

**INSTITUT DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES ET BIOLOGIQUES**

**LYON**

**ENSEIGNEMENTS DIRIGES**

**DE**

**CHIMIE PHYSIQUE**

**ANNEE 1991-92**

**PREMIERE PARTIE**

**DOMARD Monique**

**BERNARD Philippe**

**DERUAZ Daniel**

**SABOT Jean-François**

**INSTITUT DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES ET BIOLOGIQUES**

**LYON**

**ENSEIGNEMENTS DIRIGES**

**DE**

**CHIMIE PHYSIQUE**

**ANNEE 1991-92**

**CHAPITRE 3**

**STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME**

## **STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME**

### **OBJECTIFS**

#### **DEVENIR CAPABLE DE:**

- Décrire le modèle de BOHR.
- Expliquer le mécanisme de l'absorption et de l'émission du rayonnement par la matière et la structure du spectre de l'hydrogène.
- Citer les quatre nombres quantiques et indiquer les valeurs qu'ils peuvent prendre.
- Donner le schéma général des niveaux d'organisation du nuage électronique (couches, sous-couches, cases quantiques).
- Etablir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion dans son état fondamental connaissant son numéro atomique.
- Décrire la couche de valence d'un atome ou d'un ion.
- Connaître l'organisation de la classification périodique et la signification des colonnes et des lignes. (Connaître par coeur les 4 premières lignes).
- Etablir la correspondance entre le numéro atomique, la place dans le tableau périodique et la configuration électronique complète et externe d'un élément.
- Savoir définir: énergie d'ionisation, CNE, métaux, non-métaux.
- Décrire l'évolution des propriétés des éléments dans les colonnes et les lignes de la classification périodique.

- Calculer la CNE d'un électron donné dans l'atome.
- Prévoir l'ion normalement stable d'un élément des quatre premières périodes.
- Exposer les fondements théoriques du modèle ondulatoire.
- Définir les termes fonction d'onde, orbitale, densité de probabilité de présence, densité radiale.
- Décrire les caractéristiques géométriques des orbitales s et p.
- Montrer les points communs et les différences entre le modèle de BOHR et le modèle ondulatoire.

---

LES DIFFERENTS MODELES  
DESCRIVANT LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

---

I - "L'ATOME DE BOHR" UN MODELE DE L'ATOME D'HYDROGENE

( En 1913, Niels Bohr a proposé un modèle pour l'atome d'hydrogène  
( qui repose sur la mécanique classique et la théorie des quanta de  
( Planck (1900), selon laquelle l'échange d'énergie entre matière et  
( rayonnement ne s'effectue que par quantité multiple du quantum  $h$ .  
( On peut résumer la théorie de Bohr par les idées fondamentales  
( suivantes :

( - Dans un atome, un électron ne peut se trouver que dans cer-  
( tains états de mouvement stationnaire correspondant à une  
( énergie déterminée.  
(

( - Lorsqu'un électron se trouve dans un de ces états, il se  
( déplace autour du noyau selon une orbite circulaire ; l'atome  
( n'émet alors pas

( . Lorsque l'électron passe d'une orbite stationnaire à  
( l'autre, l'énergie de l'atome subit une variation brusque  
(  $E_2 - E_1 = E = h\nu$ .

( . Les états stationnaires de mouvements permis aux électrons  
( sont ceux pour lesquels le moment angulaire est un multi-  
( ple de  $h/2$

\* 1°) Le rayon de la première orbite circulaire de Bohr est  $a_0 =$   
0,529 Å (rayon de Bohr).  
Calculez la vitesse d'un électron sur cette orbite.

2°) Énoncer la formule de Rydberg

\* 3°) Calculer le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène dans  
l'état fondamental.

- 4°) Dans le cas d'un atome d'hydrogène, calculer :
- l'énergie d'excitation (eV) nécessaire pour faire passer l'électron de l'état fondamental à l'état  $n = 4$
  - l'énergie nécessaire (eV) pour ioniser l'atome dans l'état excité  $n = 4$
  - la longueur d'onde (nm) émise quand l'atome passe de l'état excité  $n = 4$  à l'état  $n = 3$
  - quel domaine du spectre électro-magnétique correspond à cette longueur d'onde ?
- 5°) La raie violette du spectre de l'hydrogène a pour longueur d'onde: 0,404  $\mu\text{m}$ . Calculer l'énergie de la transition électronique correspondante (en eV) ainsi que le nombre d'ondes ( $\text{m}^{-1}$ ).
- 6°) Le mercure vapeur, utilisé pour le calage en longueur d'onde des spectrophotomètres, émet une radiation dont la longueur d'onde est 2537  $\text{\AA}$ . Quelle est l'énergie minimale des électrons capable d'induire cette radiation des atomes de Mercure ? (Réponse en électron-volt).

## II - LE MODELE DE SOMMERFELD

( Le modèle de Bohr a été complété en particulier par Sommerfeld  
 ( afin d'interpréter certaines particularités observées dans les  
 ( spectres d'émission atomiques. Pour chaque niveau d'énergie possi-  
 ( ble de l'électron, caractérisé par le nombre quantique principal  
 (  $n$ , Sommerfeld envisage toutes les orbites possibles circulaires ou  
 ( elliptiques. La condition de quantification introduite par Bohr  
 ( conduit à caractériser l'ellipsité de ces orbites de niveau  $n$  par  
 ( un nombre quantique secondaire  $l$ .  
 ( Plusieurs orbites sont possibles pour un niveau d'énergie  $n$  et un  
 ( nombre quantique  $l$  correspondant aux différentes orientations du  
 ( plan de l'orbite par rapport à une direction privilégiée. Ces  
 ( orientations sont caractérisées par un nombre quantiques( $m$ )nombre  
 ( quantique magnétique. Enfin Pauli est amené à envisager pour  
 ( chaque orbite ( $n, l, m$ ) 2 états possibles pour l'électron caracté-  
 ( risés par le 4ème nombre quantique  $s$  : le spin.  $s = \pm \frac{1}{2}$ .

( La représentation de ces 2 états possibles donnée dans le cadre de  
 ( la mécanique classique est celle de l'électron tournant sur  
 ( lui-même dans un sens ou dans l'autre.

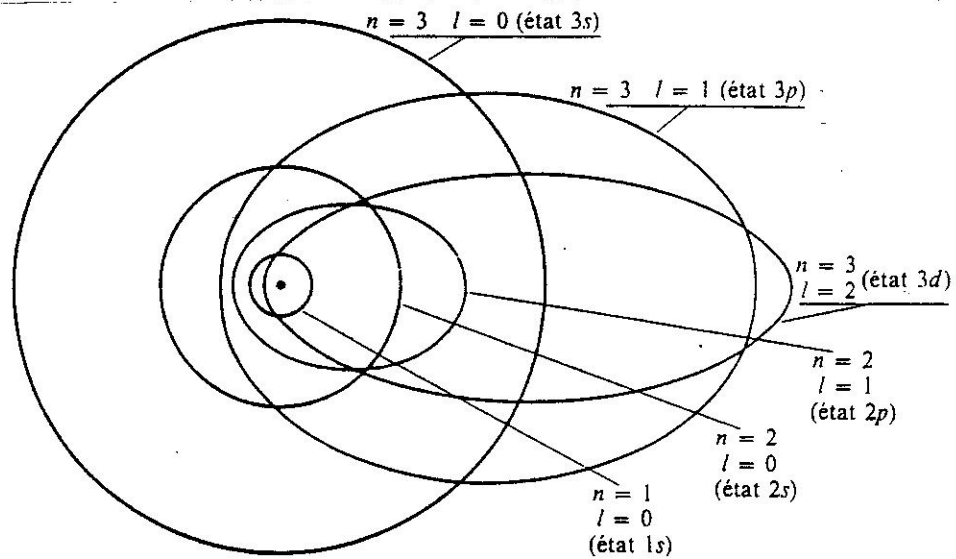
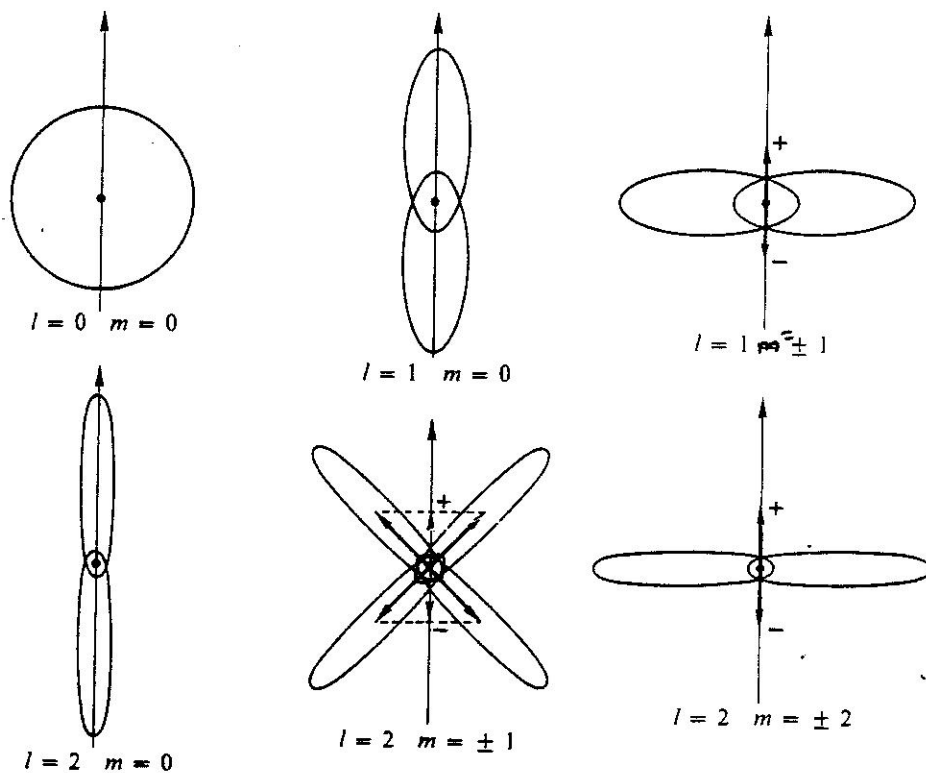


Figure 7.13.

