $\text{sp}$ .

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

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

### Exercice V. 4. 3.

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

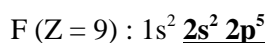


### Exercice V. 4. 4.

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

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

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

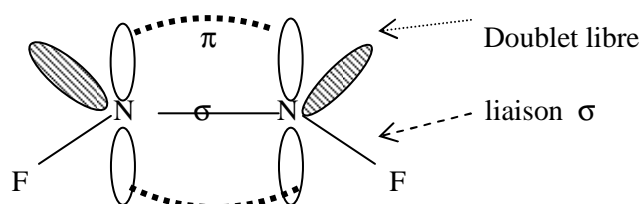


Il y a possibilité de formation d'une seule liaison  $\sigma$  car le fluor possède un seul électron célibataire.

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

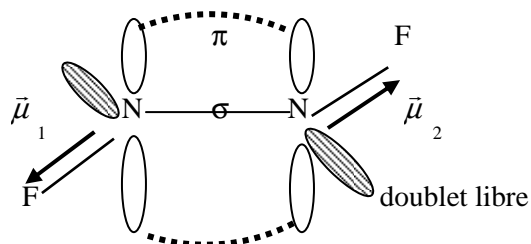
En général, les doublets libres occupent les orbitales atomiques hybridées.

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



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

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



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

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

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

**Les règles de Gillespie** sont :

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

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

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

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

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

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

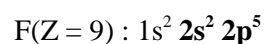
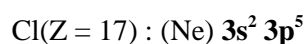
$$n = 2 \text{ donc } m = 0$$

Le tableau suivant résume ces indications :

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

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

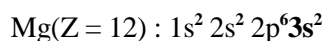
Géométrie des molécules suivantes : MgF<sub>2</sub> ; AlCl<sub>3</sub> ; CH<sub>4</sub> ; PCl<sub>5</sub> ; H<sub>2</sub>O ; H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, AsCl<sub>3</sub> ; CO<sub>2</sub>



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

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

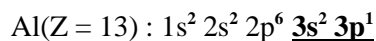
### MgF<sub>2</sub>



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

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

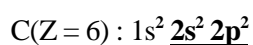
### AlCl<sub>3</sub>



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

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

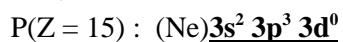
### CH<sub>4</sub> :



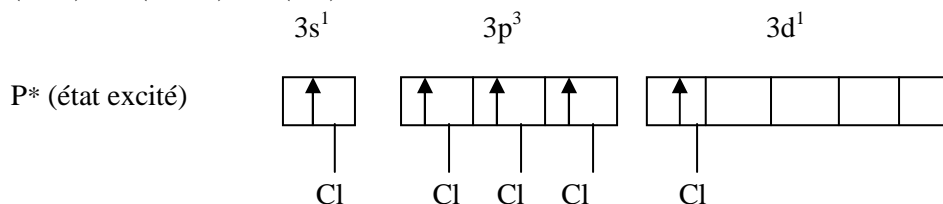
$$(m+n) = \frac{1}{2}(4+4-0) + \frac{1}{2}(0-0) = 8/2 = 4 \quad n=4 \rightarrow m=0$$

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

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



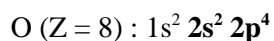
$$(m+n) = \frac{1}{2}(5+5-0) + \frac{1}{2}(0-0) = 10/2 = 5 \quad n=5 \rightarrow m=0$$



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

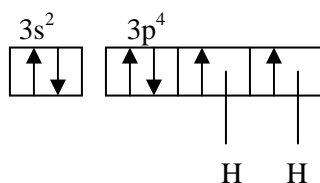
Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule PCl<sub>5</sub> est de type AX<sub>5</sub> de forme bipyramide trigonale.

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



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

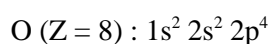
$$n=2 \rightarrow m=2$$



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

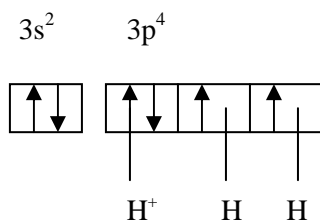
Il reste deux doublets libres. Donc la molécule est de type AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub> plane de forme en V.