Les orbitales permises, circulaires ou elliptiques, de l'électron dans l'atome d'hydrogène.



Les orientations possibles des différentes orbitales permises des électrons d'un atome par rapport à un axe, pour une même valeur du nombre quantique principal  $n$ .

7°) Les 4 nombres quantiques ne sont pas indépendants. Rappeler leur valeurs possibles.

### III - GENERALISATION A UN ATOME QUELCONQUE : LE MODELE QUANTIQUE

( Le modèle quantique de l'atome quelconque reprend la notion de  
( niveaux d'énergie et des nombres quantiques caractérisant chaque  
( électron de l'atome. Il permet d'établir une configuration élec-  
( tronique de l'atome en ne connaissant pas son numéro atomique. Il  
( ne s'agit que d'un schéma, mais il se révèle très efficace pour  
( interpréter ou prévoir les comportements chimiques. Pour un atome  
( donné, il s'agit donc de répartir  $Z$  électrons entre un certains  
( nombre de niveaux d'énergie (règle de Klechkowski).

#### Questions :

- \* 8°) Dans l'organisation générale du nuage électronique en niveaux d'énergie dans le modèle quantique, on introduit la notion de - couches électroniques - sous couches électroniques - cases quantiques. Définir ces termes.
- 9°) Une couche de nombre  $n$  comporte  $n(n+1)$  sous-couches  
Une sous-couche de nombre  $l$  comporte  $2(2l+1)$  cases quantiques.
- 10°) Qu'est-ce que le principe de Pauli ?
- 11°) Le nombre d'électrons contenus dans un niveau  $n$  est  $2n^2$ .
- 12°) Énoncer la règle de Hund.



#### IV - LE MODELE ONDULATOIRE DE L'ATOME (A partir de 1924)

13) Voici différentes expériences que vous connaissez, classez les selon qu'elles sont en faveur de :

- a) la nature ondulatoire de la lumière
- b) la nature corpusculaire de la lumière (photon)
- c) la nature ondulatoire de la matière
- d) la nature corpusculaire de la matière.

- effet photoélectrique<sub>1</sub> - effet Compton<sub>2</sub> - diffraction de la lumière<sub>3</sub> - expérience de Rutherford<sub>4</sub> - tube de Crookes - les interférences lumineuses<sub>5</sub> - l'oscillographe cathodique<sub>6</sub> - le microscope électronique - la radiographie RX - la diffraction des électrons par les cristaux<sub>7</sub>

14) On rappelle que la relation de L. de Broglie (1924)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

indique la longueur d'onde de l'onde associée à une particule de masse  $m$  et de vitesse  $v$ .

Calculer cette longueur d'onde :

- pour un grain de poussière de diamètre  $1 \mu\text{m}$  et de masse  $m = 10^{-15} \text{ kg}$  et animé d'une vitesse  $v = 2 \text{ mm/s}$
- pour un faisceau d'électrons accélérés par une différence de potentiel de  $1000 \text{ V}$  ( $m_e = 0,9 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$ )
- pour une automobile de masse  $800 \text{ kg}$  et roulant à la vitesse de  $100 \text{ km/h}$ .

15) Le principe d'incertitude d'Heisenberg (1927)

( L'une des conséquences de la dualité onde corpuscule est le principe d'incertitude formulé par Heisenberg : il est impossible de  
( déterminer simultanément la position et la quantité de mouvement  
( d'un corpuscule avec autant de précision qu'on le désire :

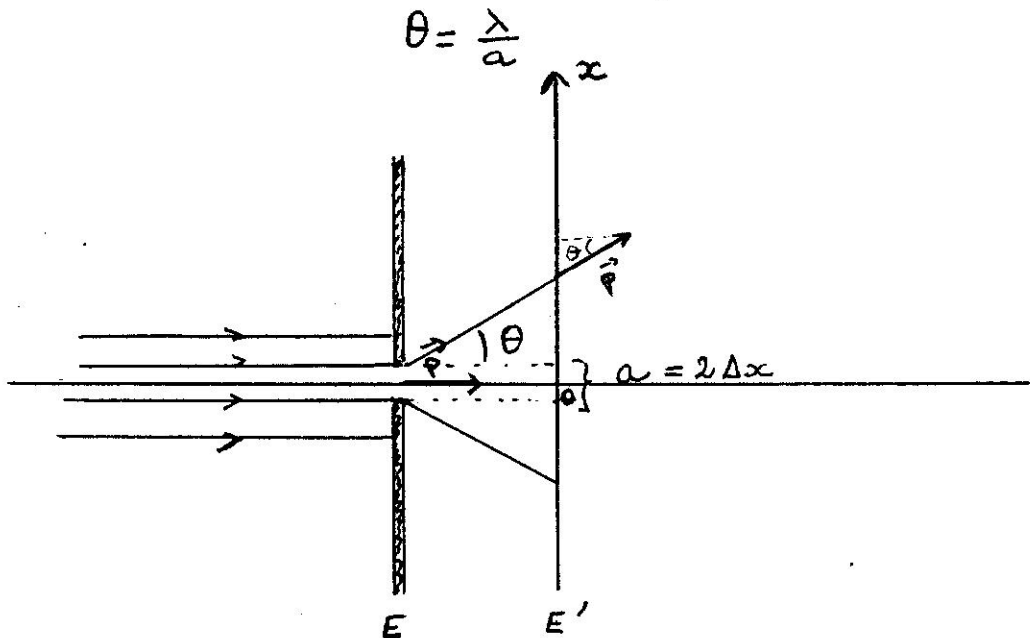
$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h$$

(  $\Delta p_x$  incertitude sur la composante de la quantité de mouvement  
( selon l'axe  $x$  d'une particule et  $\Delta x$  incertitude sur la coordonnée selon  $x$  de cette particule.  $h$  = constante de Planck.

$$= 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.}$$

( Rappelons l'expérience classique de diffraction de la lumière par  
 ( une fente car elle nous permet de comprendre comment le principe  
 ( d'incertitude d'Heisenberg est lié à la nature ondulatoire de la  
 ( matière :

( Supposons que l'on veuille déterminer la position  $x$  d'un rayon  
 ( lumineux dans un faisceau lumineux. On peut faire tomber normale-  
 ( ment ce faisceau sur un écran opaque percé d'une fente lumineuse  
 ( de largeur  $a$ . Ainsi lorsque le rayon traversera cette fente (on le  
 ( repère sur un écran  $E'$  // au 1er écran  $E$ ) l'abscisse  $x$  du rayon  
 ( sera celle de la fente. Mais toute fente ayant une largeur  $a$ , on  
 ( commet ainsi une erreur de position . Si nous diminuons  $a$   
 ( pour avoir une position plus précise, le phénomène de diffraction  
 ( alors apparaît : la lumière ne se propage plus en ligne droite et  
 ( la lumière est diffractée suivant un angle :



- a) Quelle est la quantité de mouvement selon l'axe  $Ox$  avant la fente, après la fente ?  
 En déduire  $\Delta p_x$   
 (On supposera  $\theta$  petit).

b) Quelle est la quantité de mouvement des photons de longueur d'onde  $\lambda$  ?

c) En déduire la valeur de  $\Delta x \cdot \Delta p_x$ .

Conclusion sachant que de la même façon la diffraction électronique permettrait d'établir un résultat analogue pour la matière.

16°) Reprendre les 3 exemples de l'exercice 14 et calculer les incertitudes sur les positions des différentes particules envisagées sachant que :

- pour le grain de poussière  $\Delta v = 0,1 \text{ mm}$ .
- pour les électrons la différence de potentiel est connue à 1 V près
- pour l'automobile  $\Delta v_x = 1 \text{ kmh}^{-1}$ .

Conclusion ?

17°) On ne peut appliquer la mécanique classique à l'infiniment *petit* ..... le principe de Heisenberg faisant que l'on ne peut connaître ..... et avec une précision aussi .... que l'on veut, ..... et ..... d'une particule.

18°) Toute particule est décrite par une fonction d'onde  $\Psi(x,y,z,t)$  où  $x,y,z$  sont les 3 coordonnées de la particule à l'instant  $t$ .  
( Ainsi dans l'atome d'hydrogène, le plus simple des édifices atomiques réels, l'électron dans le champ électrique du noyau aura son état décrit à tout instant par une fonction d'onde  $\Psi(x,y,z,t)$ , le noyau étant pris à l'origine du repère et étant considéré comme fixe.

( En général, on ne s'intéresse qu'aux états stationnaires de l'électron, indépendant du temps, d'énergie constante  $E$   
( On démontre que les fonctions d'ondes correspondantes décrivant ces états stationnaires sont solutions de l'équation de Schrödinger.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x,y,z) - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi(x,y,z) = E \Psi(x,y,z)$$

( où la fonction d'onde ne dépend plus du temps.

QUESTION : On exprime souvent les solutions de l'équation de Shrödinger en fonction des coordonnées sphériques. Quel est l'avantage dans ce cas, d'un tel système de coordonnées par rapport à un système de coordonnées cartésiennes ?

19°) La fonction d'onde  $\Psi_{(x,y,z)}$  décrivant l'état stationnaire d'un électron dans un atome est une fonction mathématiques qui peut être positive ou négative, ou complexe. Seule la quantité  $|\Psi|^2$  a une signification physique. Rappeler la signification physique de :

a)  $|\Psi|^2_{(x,y,z)}$

b)  $\int_{\text{volume donné } V} |\Psi|^2 dv$

c)  $e \int_{\text{volume donné } V} |\Psi|^2 dv$

d) que vaut l'intégrale :  $\int_{\text{tout l'espace}} |\Psi|^2 dv$  pour un électron dans un atome.

20°) Dans un système de coordonnées sphériques centrées sur le noyau, on peut exprimer les différentes fonctions d'ondes solutions sous la forme :

$$\Psi_{n,\ell,m} = R_{n,\ell}(r) \times \Theta_{\ell,m}(\theta) \times \Phi_m(\varphi)$$

a) Comment appelle-t-on  $R_{n,\ell}(r)$  ?

Comment appelle-t-on le produit  $\Theta_{\ell,m}(\theta) \times \Phi_m(\varphi)$  ?

b) Comment s'écrit  $\int |\Psi|^2 dv$  en coordonnées sphériques ?

Comment s'écrit  $\int |\Psi|^2 dv$  en coordonnées sphériques ?

21°) Nous allons nous intéresser plus particulièrement à deux états possibles de l'électron de l'atome d'hydrogène : l'état 1s pour lequel  $n=1, \ell=0, m=0$  et l'état 2pz pour lequel  $n=2, \ell=1, m=+1$ . Les fonctions d'ondes ont été données en cours et sont rappelées dans le tableau I ci-joint. On donne également dans les tableaux suivants II et III les valeurs de  $r^2 R^2_{\ell m}(v)$  pour ces états et les valeurs de  $\frac{d}{dv} (r^2 R^2_{\ell m}(v))$  pour différentes valeurs de  $r$  et 0 (est indépendante de  $v$ ). Toutes les valeurs ont été calculées en prenant comme unité de longueur l'unité atomique  $a$ , ce qui revient à prendre dans les expressions du tableau I,  $a$  égal à 1.

a) Compléter les valeurs manquantes du tableau II

b) Représenter  $r^2 R^2_{10}(v)$  et  $r^2 R^2_{210}(v)$  en fonction de  $r$  et rappeler la signification de ces courbes.

$$\psi_{nlm} = R(r) \times \Theta(\theta) \times \Phi(\varphi)$$

Nombres quantiques			Désignation de la fonction d'onde	Partie radiale	Partie angulaire
n	l	m	$\psi_{n,l,m}$	$R(r)$	$\Phi(\varphi) \Theta(\theta)$
1	0	0	1s	$2 \left(\frac{Z}{a}\right)^3 e^{-Zr/a}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	0	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(2 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/2a}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	1	(-1)	2p <sub>x</sub>	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \varphi$
2	1	0	2p <sub>z</sub>	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
2	1	(1)	2p <sub>y</sub>	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \frac{Zr}{a} e^{-Zr/2a}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \varphi$
3	0	0	3s	$\frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(27 - 18 \frac{Zr}{a} + 2 \left(\frac{Zr}{a}\right)^2\right) e^{-Zr/3a}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
3	1	(-1)	3p <sub>x</sub>	$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/3a}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \varphi$
3	1	0	3p <sub>z</sub>	$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/3a}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
3	1	(1)	3p <sub>y</sub>	$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/3a}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \varphi$
3	2	(-2)	3d <sub>xy</sub>	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$
3	2	(-1)	3d <sub>yz</sub>	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a}$	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$
3	2	0	3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a}$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	(1)	3d <sub>xz</sub>	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a}$	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$
3	2	(2)	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$

$a = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,529 \text{ \AA}$

Tableau I

ORBITALES de L'Atome d'Hydrogene et des Hydrogenoides

Fonctions d'onde  $\psi_{nlm}$

(Z nombre de charges nucleaires egal a 1 pour L'Hydrogene)

TABLEAU II - ( $r^*$  en u.a : 1 u.a = 0,529 Å)

ETAT 100			
$r^*$	$\Psi_{100}$	$\Psi_{100}^2$	$r^2 R_{10}^2(r)$
0,000	0,564	0,318	0,000
0,050	0,537	0,288	0,009
0,150	0,48560	0,236	0,07
0,250	0,439	0,193	0,152
0,500	0,342	0,117	0,368
0,700	0,280	0,078	0,483
0,900	0,229	0,053	0,536
1,000	-	-	-
1,200	0,170	0,029	0,522
1,400	0,139	0,019	0,477
1,750	0,098	0,010	0,370
2,000	0,076	0,005	0,293
3,000	0,028	0,001	0,089
4,000	0,010	0,000	0,021
5,000	0,004	0,000	0,004

ETAT 210	
$r^*$	$r^2 R_{21}^2(r)$
0,00	0,000
0,50	0,002
1,00	0,012
1,60	0,055
2,00	0,090
2,60	0,141
3,00	-
3,50	0,189
4,00	0,195
4,50	0,190
5,00	0,175
6,00	0,134
7,00	0,091
8,00	0,057
9,00	0,034
10,00	0,019
12,00	0,005

TABLEAU III - ( $r^*$  en u.a ;  $\theta$  en degré)

Valeurs de  $\Psi_{210}^2 \times 100$

$r^*$ \ $\theta^*$	0	10	20	30	40	45	50	60	70	80	90
0,000	0,00										0,00
1,000	0,365	0,335	0,323	0,274	0,214	0,183	0,151	0,070	0,042	0,011	0,00
2,000	0,538	0,522	0,475	0,404	0,316	0,269	0,222	0,10	0,063	0,016	0,00
3,000	0,446	0,432	0,393	0,335	0,261	0,222	0,184	0,111	0,052	0,013	0,00
4,000	0,288	0,283	0,257	0,218	0,171	0,145	0,120	0,073	0,034	0,009	0,00
5,000	0,167	0,162	0,148	0,125	0,098	0,084	0,070	0,042	0,019	0,005	0,00



c) A partir du tableau III pour  $r = 3$  u.a représenter la densité de probabilité de présence angulaire de l'électron pour variant de  $0$  à  $\frac{\pi}{2}$ .

Rappeler la définition de la notion d'orbitale.

Déduire la forme de l'orbitale  $2p_z$ .

( La résolution de l'équation de Shrödinger pour l'atome d'hydrogène ou pour les hydrogénéoïdes permet d'obtenir les fonctions d'ondes possibles décrivant les différents états possibles de l'électron du système et donc de connaître les orbitales atomiques possibles.

( Mais lorsque nous voulons résoudre le problème de l'atome quelconque à plusieurs électrons, l'équation de Shrödinger du système devient insoluble rigoureusement en raison des termes d'interaction interélectronique. Il faut donc faire les approximations suivantes :

( . le noyau est supposé immobile (approximation de Born-Oppenheimer).

( . on néglige les interactions interélectriques ; il est alors possible d'écrire  $Z$  équations monoélectroniques indépendantes dont les solutions sont semblables à celles obtenues dans le cas d'un atome à un électron mais on affecte, en ce cas, le noyau d'un numéro atomique  $Z$  efficace ( $Z_{eff}$ ) obtenu en tenant compte de l'écran électrostatique dû aux  $(Z-1)$  électrons sur la charge  $Ze$  du noyau.

$$Z_{eff} = Z - \sum_j \sigma_j$$

(  $\sigma_j$  : coefficient d'écran de l'électron  $j$  sur l'électron étudié. Les  $\sigma_j$  sont calculables par les règles de Slater (voir cours).

( . Le système polyélectronique est alors décrit par des fonctions d'ondes semblables à celles de l'hydrogène. Elles sont caractérisées par les nombres quantiques  $n, l, m$ . Il leur correspond des niveaux d'énergie électroniques qui sont peuplés par les électrons de l'atome considéré selon les règles de remplissage du modèle quantique (règle de Klechkowski, règle de Hund, règle de Pauli).

( Si l'on s'intéresse à l'évolution des niveaux électroniques en  
( fonction du numéro atomique, on peut distinguer pour chaque  
( élément deux zones d'énergie.

( . Celle des électrons internes (de coeur) fortement liées au noyau

( . Celle des électrons sur des niveaux d'énergie compris entre 0 et  
( - 30 eV. Ces électrons (plus externes) sont faiblement liés au  
( noyau. Ils seront perturbés par la présence des électrons d'au-  
( tres atomes : ce sont les électrons de valence qui vont partici-  
( per à la formation des liaisons chimiques.

( Enfin que ce soient les théories quantique ou ondulatoire de  
( l'atome, elles permettent de retrouver la classification périodi-  
( que proposée antérieurement par Mendeleiev.

22°) Donner la structure électronique de

O ( $Z = 8$ ) ; Mg ( $Z = 12$ ) ; P ( $Z = 15$ ) ; Cl ( $Z = 17$ )

\* 23°) Donner la structure électronique de F ( $Z = 9$ ) de l'ion  $F^-$ , de  
Na ( $Z = 11$ ) et de l'ion  $Na^+$ .