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



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

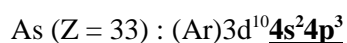
$$n=3 \rightarrow m=1$$



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

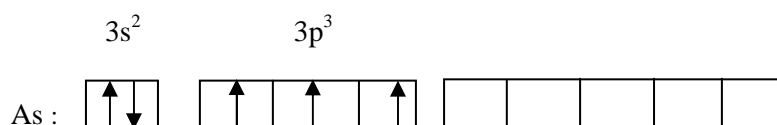
Il reste un doublet libre. Donc la molécule est de type AX<sub>3</sub>E de forme pyramidale.

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



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

$$n=3 \rightarrow m=1$$





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

Il reste 1 doublet libre.

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

### $\text{CO}_2$

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

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

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

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

### Exercice V. 5. 2.

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



Pas de paire libre

une paire libre sur l'azote

Deux paires libres sur l'oxygène

2. Dans les trois molécules, le carbone est lié à des atomes d'électronégativité différentes :  $(\chi(\text{O}) > \chi(\text{N}) > \chi(\text{C}))$

Plus l'électronégativité de l'atome lié augmente, plus les électrons de la liaison sont déplacés vers cet atome.

Par conséquent, l'angle  $\alpha$  diminue. De plus, la présence de paires libres sur l'atome lié joue un effet écrasant sur les liaisons entraînant une diminution de l'angle.

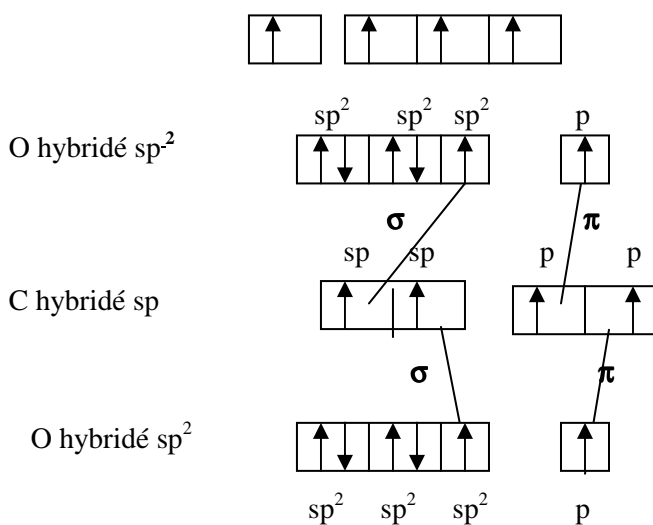
### Exercice V. 5. 3.

Géométrie des molécules  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_2$  sachant que  $\mu_{\text{CO}_2} = 0$  et  $\mu_{\text{SO}_2} \neq 0$ .

$\text{CO}_2$       C ( $Z = 6$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^2$

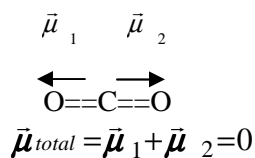
$$(m+n) = \frac{1}{2}(4+2-2) + \frac{1}{2}(0-0) = 4/2 = 2 \quad n=2 \rightarrow m=0$$

Carbone à l'état excité : C\*



Quatre électrons de valence de l'atome de carbone assurent deux liaisons  $\sigma$  et deux liaisons  $\pi$  avec deux atomes d'oxygène.

Donc la molécule est de type  $AX_2$  de forme linéaire.



**SO<sub>2</sub>**

S ( $Z = 16$ ) : (Ne)  $3s^2 3p^4 3d^0$

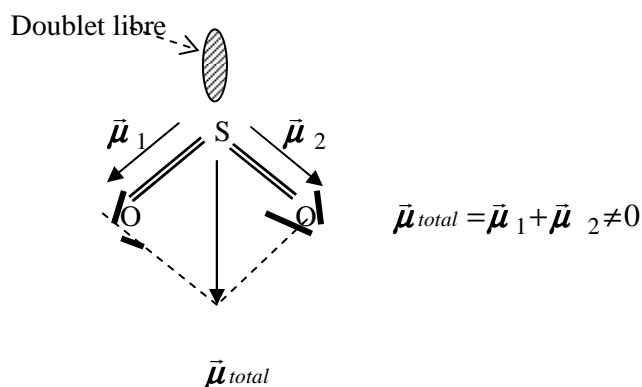
$$(m+n) = \frac{1}{2}(6+2-2) + \frac{1}{2}(0-0) = 6/2 = 3$$

$$n=2 \rightarrow m=1$$



Six électrons de valence de soufre assurent deux liaisons  $\sigma$  et deux liaisons  $\pi$  avec deux atomes d'oxygène.