Que peut-on dire des structures électroniques de  $F^-$  et de l'ion  
 $Na^+$  ?

24°) Ecrire la structure électronique des éléments de la colonne V b  
Azote ( $Z = 7$ ) ; Phosphore ( $Z = 15$ ) ; Arsenic ( $Z = 33$ ) ;  
Antimoine ( $Z = 51$ ) ; Bismuth ( $Z = 83$ ) ;  
Commentez ?

25°) Donner la structure électronique des éléments de la 4ème période,  
K ( $Z = 19$ ) à Kr ( $Z = 36$ ).

26°) Un élément a moins de 13 électrons dont un est célibataire. Quel  
est cet élément sachant qu'il appartient à la famille du bore  
( $Z = 5$ ) et à la période du sodium ( $Z = 11$ ) ?

\* 27°) En vous reportant aux structures électroniques des éléments et en prenant comme exemple le lithium et le béryllium, prévoyez l'ordre des énergies d'ionisation croissante de tous les électrons de ces deux éléments.

Classez les en ordre croissant en utilisant le symbole de chaque électron ( $2s^1Be$ ,  $1s^2Li$ ,  $2s^1$ , etc...).

28°) Les lanthanides correspondent au remplissage progressif de la sous couche 4f ; ils ont pour structure externe  $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$

a) Justifier que ces éléments forment des composés stables contenant le cation + 3.

b) Le Cerium ( $4f^1$ ) forme un composé stable contenant le cation + 4 ; justifier.

L'Europium ( $4f^6$ ) forme un composé stable contenant le cation + 2 ; justifier.

c) On fait passer des sels de lanthanides (terres rares) (cation +3) sur une résine échangeuse d'ions pour les chromatographier.

La résine utilisée retient plus fortement les ions les plus petits et les plus chargés. Dans quel ordre, en fonction de Z, ces cations vont-ils sortir de la colonne ?

Expliquer pourquoi ?

29°) Dans la série des halogènes :

- La polarisabilité augmente quand Z .....
- quand Z augmente, le pouvoir oxydant .....
- quand Z diminue, l'électronégativité .....

30°) Les métaux de la 1ère colonne de la classification périodique ont une configuration externe qui leur confère une valence de .....

Ils ont donc une énergie d'ionisation ....., et un rayon atomique ..... Leur faible valeur d'électronégativité explique leur caractère .....

réducteur.  
Les oxydes ou les chlorures de ces métaux sont des cristaux .....

## CORRECTIONS DES EXERCICES

- \* 1°) E.D.
- 2°)  $E = E_2 - E_1 = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$   
 $R_H = \text{cste de Rydberg} = 2,1 \times 10^{-18} \text{ J.}$
- \* 3°) E.D.
- 4°) 12,75 eV  
0,85 eV  
 $\lambda = 1875 \text{ nm}$   
IR.
- 5°) 3,07 eV  
 $2,48 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$
- 6°) 4,89 eV
- 7°)  $n$  entier  $\geq 1$   
 $0 \leq l \leq n-1$  ( $l$  entier)  
 $-1 \leq m \leq +1$  ( $m$  entier)  
 $s = \pm \frac{1}{2}$
- \* 8°) E.D.
- 9°)  $n$  sous-couches ;  $(2l + 1)$  cases quantiques
- 10°) dans un atome deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques  $\Rightarrow$  2 électrons maximum par case quantique de spins opposés  $+\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{2}$
- 11°)  $2^n$
- 12°) Règle de Hund = les cases quantiques d'une même sous couche correspondent dans un atome isolé au même niveau d'énergie. Les électrons se placent d'abord à raison de un par case avant de s'apparier.
- 13°) E.D.
- 14°) E.D.

15°) E.D.

16°) Grain de poussière  $\Delta x = 10^{-8} \text{m}$   
(incertitude négligeable devant les dimensions du grain de poussière).

$$\text{Electron : } \frac{p^2}{2m} = eV \Rightarrow \frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta V}{V}$$

$$\Delta p = 1,2 \cdot 10^{-26} \text{ kg.m.s}^{-1}$$

$$\Delta x = \frac{h}{\Delta p} = 8,3 \cdot 10^{-9} \text{m}$$

incertitude énorme devant les dimensions atomiques

Automobile :  $\Delta p = 222,2 \text{ kg ms}^{-1}$

$$\Delta x = \frac{h}{\Delta p} = 4 \cdot 10^{-37} \text{ m !}$$

17°) petit ; simultanément ; grande ; position ; vitesse.

18°) La fonction d'onde  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  (exprimée en coordonnées sphériques) peut alors se mettre sous la forme d'un produit de 2 fonctions  $R(r)$  et  $Y(\theta, \varphi)$  respectivement appelées fonction radiale et fonction angulaire.

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \times Y(\theta, \varphi)$$

La séparation des variables simplifie les calculs ultérieurs.

- 19°) a) densité de probabilité de présence ponctuelle de l'électron.  
b) probabilité de présence de l'électron dans le volume  $V$   
c) charge électronique contenue dans le volume  $V$   
d) 1 : car la probabilité de trouver la particule (électron) dans tout l'espace vaut 1.

20°) a)  $R_{n,l}(r)$  = fonction d'onde radiale

$\Theta_{l,m}(\theta) \times \Phi_m(\varphi)$  = fonction d'onde angulaire.

$$\text{b) } |\Psi|^2 dV = |R|^2 \times |\Theta|^2 \times |\Phi|^2 \times r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

$$\begin{aligned} \text{c) } \int_V |\Psi|^2 dV &= \iiint_V |R|^2 \times |\Theta|^2 \times |\Phi|^2 \times r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \\ &= \int |R(r)|^2 dr \times \int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin \theta \, d\theta \times \int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi \end{aligned}$$

- 21°) E.D.
- 22°) O .  $1s^2 2s^2 2p^4$   
Mg .  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$   
P .  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$   
Cl .  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
- \* 23°) E.D.
- 24°) Cf fiche N 15 du polycopié  
Ils ont tous même structure externe  $ns^2 np^3$   
 $\Rightarrow$  même groupe chimique  $\Rightarrow$  propriétés chimiques et physiques semblables.  
 $ns^2 \rightarrow$  1 doublet libre  
 $np^3 \rightarrow$  peuvent donner 3 liaisons covalentes (voir chapitre liaison)
- \* 25°) E.D.
- 26°) famille du bore  $ns^2 np^1$   
période du sodium  $n = 3$   
soit  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$  Al  $Z = 13$
- \* 27°) E.D.
- \* 28°) E.D.
- 29°) - Z augmente  
- le pouvoir oxydant diminue  
- l'électronégativité augmente
- 30°) 1 - faible - grand - fortement - ionique.

**INSTITUT DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES ET BIOLOGIQUES**

**LYON**

**ENSEIGNEMENTS DIRIGES**

**DE**

**CHIMIE PHYSIQUE**

**ANNEE 1991-92**

**CHAPITRE 4**

**LES LIAISONS CHIMIQUES**

# LES LIAISONS CHIMIQUES

## OBJECTIFS

### DEVENIR CAPABLE DE:

- Imaginer et représenter la structure électronique de "LEWIS" d'un composé covalent connaissant sa formule moléculaire.
- Dénombrer les électrons  $\sigma$  et  $\pi$ , les électrons non liants, les cases vides.
- Prévoir la polarisation des liaisons.
- Déterminer la géométrie d'une molécule simple comportant un seul atome central par la méthode VSEPR.
- Expliquer le principe de la méthode LCAO.
- Définir et décrire les divers modes de recouvrement des OA s et p.
- Construire le diagramme moléculaire d'une molécule diatomique.
- Calculer un ordre de liaison.
- Construire la structure électronique de molécules polyatomiques simples comportant des liaisons simples et/ou multiples et des éléments dans leurs divers états d'hybridation dans le cadre de la théorie de valence.
- Prévoir les caractères géométriques de molécules liés à leur structure électronique



---

## LA LIAISON CHIMIQUE

---

Livres conseillés - Chimie Générale R. DIDIER et J.B. BAILLÈRE  
(Technique et Documentation)  
- Cours de Chimie Physique P. ARNAUD Dunod

### I - LE MODELE DE LEWIS (1916) :

- ( Mots-clés de ce modèle :
- ( - couche de valence
- ( - mise en commun d'un ou plusieurs doublets d'électrons par
- ( les 2 atomes de liaison
- ( - liaison de covalence simple
- ( - liaison de covalence dative (coordination)
- ( - liaisons multiples
- ( - mésomérie - résonance

Exercice 1 : Ecrire les formules de LEWIS des ions ou molécules suivantes :

\*  $\text{H}_2\text{S}$  ; \* $\text{SO}_2$  ;  $\text{SO}_4^{2-}$   
 $\text{Cl}^-$  ;  $\text{ClO}^-$  ;  $\text{ClO}_2^-$  ;  $\text{ClO}_3^-$  ;  $\text{ClO}_4^-$   
 $\text{CH}_4$  ;  $\text{CO}$  ;  $\text{CN}$   
\* $\text{PCl}_5$  ;  
\* $\text{O}_2$  ;  $\text{N}_2$

\* Exercice 2 : A partir de ces exemples commentez les insuffisances de la Théorie de LEWIS.

II - PREVISION DE LA GEOMETRIE DES MOLECULES ET IONS PAR LA METHODE VSEPR (Gillespie 1957) :

\* Exercice 3 :

Complétez le tableau suivant des oxo-anions du chlore aux différents degrés d'oxydation (D.O.) et prévoyez la forme des molécules en théorie V.S.E.P.R. en indiquant de façon différente les doublets liants et non liants.