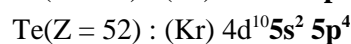
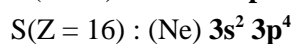
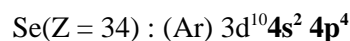
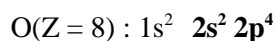
Il reste un doublet libre. Donc la molécule est de type  $AX_2E$  plane en forme de V.



L'oxygène étant plus électronégatif que le soufre, la liaison S-O est polarisée. Il existe donc un moment dipolaire  $\vec{\mu}_{SO}$  ayant pour direction chaque liaison S-O, le sens étant par convention dirigé des charges positives vers les charges négatives.

En faisant la somme des deux vecteurs  $\vec{\mu}_{SO}$ , on obtient le moment dipolaire  $\vec{\mu}_{SO_2}$  de la molécule qui est dirigé suivant la bissectrice de l'angle OSO.

#### Exercice V. 5. 4.



$\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{H}_2\text{S}$  ;  $\text{H}_2\text{Se}$  et  $\text{H}_2\text{Te}$  sont des molécules de type  $\text{AX}_2\text{E}_2$  de forme en V

D'après la théorie de Gillespie, plus l'atome central est électronégatif, plus les angles de liaison sont grands. Les électrons de la liaison sont plus attirés vers l'atome central et la force de répulsion entre les électrons augmente, entraînant une ouverture de l'angle.

L'électronégativité des atomes O, S, Se et Te varie dans le sens :  $\chi(\text{O}) > \chi(\text{S}) > \chi(\text{Se}) > \chi(\text{Te})$

D'où :  $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H} > \text{H}\hat{\text{S}}\text{H} > \text{H}\hat{\text{Se}}\text{H} > \text{H}\hat{\text{Te}}\text{H}$

### Exercice V. 5. 5.

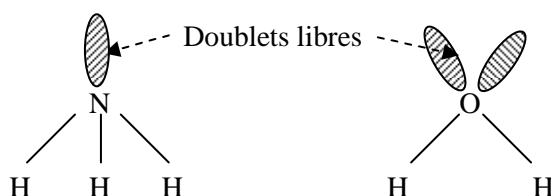
#### **NH<sub>3</sub>**

N (Z = 7) :  $1s^2 \underline{2s^2} \underline{2p^3}$  Cinq électrons de valence

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

La molécule NH<sub>3</sub> est de type AX<sub>3</sub>E de forme en pyramide triangulaire.

La molécule H<sub>2</sub>O est de type AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub> de forme en V (voir exercice V.5.1)



D'après la théorie de Gillespie, un doublet libre occupe plus d'espace qu'une paire liante.

Ce qui explique que l'angle  $\widehat{H\dot{N}H}$  est supérieur à l'angle  $\widehat{H\dot{O}H}$

### Exercice V. 5. 6.

#### **BCl<sub>3</sub> et BF<sub>3</sub>**

B (Z = 5)  $1s^2 \underline{2s^2} \underline{2p^1}$

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

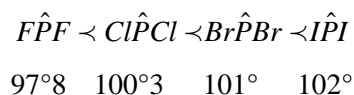
Trois électrons de valence du bore assurent trois liaisons  $\sigma$  avec trois atomes de chlore ou de fluor.