	D.O.	FORMULE	TYPE DE MOLECULE V.S.E.P.R.	GEOMETRIE DE LA MOLECULE
$x - 2(1) = -1$	1	$\text{ClO}^-$ hypochlorite	$\text{AX}_1\text{E}_3$	linéaire
$x - 2(2) = -1$	3	$\text{ClO}_2^-$ chlorite	$\text{AX}_2\text{E}_2$	V tétraédrique
$x - 2(3) = -1$	5	$\text{ClO}_3^-$ chlorate	$\text{AX}_3\text{E}$	pyramide trig
$x - 2(4) = -1$	7	$\text{ClO}_4^-$ perchlorate	$\text{AX}_4$	tétraèdre

\* Exercice 4 :

A l'aide de la nomenclature  $\text{AX}_m\text{E}_n$  utilisée dans la théorie V.S.E.P.R. (A : atome central ;  $\text{X}_m$  : m atomes ou ions X liés à A ;  $\text{E}_n$  : n doublets libres E), proposer une structure spatiale pour les molécules ou ion cités ci-dessous :

nb e	FORMULE	TYPE DE MOLECULE V.S.E.P.R.	GEOMETRIE DE LA MOLECULE
2	$\text{H}_2\text{S}$ $\text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{S}}}-\text{H}$	$\text{AX}_2\text{E}_2$	V tétraédrique
3	$\text{SO}_2$ $\text{O}=\text{S}=\text{O}$	$\text{AX}_2\text{E}$	V trig
4	$\text{ICl}_4^-$ $\text{I}^-$ $\begin{array}{ c } \hline \text{Cl} \\ \hline \text{Cl} \\ \hline \text{Cl} \\ \hline \text{Cl} \\ \hline \end{array}$	$\text{AX}_4\text{E}_2$	octaèdre plan carré
4	$\text{CH}_4$ $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{AX}_4$	tétraèdre

### III - LA LIAISON DANS LE MODELE ONDULATOIRE :

( Pour traiter le problème de la liaison des atomes dans une molé-  
( cule, de façon globale (formule, forme, énergie, distance des  
( atomes, répartition des charges) on est conduit à résoudre une  
( équation de Shrödinger pour ce système constitué des différents  
( noyaux et de tous les électrons apportés par les différents  
( atomes. Le système est alors décrit par des fonctions d'onde  
( (fonction des coordonnées des différentes particules, ces fonc-  
( tions d'onde sont solutions de l'équation de Shrödinger ; elles  
( permettent de définir les orbitales moléculaires possibles occu-  
( pées par les électrons du système. Ce problème est insoluble  
( rigoureusement dès que l'on considère une molécule ou un ion  
( possédant plus de 3 particules ( $H_2^+$ ) et l'on doit envisager  
( des métho des d'approximation pour accéder à ces orbitales  
( moléculaires. Différentes méthodes d'approximation sont  
( envisageables. La plus "simple" est la méthode LCAO (linear  
( combination of atomic orbitals).

#### ( 1) Généralités sur la méthode des O.M. par LCAO :

- ( . la liaison chimique est une conséquence directe du recouvrement  
( des O.A des atomes de la molécule.
- ( . en conséquence, les fonctions d'ondes décrivant la molécule (et  
( donc les O.M. et leur niveau d'énergie) sont formées en combi-  
( nant les O.A. des différents atomes de la molécule dont on  
( connaît l'expression analytique.
- ( . Les O.M., ainsi calculées, sont remplies avec les électrons de  
( tous les atomes constituant la molécule selon les règles habi-  
( tuelles de stabilité (énergie croissante) de Hund et d'exclusion  
( de Pauli.
- ( . Les calculs montrent que les O.A. des différents atomes consti-  
( tuant une orbitale moléculaire doivent être de symétries compa-  
( tibles et d'énergies voisines. En conséquence, on ne considère  
( que les O.A. de valence des différents atomes.

( . Le paramètre important qui commande l'énergie des O.M. est l'intégrale de recouvrement  $S = \sum \int \psi_i \psi_j$  (où  $\psi_i$  et  $\psi_j$  sont une fonction d'onde décrivant une O.A d'un atome i et d'un atome j).

( . Deux types d'O.M. peuvent être obtenues à partir de chaque groupe d'O.A. combinées

( - une O.M. liante ( $S > 0$ )

( - une O.M. antiliante ( $S < 0$ ) moins stable que la précédente.

( . Deux types de recouvrement sont possibles compte tenu des règles de symétrie :

( - un recouvrement axial des O.A. donnant lieu à ce que l'on appelle une O.M.  $\sigma$ .

( - un recouvrement latéral des O.A. donnant lieu à une O.M.  $\pi$ .

( . Enfin, cette méthode O.M., L.C.A.O. ainsi décrite conduit à des orbitales moléculaires polycentriques délocalisées sur toute la molécule.

( Les molécules diatomiques ( $O_2$  ;  $N_2$  ;  $CO$  ...) sont ainsi décrites sans grande difficulté et l'on peut bâtir un diagramme énergétique de la molécule.

( En revanche dès que la molécule est polyatomique (nombre d'atomes  $> 2$ ) les calculs sont complexes et nécessitent des ordinateurs puissants. On peut cependant construire un diagramme d'énergie qualitatif à partir des principes énoncés ci-dessous lorsque les molécules sont encore simples (atome central lié aux autres atomes) ex :  $BeH_2$  ;  $H_2O$  ;  $CH_4$  ;  $CO_2$ .

( 3°) Une simplification supplémentaire : la théorie de liaison de valence :

( Pour les molécules polyatomiques une simplification est souvent introduite : la molécule aussi complexe soit-elle est considérée comme une suite de liaisons indépendantes résultant chacune du recouvrement de 2 O.A. dans deux atomes directement liés (selon une formule de Lewis) comme dans une molécule diatomique.

( . La molécule est ainsi découpée en une succession d'O.M. localisées entre deux atomes directement liés.

( On retrouve ainsi la notion de liaison dirigée introduite dans le modèle de Lewis et VSEPR.

( 4°) L'hybridation des O.A. :

( Le modèle des O.M. localisées (liaison de valence) ou des O.M. délocalisées ne rendent pas compte directement de la géométrie des molécules. Pour remédier à cette insuffisance, on est amené à bâtir des fonctions d'ondes à partir d'orbitales hybrides atomiques pour les atomes centraux (on dit aussi connectés) de la molécule.

( Différents types d'hybridation sont possibles selon le type de molécule et le nombre de doublets liants et non liants sur chaque atome connecté. Il existe ainsi une correspondance entre les types de molécules et la méthode VSEPR et l'hybridation à envisager pour l'atome central.

( Les O.A. hybridées ont des propriétés à retenir :

- ( - elles sont dégénérées (même énergie)
- ( - il leur correspond des distributions spatiales d'électrons bien déterminées orientant les liaisons lors de leur recouvrement axial avec les O.A. des autres atomes liés.

( Enfin, tout ce qui a été dit sur la méthode générale des OM-LCAO peut être repris avec les OA hybrides de l'atome central de la molécule. En particulier on peut construire un diagramme énergétique qualitatif dans le cadre de la théorie des OM localisées (liaison à valence). L'exercice ci-après en sera une illustration. On remarque que l'on obtient des diagrammes légèrement différents. Quel est celui qui est le plus réaliste ? Seule une confrontation entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux dont on dispose peuvent permettre de trancher.

( 5°) La délocalisation des O.M.  $\pi$  :

(  
(  
( Dans le cas de certaines molécules polyatomiques ( $n > 2$ ) la  
( géométrie conduit à observer des O.A. p pures de plusieurs  
( atomes, orientées parallèlement, et donc présentant un recouvre-  
( ment latéral important (systèmes conjugués). Adopter la descrip-  
( tion de la liaison de valence (O.M. localisée entre 2 atomes  
( directement liés) pour ces telles molécules est irréaliste. Un  
( modèle intermédiaire entre la théorie générale des O.M. déloca-  
( lisées (complexe) et la théorie de la liaison de valence est  
( alors envisagée. On conserve la description de liaison de valen-  
( ce uniquement pour les liaisons  $\sigma$  (recouvrement axial des O.A.  
( hybrides) assurant la forme géométrique du squelette de la molé-  
( cule mais on considère des O.M.  $\pi$  délocalisées sur toute la  
( molécule (les fonctions d'onde correspondantes sont des combi-  
( naisons linéaires des fonctions d'onde p de tous les atomes).  
( Cette description est particulièrement utile en chimie organique  
( (voir le cours) exemples : butadiène, benzène.  
( Elle permet d'expliquer de façon plus satisfaisante le phénomène  
( de résonance introduit dans la théorie de Lewis.  
(

\* Exercice 5 :

- Construire les diagrammes d'énergie des O.M. pour le difluor, le dioxygène et le diazote.
- En déduire l'ordre de liaison et les types de liaison pour chaque molécule.