Donc les molécules **BCl<sub>3</sub>** et **BF<sub>3</sub>** sont de type AX<sub>3</sub> de forme triangulaire plane. Nous savons que, plus l'électronégativité des atomes liés est élevée, plus les angles de liaison entre deux paires liantes diminuent. L'électronégativité des atomes de fluor étant supérieure à celle des atomes de chlore, la valeur de l'angle  $\widehat{F\dot{B}F}$  est donc inférieure à celle de l'angle  $\widehat{Cl\dot{B}Cl}$

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

L'électronégativité des atomes F, Cl, Br, I varie dans le sens :  $\chi(\text{F}) > \chi(\text{Cl}) > \chi(\text{Br}) > \chi(\text{I})$

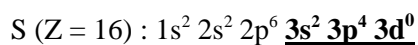
Nous savons que plus l'électronégativité des atomes liés est élevée, plus les angles de liaison entre deux paires liantes diminuent, d'où :



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

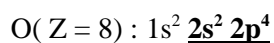
Les molécules  $\text{SCl}_2$  et  $\text{OCl}_2$

$\text{SCl}_2$



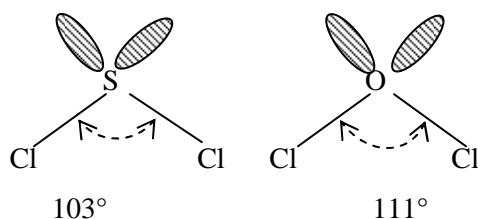
$$(m+n) = \frac{1}{2}(6+2-0) + \frac{1}{2}(0-0) = 8/2 = 4 \quad n=2 \rightarrow m=2$$

$\text{OCl}_2$



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

Deux doublets libres sur l'oxygène ou sur le soufre. Les molécules  $\text{SCl}_2$  et  $\text{OCl}_2$  sont de type  $\text{AX}_2\text{E}_2$ .



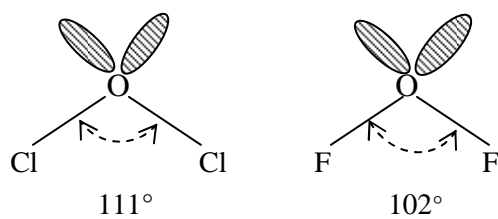
L'électronégativité du soufre est inférieure à celle de l'oxygène :

$$\chi(\text{S}) < \chi(\text{O}).$$

Quand l'électronégativité de l'atome central augmente, les doublets de la liaison sont plus attirés par cet atome.

La répulsion entre les doublets liants est plus forte, et par conséquent, l'angle augmente.

**Les molécules  $\text{OCl}_2$  et  $\text{OF}_2$  :**



L'électronégativité du fluor est supérieure à celle du chlore :  $\chi(\text{F}) > \chi(\text{Cl})$ .

Quand l'électronégativité des atomes liés augmente, les doublets de la liaison sont plus attirés par ces atomes.

La répulsion entre les doublets devient plus faible et par conséquent, l'angle diminue.

# TABLAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.leyland.fr/produit/produit.php>

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1 H 1.008

2 Li 6.941

3 Na 22.990

4 K 39.098

5 Rb 85.468

6 Cs 132.905

7 Fr 223.019

8 He 4.003

9 Be 9.012

10 Mg 24.305

11 Ca 40.078

12 Sr 87.62

13 Ba 137.327

14 Ra 226

15 B 10.811

16 Al 26.981

17 Ga 69.723

18 In 114.818

19 Tl 204.383

20 Sc 44.956

21 Ti 47.88

22 V 50.942

23 Cr 51.996

24 Mn 54.938

25 Fe 55.845

26 Co 58.933

27 Ni 58.693

28 Cu 63.546

29 Zn 65.38

30 Ga 69.723

31 Ge 72.630

32 As 74.922

33 Se 78.96

34 Br 79.904

35 Kr 83.80

36 Zr 91.224

37 Nb 92.906

38 Mo 95.94

39 Tc 98.906

40 Ru 101.07

41 Rh 101.07

42 Pd 106.365

43 Ag 107.868

44 Cd 112.411

45 In 114.818

46 Sn 118.710

47 Sb 121.757

48 Te 127.603

49 I 126.905

50 Xe 131.29

51 Y 88.906

52 Zr 91.224

53 Nb 92.906

54 Mo 95.94

55 Tc 98.906

56 Ru 101.07

57 Rh 101.07

58 Pd 106.365

59 Ag 107.868

60 Cd 112.411

61 In 114.818

62 Sn 118.710

63 Sb 121.757

64 Te 127.603

65 I 126.905

66 Xe 131.29

67 La 138.905

68 Ce 140.12

69 Pr 140.908

70 Nd 144.24

71 Pm 144.913

72 Sm 150.36

73 Eu 151.964

74 Gd 157.25

75 Tb 158.925

76 Dy 162.50

77 Ho 164.930

78 Er 167.259

79 Tm 168.930

80 Yb 173.054

81 Lu 174.967

82 Hf 178.49

83 Ta 180.948

84 W 183.84

85 Re 186.207

86 Os 190.23

87 Ir 192.222

88 Pt 195.084

89 Au 196.967

90 Hg 200.59

91 Tl 204.383

92 Pb 207.2

93 Bi 208.980

94 Po 209

95 At 210

96 Rn 222

97 Fr 223

98 Ra 226

99 Ac 227

100 Th 232

101 Pa 231

102 U 238

103 Np 237

104 Pu 244

105 Am 243

106 Cm 247

107 Bk 247

108 Cf 251

109 Es 252

110 Fm 257

111 Md 258

112 Mendelevium

113 Nh 288

114 Fl 289

115 Mc 288

116 Lv 293

117 Ts 294

118 Og 294

119 Uue

120 Uub

121 Uut

122 Uuq

123 Uuq

124 Uuq

125 Uuq

126 Uuq

127 Uuq

128 Uuq

129 Uuq

130 Uuq

131 Uuq

132 Uuq

133 Uuq

134 Uuq

135 Uuq

136 Uuq

137 Uuq

138 Uuq

139 Uuq

140 Uuq

141 Uuq

142 Uuq

143 Uuq

144 Uuq

145 Uuq

146 Uuq

147 Uuq

148 Uuq

149 Uuq

150 Uuq

151 Uuq

152 Uuq

153 Uuq

154 Uuq

155 Uuq

156 Uuq

157 Uuq

158 Uuq

159 Uuq

160 Uuq

161 Uuq

162 Uuq

163 Uuq

164 Uuq

165 Uuq

166 Uuq

167 Uuq

168 Uuq

169 Uuq

170 Uuq

171 Uuq

172 Uuq

173 Uuq

174 Uuq

175 Uuq

176 Uuq

177 Uuq

178 Uuq

179 Uuq

180 Uuq

181 Uuq

182 Uuq

183 Uuq

184 Uuq

185 Uuq

186 Uuq

187 Uuq

188 Uuq

189 Uuq

190 Uuq