\* Exercice 6 :

Construire le diagramme d'énergie des O.M. d'une molécule AB. On supposera B plus électro-négatif que A.  
A et B ont tous deux pour O.A. de valence des orbitales s et p.  
Les niveaux s et p étant voisins, les interactions sont possibles.  
Application aux molécules CO et NO. Donnez les symboles orbitaux.  
Interprétez les données expérimentales sur ces deux molécules en les attribuant.

$$\Delta H^\circ = 1069,2 \text{ KJ mole}^{-1}, \text{ Longueurs liaisons } 1,12 \text{ \AA}$$

$$\Delta H^\circ = 677,2 \text{ KJ mole}^{-1}, \text{ Longueurs liaisons } 1,15 \text{ \AA}$$

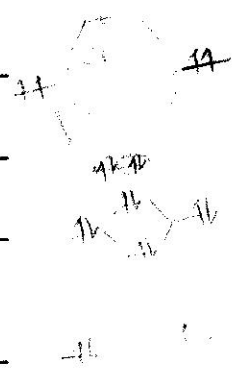
Exercice 7 :

- Le recouvrement axial d'une orbitale atomique s et d'une orbitale atomique p conduit à des liaisons :  $\dots \sigma \text{ et } \sigma^* \dots$

Exercice 8 :

Pour les molécules diatomiques homonucléaires suivantes, compléter le tableau :

	C <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub>
Z pour l'atome	6	5	3
Ordre de liaison	2	1	1
Longueur de liaison (2,67 Å ; 1,59 Å ; 1,31 Å)	1,31	2,07	1,75
Energie de liaison (25 : 69 : 150 Kcal.mol <sup>-1</sup> )	150	85	25
Type de liaison	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$
Propriétés magnétiques	diam	param	diam



\* Exercice 9 :

On considère la molécule BeH<sub>2</sub>

- 1) Ecrire la structure de Lewis
- 2) Donner la forme de la molécule par la méthode VSEPR
- 3) Dans le cadre de la théorie des O.M. délocalisées construire le diagramme énergétique sans envisager l'hybridation de l'atome central.
- 4) Reprendre la question précédente dans le cadre de la théorie de la liaison de valence en envisageant une hybridation de l'atome Be.

Retrouver la forme de la molécule et donner le diagramme énergétique des O.M.

\* Exercice 10 :

- a) La molécule de  $\text{SO}_2$  offre un cas de mésomérie bien connu. Rappelez le (Voir exercice 1).
- b) Montrer comment la théorie des O.M. délocalisées  $\Pi$  permet de décrire ce phénomène.

V - LA LIAISON IONIQUE :

- ( La liaison ionique peut-être considérée comme la limite d'une  
( liaison de covalence polarisée, établie entre deux atomes dont  
( la différence d'électronégativité est supérieure ou égale à 2.  
(  
( Mots-clés : pourcentage de liaison ionique, pour une liaison  
( covalente moment dipolaire.

\* Exercice 11 :

Calculer la distance interatomique (en Å) de la molécule de bromure d'hydrogène sachant que la liaison a 88 % de caractère covalent. On donne le moment dipolaire expérimental égal à 0,79 D.  
(1 D =  $3,336 \cdot 10^{-30}$  C.m.).

Exercice 12 :

Il existe 3 dichloro-benzène. Attribuez leur les moments dipolaires suivants :

$$\mu = 0 ; 1,69 ; 2,93 \text{ D}$$

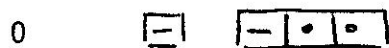
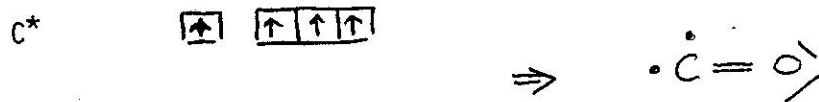
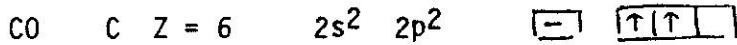
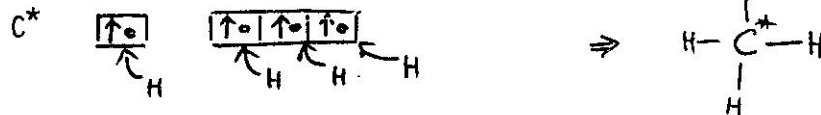
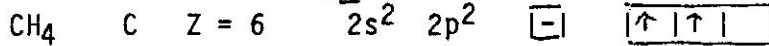
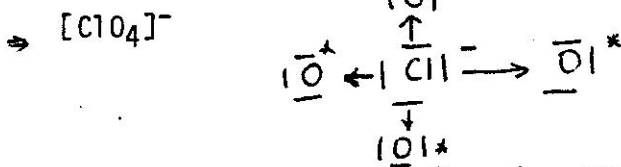
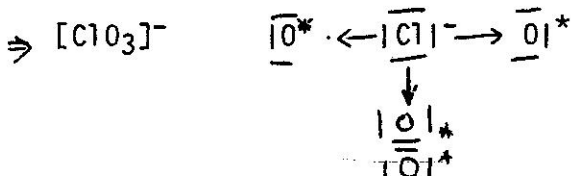
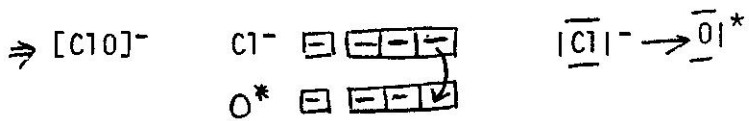
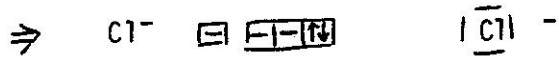
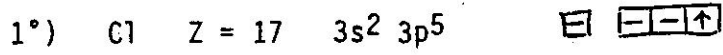
Exercice 13 :

Le moment dipolaire de la liaison C- $\text{NO}_2$  est de 4,2 D.

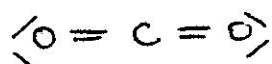
- a) Un isomère du trinitrobenzène a un moment dipolaire nul. Préciser sa géométrie.
- b) Donner la géométrie de l'isomère ayant le plus fort moment dipolaire et calculer celui-ci.

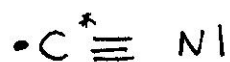
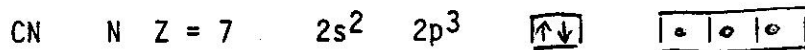


CORRECTION DES EXERCICES



cette structure de Lewis explique que CO est un intermédiaire dans l'oxydation du carbone, le terme ultime étant CO<sub>2</sub>





grande stabilité de  $H \cdot C \equiv N |$



- \* Exercice 2 : Cf E.D.
- \* Exercice 3 : Cf E.D.
- \* Exercice 4 : Cf E.D.
- \* Exercice 5 : Cf E.D.
- \* Exercice 6 : Cf E.D.
- \* Exercice 7 :  $\sigma$  et  $\sigma^*$

Exercice 8 :

	C <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub>
Z pour l'atome	6	5	3
Ordre de liaison	2	1	1
Longueur de liaison (2,67 Å ; 1,59 Å . 1,31 Å)	1,31	1,59	2,67
Energie de liaison (25 : 69 : 150 Kcal.mol <sup>-1</sup> )	150	69	25
Type de liaison	2π	π	σ
Propriétés magnétiques	Dia	Para	Dia

Remarque : les diagrammes énergétiques des O.M. présentent une interaction s p pour les atomes.

\* Exercice 9 : Voir E.D.

\* Exercice 10 : Voir E.D.

\* Exercice 11 : Voir E.D.

Exercice 12 : Orthodichlorobenzène  $\rho = 2,93$  D

Méta dichlorobenzène  $\rho = 1,69$  D

Para dichlorobenzène  $\rho = 0,0$  D.

Exercice 13 :

a) Isomère 1, 3, 5

b) Isomère 1, 2, 3 ;  $\rho = 8,4$  D

# LECTURE

Prévision de la géométrie moléculaire au moyen  
de la théorie de répulsion des paires électroniques  
des couches de valence  
Comparaison avec la théorie de l'hybridation

par R. J. Gillespie

(Département de chimie, Université McMaster  
Hamilton, Ontario, Canada)

L'objectif de cet article est d'expliquer comment les règles de la théorie « Valence shell electron pair repulsion » (V.S.E.P.R.) peuvent être utilisées pour prédire la géométrie moléculaire. Les règles de cette théorie permettent de prévoir les différents arrangements possibles que prendront un nombre donné de liaisons autour d'un atome central. Ainsi on sait par exemple qu'il y a trois liaisons fluor-bore dans  $\text{BF}_3$  et que la molécule est inscrite dans un triangle équilatéral plan (fig. 1). Les trois liaisons B — F dans le même plan forment entre elles des angles de  $120^\circ$ . On sait, par ailleurs, que la molécule  $\text{NF}_3$  a une forme pyramidale avec l'azote au sommet de la pyramide et des angles de liaison FNF de

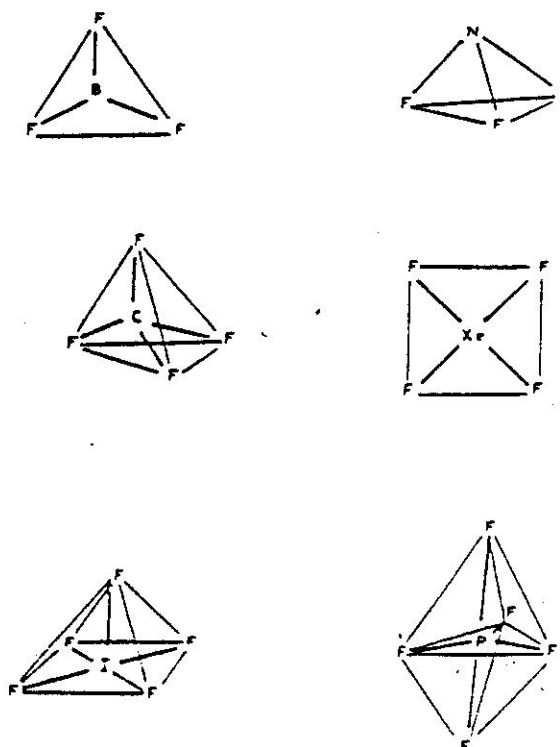


Figure 1.