191 Uuq

192 Uuq

193 Uuq

194 Uuq

195 Uuq

196 Uuq

197 Uuq

198 Uuq

199 Uuq

200 Uuq

201 Uuq

202 Uuq

203 Uuq

204 Uuq

205 Uuq

206 Uuq

207 Uuq

208 Uuq

209 Uuq

210 Uuq

211 Uuq

212 Uuq

213 Uuq

214 Uuq

215 Uuq

216 Uuq

217 Uuq

218 Uuq

219 Uuq

220 Uuq

221 Uuq

222 Uuq

223 Uuq

224 Uuq

225 Uuq

226 Uuq

227 Uuq

228 Uuq

229 Uuq

230 Uuq

231 Uuq

232 Uuq

233 Uuq

234 Uuq

235 Uuq

236 Uuq

237 Uuq

238 Uuq

239 Uuq

240 Uuq

241 Uuq

242 Uuq

243 Uuq

244 Uuq

245 Uuq

246 Uuq

247 Uuq

248 Uuq

249 Uuq

250 Uuq

251 Uuq

252 Uuq

253 Uuq

254 Uuq

255 Uuq

256 Uuq

257 Uuq

258 Uuq

259 Uuq

260 Uuq

261 Uuq

262 Uuq

263 Uuq

264 Uuq

265 Uuq

266 Uuq

267 Uuq

268 Uuq

269 Uuq

270 Uuq

271 Uuq

272 Uuq

273 Uuq

274 Uuq

275 Uuq

276 Uuq

277 Uuq

278 Uuq

279 Uuq

280 Uuq

281 Uuq

282 Uuq

283 Uuq

284 Uuq

285 Uuq

286 Uuq

287 Uuq

288 Uuq

289 Uuq

290 Uuq

291 Uuq

292 Uuq

293 Uuq

294 Uuq

295 Uuq

296 Uuq

297 Uuq

298 Uuq

299 Uuq

300 Uuq

301 Uuq

302 Uuq

303 Uuq

304 Uuq

305 Uuq

306 Uuq

307 Uuq

308 Uuq

309 Uuq

310 Uuq

311 Uuq

312 Uuq

313 Uuq

314 Uuq

315 Uuq

316 Uuq

317 Uuq

318 Uuq

319 Uuq

320 Uuq

321 Uuq

322 Uuq

323 Uuq

324 Uuq

325 Uuq

326 Uuq

327 Uuq

328 Uuq

329 Uuq

330 Uuq

331 Uuq

332 Uuq

333 Uuq

334 Uuq

335 Uuq

336 Uuq

337 Uuq

338 Uuq

339 Uuq

340 Uuq

341 Uuq

342 Uuq

343 Uuq

344 Uuq

345 Uuq

346 Uuq

347 Uuq

348 Uuq

349 Uuq

350 Uuq

351 Uuq

352 Uuq

353 Uuq

354 Uuq

355 Uuq

356 Uuq

357 Uuq

358 Uuq

359 Uuq

360 Uuq

361 Uuq

362 Uuq

363 Uuq

364 Uuq

365 Uuq

366 Uuq

367 Uuq

368 Uuq

369 Uuq

370 Uuq

371 Uuq

372 Uuq

373 Uuq

374 Uuq

375 Uuq

376 Uuq

377 Uuq

378 Uuq

379 Uuq

380 Uuq

381 Uuq

382 Uuq

383 Uuq

384 Uuq

385 Uuq

386 Uuq

387 Uuq

388 Uuq

389 Uuq

390 Uuq

391 Uuq

392 Uuq

393 Uuq

394 Uuq

395 Uuq

396 Uuq

397 Uuq

398 Uuq

399 Uuq

400 Uuq

401 Uuq

402 Uuq

403 Uuq

404 Uuq

405 Uuq

406 Uuq

407 Uuq

408 Uuq

409 Uuq

410 Uuq

411 Uuq

412 Uuq

413 Uuq

414 Uuq

415 Uuq

416 Uuq

417 Uuq

418 Uuq

419 Uuq

420 Uuq

421 Uuq

422 Uuq

423 Uuq

424 Uuq

425 Uuq

426 Uuq

427 Uuq

428 Uuq

429 Uuq

430 Uuq

431 Uuq

432 Uuq

433 Uuq

434 Uuq

435 Uuq

436 Uuq

437 Uuq

438 Uuq

439 Uuq

440 Uuq

441 Uuq

442 Uuq

443 Uuq

444 Uuq

445 Uuq

446 Uuq

447 Uuq

448 Uuq

449 Uuq

450 Uuq

451 Uuq

452 Uuq

453 Uuq

454 Uuq

455 Uuq

456 Uuq

457 Uuq

458 Uuq

459 Uuq

460 Uuq

461 Uuq

462 Uuq

463 Uuq

464 Uuq

465 Uuq

466 Uuq

467 Uuq

468 Uuq

469 Uuq

470 Uuq

471 Uuq

472 Uuq

473 Uuq

474 Uuq

475 Uuq

476 Uuq

477 Uuq

478 Uuq

479 Uuq

480 Uuq

481 Uuq

482 Uuq

483 Uuq

484 Uuq

485 Uuq

486 Uuq

487 Uuq

488 Uuq

489 Uuq

490 Uuq

491 Uuq

492 Uuq

493 Uuq

494 Uuq

495 Uuq

496 Uuq

497 Uuq

498 Uuq

499 Uuq

500 Uuq

501 Uuq

502 Uuq

503 Uuq

504 Uuq

505 Uuq

506 Uuq

507 Uuq

508 Uuq

509 Uuq

510 Uuq

511 Uuq

512 Uuq

513 Uuq

514 Uuq

515 Uuq

516 Uuq

517 Uuq

518 Uuq

519 Uuq

520 Uuq

521 Uuq

522 Uuq

523 Uuq

524 Uuq

525 Uuq

526 Uuq

527 Uuq

528 Uuq

529 Uuq

530 Uuq

531 Uuq

532 Uuq

533 Uuq

534 Uuq

535 Uuq

536 Uuq

537 Uuq

538 Uuq

539 Uuq

540 Uuq

541 Uuq

542 Uuq

543 Uuq

544 Uuq

545 Uuq

546 Uuq

547 Uuq

548 Uuq

549 Uuq

550 Uuq

551 Uuq

552 Uuq

553 Uuq

554 Uuq

555 Uuq

556 Uuq

557 Uuq

558 Uuq

559 Uuq

560 Uuq

561 Uuq

562 Uuq

563 Uuq

564 Uuq

565 Uuq

566 Uuq

567 Uuq

568 Uuq

569 Uuq

570 Uuq

571 Uuq

572 Uuq

573 Uuq

574 Uuq

575 Uuq

576 Uuq

577 Uuq

578 Uuq

579 Uuq

580 Uuq

581 Uuq

582 Uuq

583 Uuq

584 Uuq

585 Uuq

586 Uuq

587 Uuq

588 Uuq

589 Uuq

590 Uuq

591 Uuq

592 Uuq

593 Uuq

594 Uuq

595 Uuq

596 Uuq

597 Uuq

598 Uuq

599 Uuq

600 Uuq

601 Uuq

602 Uuq

603 Uuq

604 Uuq

605 Uuq

606 Uuq

607 Uuq

608 Uuq

609 Uuq

610 Uuq

611 Uuq

612 Uuq

613 Uuq

614 Uuq

615 Uuq

616 Uuq

617 Uuq

618 Uuq

619 Uuq

620 Uuq

621 Uuq

622 Uuq

623 Uuq

624 Uuq

625 Uuq

626 Uuq

627 Uuq

628 Uuq

629 Uuq

630 Uuq

631 Uuq

632 Uuq

633 Uuq

634 Uuq

635 Uuq

636 Uuq

637 Uuq

638 Uuq

639 Uuq

640 Uuq

641 Uuq

642 Uuq

643 Uuq

644 Uuq

645 Uuq

646 Uuq

647 Uuq

648 Uuq

649 Uuq

650 Uuq

651 Uuq

652 Uuq

653 Uuq

654 Uuq

655 Uuq

656 Uuq

657 Uuq

658 Uuq

659 Uuq

660 Uuq

661 Uuq

662 Uuq

663 Uuq

664 Uuq

665 Uuq

666 Uuq

667 Uuq

668 Uuq

669 Uuq

670 Uuq

671 Uuq

672 Uuq

673 Uuq

674 Uuq

675 Uuq

676 Uuq

677 Uuq

678 Uuq

679 Uuq

680 Uuq

681 Uuq

682 Uuq

683 Uuq

684 Uuq

685 Uuq

686 Uuq

687 Uuq

688 Uuq

689 Uuq

690 Uuq

691 Uuq

692 Uuq

693 Uuq

694 Uuq

695 Uuq

696 Uuq

697 Uuq

698 Uuq

699 Uuq

700 Uuq

701 Uuq

702 Uuq

703 Uuq

704 Uuq

705 Uuq

706 Uuq

707 Uuq

708 Uuq

709 Uuq

710 Uuq

711 Uuq

712 Uuq

713 Uuq

714 Uuq

715 Uuq

716 Uuq

717 Uuq

718 Uuq

719 Uuq

720 Uuq

721 Uuq

722 Uuq

723 Uuq

724 Uuq

725 Uuq