Les formes de quelques molécules simples.

102<sup>e</sup> seulement. Nous voyons également dans la figure 1 que  $CF_4$  est une molécule tétraédrique alors que  $XeF_4$  est une molécule plane inscrite dans un carré; de même nous voyons que  $IF_3$  est une molécule pyramidale à base carrée et que  $PF_3$ , par contre, a la forme d'une bipyramide trigonale.

Nous voudrions être capable de comprendre pourquoi ces paires de molécules apparemment similaires ont des formes différentes et pouvoir prédire la forme de n'importe laquelle de type  $AX_n$ . A l'heure actuelle la grande majorité des chimistes discute de la géométrie des molécules au moyen de la théorie d'hybridation et nombre d'entre eux croit détenir ainsi l'explication de cette géométrie. En fait, il faut dire clairement que la théorie de l'hybridation n'est qu'une description et pas du tout une explication de la géométrie des molécules. Nous donnerons plus loin quelques limitations de cette théorie et la comparerons à celle de la V.S.E.P.R.

### Compter les paires d'électrons

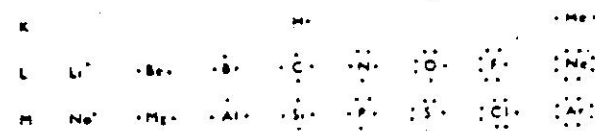
Dans la vaste majorité des molécules stables, il y a un nombre pair d'électrons et l'on peut considérer que ces électrons sont associés en paires. C'est en fait une conséquence du principe d'exclusion de Pauli, qui permet à deux électrons et pas à plus de deux de se trouver dans une même région d'espace pourvu qu'ils aient des spins opposés. On peut appeler la région de l'espace où se trouve une paire d'électrons une orbitale, bien que cela ne soit pas la définition exacte d'une orbitale.

D'après la théorie V.S.E.P.R. la géométrie des molécules c'est-à-dire l'arrangement des liaisons autour d'un atome central dépend directement de l'arrangement des paires d'électrons, dans la couche externe, ou couche de valence. Cet arrangement dépend à son tour du nombre total de telles paires d'électrons, dans la couche de valence. Par conséquent, pour comprendre et pour prédire la géométrie des molécules  $AX_n$ , il faut tout d'abord compter le nombre de paires d'électrons dans la couche de valence de l'atome central A.

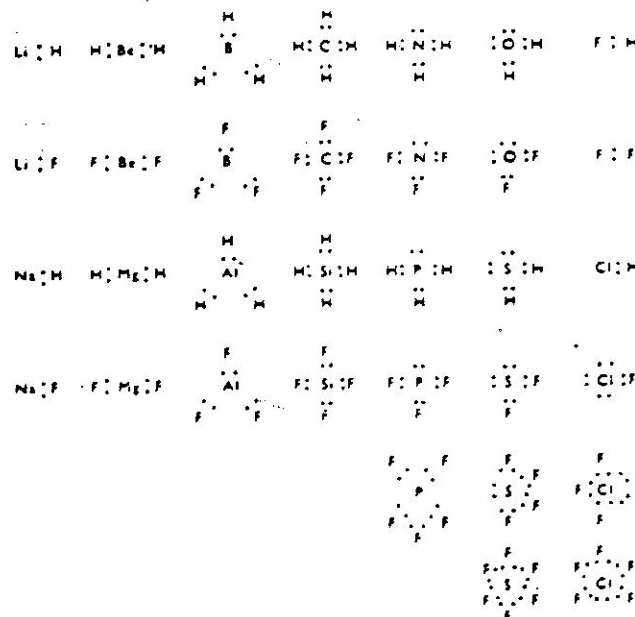
Pour notre discussion initiale, nous nous limiterons aux éléments de la seconde et de la troisième rangée de la table périodique. Les configurations électroniques de la couche de valence la plus externe de ces éléments sont illustrées dans la figure 2. Dans ces représentations appelées diagrammes de Lewis, on ne fait figurer que les électrons des couches externes. Le noyau et les couches internes complètes, sont appelés le cœur de l'atome. Nous avons indiqué également dans la figure 2, les hydrures et les fluorures de chaque élément. Étant donné que la faible taille de la couche électronique limite à un maximum de 4, le nombre de paires électroniques qu'elle peut contenir, les éléments du Li au Ne ont de une à quatre paires d'électrons dans la couche de valence de leurs composés stables. On constate que dans  $CH_4$  et  $CF_4$ , il y a quatre paires électroniques liantes dans la couche de valence de l'atome de carbone, que dans  $NH_3$  et  $NF_3$  il y a trois paires électroniques liantes, et une paire électronique libre (non liante) dans la couche de valence de l'azote tandis que dans la couche de valence de l'oxygène dans  $H_2O$  il y a deux paires électroniques liantes, et deux paires libres. La couche M est plus grande que la couche L, et peut contenir jusqu'à six paires électroniques. Ainsi, le phosphore forme les fluorures  $PF_3$  et  $PF_5$ , donc la paire d'électron non liante de  $PF_3$  est utilisée pour former deux liaisons additionnelles.

Le soufre, en principe pourrait former trois fluorures  $SF_2$ ,  $SF_4$  et  $SF_6$ . Seuls les deux derniers sont des composés stables. Le chlore par contre, forme les trois fluorures  $ClF$ ,  $ClF_3$ ,  $ClF_5$ . Nous constatons ainsi que dans

Figure 2 Coeur, couche de valence de la couche de valence pour quelques éléments



Diagrammes électroniques pour quelques fluorures et hydrures.



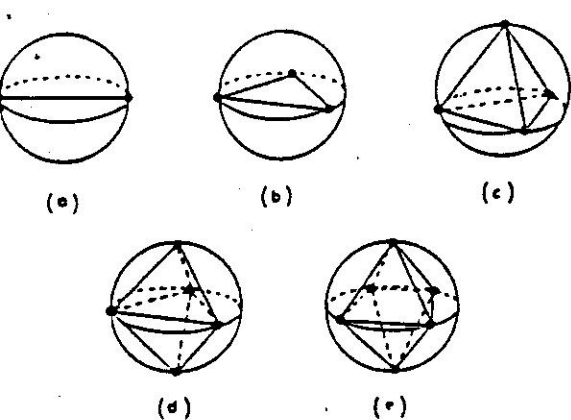
A l'exception de  $BF_3$ , les molécules déficientes en électrons des groupes I à III existent essentiellement sous la forme de dimères ou de hauts polymères dans leur état stable plutôt que comme les monomères montrés ici. Lorsqu'il y a une très grande différence d'électronégativité, entre l'atome central et le ligande ces polymères sont essentiellement décrits comme des cristaux ioniques par exemple  $(LiF)_n$  ou  $(Li^+F^-)_n$ .  
\*  $SF_2$  n'est pas une molécule stable.

les couches de valence de ces éléments et pour leurs composés stables, il peut y avoir jusqu'à six paires électroniques parmi lesquelles, il y a un nombre variable de paires liantes et non liantes. Afin d'être capable de prédire la géométrie des composés des éléments des deux premières rangées de la table périodique, nous devons tout d'abord connaître les arrangements qui sont adoptés par un nombre de paires électroniques allant de deux à six paires dans une couche de valence.

### Arrangement des paires électroniques dans une couche de valence

L'arrangement le plus probable d'un nombre donné de paires électroniques est celui qui porte au maximum la distance entre eux; en d'autres termes les paires d'électrons dans la couche de valence, se comportent comme si elles se repoussaient mutuellement jusqu'à ce que leur distance soit maximum entre elles. Ceci est en fait la conséquence physique du principe de Pauli.

En faisant la supposition simplificatrice, qui pourra être modifiée plus tard si cela est nécessaire, que toutes les paires d'électrons dans une couche de valence sont à la même distance moyenne du noyau, nous pouvons utiliser comme modèle pour décrire l'arrangement des paires d'électrons une sphère avec un nombre de points donnés sur sa surface. Chacun de ces points peut se déplacer à la surface de la sphère jusqu'à ce que les distances entre chaque paire de points soient maximums. Chacun de ces points représente une paire d'électrons. Les arrangements ainsi obtenus pour deux à six points sur la sphère sont donnés sur la figure 3. Certains de ceux-ci tels que l'arrangement trigonal plan



Nombre de paires d'électrons	Arrangements
2	Linéaire
3	Triangle équilatéral
4	Tétraèdre
5	Bipyramide trigonale
6	Octaèdre

Figure 3. Arrangements, maximisant la distance de points à la surface d'une sphère :  
 a) 2 points - linéaire; b) 3 points - triangle équilatéral;  
 c) 4 points - tétraèdre; d) 5 points - bipyramide trigonale;  
 e) 6 points - octaèdre.

de trois paires d'électrons et même probablement tétraédrique, concernant quatre paires d'électrons sont peut-être évidents. Le fait qu'ils conduisent à des distances maximums entre les points peut être aisément démontré par la géométrie élémentaire. Nous voyons que les deux paires d'électrons ont un arrangement linéaire, trois paires un arrangement trigonal plan, quatre paires un arrangement tétraédrique, cinq paires un arrangement d'une bipyramide trigonale, six paires un arrangement octaédrique. Ces arrangements des paires d'électrons peuvent être aussi illustrés très simplement par un autre modèle, ainsi que cela est donné dans la figure 4.