726 Uuq

727 Uuq

728 Uuq

729 Uuq

730 Uuq

731 Uuq

732 Uuq

733 Uuq

734 Uuq

735 Uuq

736 Uuq

737 Uuq

738 Uuq

739 Uuq

740 Uuq

741 Uuq

742 Uuq

743 Uuq

744 Uuq

745 Uuq

746 Uuq

747 Uuq

748 Uuq

749 Uuq

750 Uuq

751 Uuq

752 Uuq

753 Uuq

754 Uuq

755 Uuq

756 Uuq

757 Uuq

758 Uuq

759 Uuq

760 Uuq

761 Uuq

762 Uuq

763 Uuq

764 Uuq

765 Uuq

766 Uuq

767 Uuq

768 Uuq

769 Uuq

770 Uuq

771 Uuq

772 Uuq

773 Uuq

774 Uuq

775 Uuq

776 Uuq

777 Uuq

778 Uuq

779 Uuq

780 Uuq

781 Uuq

782 Uuq

783 Uuq

784 Uuq

785 Uuq

786 Uuq

787 Uuq

788 Uuq

789 Uuq

790 Uuq

791 Uuq

792 Uuq

793 Uuq

794 Uuq

795 Uuq

796 Uuq

797 Uuq

798 Uuq

799 Uuq

800 Uuq

801 Uuq

802 Uuq

803 Uuq

804 Uuq

805 Uuq

806 Uuq

807 Uuq

808 Uuq

809 Uuq

810 Uuq

811 Uuq

812 Uuq

813 Uuq

814 Uuq

815 Uuq

816 Uuq

817 Uuq

818 Uuq

819 Uuq

820 Uuq

821 Uuq

822 Uuq

823 Uuq

824 Uuq

825 Uuq

826 Uuq

827 Uuq

828 Uuq

829 Uuq

830 Uuq

831 Uuq

832 Uuq

833 Uuq

834 Uuq

835 Uuq

836 Uuq

837 Uuq

838 Uuq

839 Uuq

840 Uuq

841 Uuq

842 Uuq

843 Uuq

844 Uuq

845 Uuq

846 Uuq

847 Uuq

848 Uuq

849 Uuq

850 Uuq

851 Uuq

852 Uuq

853 Uuq

854 Uuq

855 Uuq

856 Uuq

857 Uuq

858 Uuq

859 Uuq

860 Uuq

861 Uuq

862 Uuq

863 Uuq

864 Uuq

865 Uuq

866 Uuq

867 Uuq

868 Uuq

869 Uuq

870 Uuq

871 Uuq

872 Uuq

873 Uuq

874 Uuq

875 Uuq

876 Uuq

877 Uuq

878 Uuq

879 Uuq

880 Uuq

881 Uuq

882 Uuq

883 Uuq

884 Uuq

885 Uuq

886 Uuq

887 Uuq

888 Uuq

889 Uuq

890 Uuq

891 Uuq

892 Uuq

893 Uuq

894 Uuq

895 Uuq

896 Uuq

897 Uuq

898 Uuq

899 Uuq

900 Uuq

901 Uuq

902 Uuq

903 Uuq

904 Uuq

905 Uuq

906 Uuq

907 Uuq

908 Uuq

909 Uuq

910 Uuq

911 Uuq

912 Uuq

913 Uuq

914 Uuq

915 Uuq

916 Uuq

917 Uuq

918 Uuq

919 Uuq

920 Uuq

921 Uuq

922 Uuq

923 Uuq

924 Uuq

925 Uuq

926 Uuq

927 Uuq

928 Uuq

929 Uuq

930 Uuq

931 Uuq

932 Uuq

933 Uuq

934 Uuq

935 Uuq

936 Uuq

937 Uuq

938 Uuq

939 Uuq

940 Uuq

941 Uuq

942 Uuq

943 Uuq

944 Uuq

945 Uuq

946 Uuq

947 Uuq

948 Uuq

949 Uuq

950 Uuq

951 Uuq

952 Uuq

953 Uuq

954 Uuq

955 Uuq

956 Uuq

957 Uuq

958 Uuq

959 Uuq

960 Uuq

961 Uuq

962 Uuq

963 Uuq

964 Uuq

965 Uuq

966 Uuq

967 Uuq

968 Uuq

969 Uuq

970 Uuq

971 Uuq

972 Uuq

973 Uuq

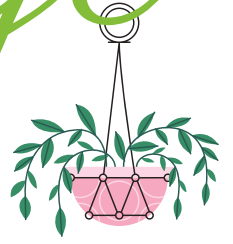
974 Uuq

975 Uuq

976 Uuq

977 Uuq

# Bon courage



## LIENS UTILES 🙌

### Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