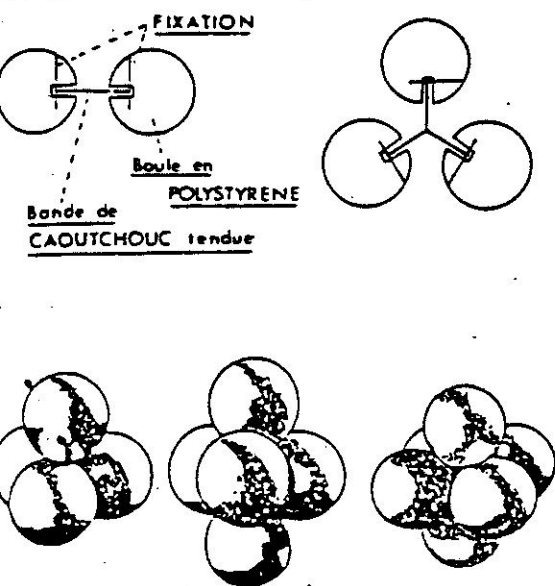


Figure 4. Construction des modèles pour illustrer l'arrangement des paires d'électron selon le modèle de la sphère rigide et représentation selon le modèle des arrangements tétraédrique, bipyramide trigonale et octaédrique.

Dans ce modèle, chaque paire d'électron est représentée par une sphère légère et rigide, en polystyrène expansé; il est appelé le modèle de la sphère rigide. Ces sphères sont jointes ensemble par deux ou trois au moyen d'une bande élastique maintenue en place par une fixation rigide (voir figure 4). La bande élastique représente l'attraction du cœur central de l'atome pour la paire d'électrons. On imagine que le cœur central est situé exactement au milieu de la bande élastique.

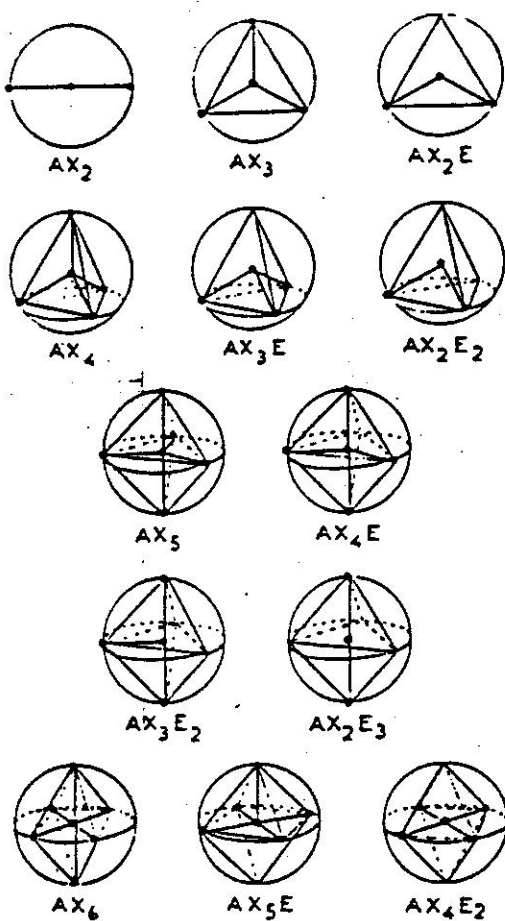
On peut joindre deux paires de sphères rigides en tortillant les bandes élastiques et démontrer rapidement que les quatre paires, c'est-à-dire les quatre paires d'électrons adoptent un arrangement tétraédrique. Les systèmes à deux et à trois sphères rigides peuvent être combinés ensemble pour représenter une couche de valence à cinq paires d'électrons et l'on voit alors que ce système adopte un arrangement en forme de bipyramide trigonale. Deux systèmes à trois paires peuvent être joints pour représenter une couche de valence à six électrons. Ce système adopte un arrangement octaédrique. A nouveau, si l'ensemble de cinq ou six sphères rigides est forcé en un autre arrangement, on peut montrer que cet arrangement est instable en agitant légèrement le modèle qui reprend en effet une forme stable bipyramide trigonale ou octaédrique. Ceci est le cas par exemple, avec l'arrangement en forme de pyramide à base carrée du système à cinq paires d'électrons, qui est souvent considérée comme une forme possible pour les molécules pentacoordinées. En fait, ce modèle des sphères rigides montre qu'il est moins stable que la bipyramide trigonale. Nous pouvons maintenant utiliser les arrangements des paires d'électrons, pour prédire la forme des molécules des éléments de la seconde et troisième rangée de la table périodique.

### Prédiction des formes moléculaires

#### a) Molécules avec des liaisons simples

Toutes les formes moléculaires possibles qui peuvent provenir d'une couche de valence, contenant jusqu'à 6 paires d'électrons, sont résumées dans la figure 5. Les différents types de molécules que nous voulons discuter peuvent être convenablement décrites en utilisant la nomenclature suivante. L'atome central est désigné par A, le coordinaat par X, et la paire d'électrons libre par E. Ainsi, deux paires d'électrons dans une couche de valence ont un arrangement colinéaire, une molécule  $AX_2$ , par exemple,  $BeCl_2$  est prévue linéaire. Pour une couche de valence à trois paires d'électrons qui a un arrangement triangulaire équilatéral plan, nous devons avoir une molécule triangulaire plane  $AX_3$  telle que  $BF_3$ , ou une molécule angulaire  $AX_2E$  telle que  $SnCl_2$ , dans laquelle il y a deux paires liantes d'électrons formant un angle de  $120^\circ$ , ce qui conduit à une molécule angulaire, avec une troisième paire non liante occupant le troisième angle du triangle équilatéral.

Pour quatre paires d'électrons qui ont un arrangement tétraédrique nous devons avoir une molécule tétraédrique  $AX_4$  telle que  $CF_4$ , ou  $CH_4$ , ou bien une molécule pyramide trigonale  $AX_3E$  telle que  $NH_3$ , ou  $NF_3$ , ou bien une molécule angulaire  $AX_2E_2$  telle que  $H_2O$ . Cinq paires d'électrons ont l'arrangement d'une bipyramide trigonale et nous noterons immédiatement que les cinq sommets de la bipyramide trigonale ne sont pas équivalents (fig. 6). Deux sont en effet axiaux, et trois équatoriaux, de telle sorte que différentes formes moléculaires peuvent être ainsi obtenues suivant que les paires libres occupent des positions axiales ou équatoriales. En fait les structures correctes peuvent être prédites en utilisant la règle selon laquelle les paires d'électrons libres occupent toujours les positions



Nombre de paires d'électrons	Arrangements	Nombre de paires libres	Type de molécules	Formes des molécules	Exemples
2	Linéaire	0	AX <sub>2</sub>	Linéaire	BeCl <sub>2</sub>
3		0	AX <sub>3</sub>	Triangle équilatéral	BF <sub>3</sub>
4	Tétraèdre	1	AX <sub>2</sub> E	Forme V	SNCl <sub>2</sub>
		0	AX <sub>4</sub>	Tétraèdre	CCl <sub>4</sub>
		1	AX <sub>3</sub> E	Pyramide trigonale	NF <sub>3</sub>
		2	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	Forme V	H <sub>2</sub> O
5	Bipyramide trigonale	0	AX <sub>5</sub>	Bipyramide trigonale	PCl <sub>5</sub>
		1	AX <sub>4</sub> E	Forme SF <sub>4</sub> (symétrie C <sub>2v</sub> )	SF <sub>4</sub>
		2	AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	Forme T	ClF <sub>3</sub>
6	Octaèdre	3	AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	Linéaire	XeF <sub>2</sub>
		0	AX <sub>6</sub>	Octaèdre	SF <sub>6</sub>
		1	AX <sub>5</sub> E	Pyramide à base carrée	IF <sub>5</sub>
		2	AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	Carré	XeF <sub>4</sub>

Figure 5. Prédiction de la forme de toutes les molécules contenant jusqu'à 6 paires d'électrons dans leur couche de valence et ayant cette couche de valence sphérique.

équatoriales de la bipyramide trigonale. La justification de cette règle sera présentée plus tard. Sur cette base, nous voyons qu'une molécule AX<sub>5</sub> a une forme bipyramide trigonale, une molécule AX<sub>4</sub>E a une forme de symétrie plus faible (C<sub>2v</sub>) qui n'a pas de nom familier mais peut être appelée disphénoïde ou tout simplement forme SF<sub>4</sub>. Une molécule AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub> telle que ClF<sub>3</sub> a également une forme non symétrique, qui est quelquefois décrite comme une forme en T. A la limite de cette série, une molécule AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub> telle que XeF<sub>2</sub> est linéaire avec trois paires non liantes, occupant les positions équatoriales de la bipyramide trigonale (fig. 6). L'arrangement octaédrique des paires d'électrons peut conduire à une molécule octaédrique AX<sub>6</sub> telle que SF<sub>6</sub>.

à une molécule pyramidale à base carrée AX<sub>4</sub>E telle que IF<sub>5</sub> et à une molécule plan carré AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub> telle que XeF<sub>4</sub>. En principe, dans une molécule AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub>, les deux paires libres peuvent être soit en position *cis*, soit en position *trans*, et nous devons introduire ici une nouvelle règle : quand les paires d'électrons libres peuvent occuper, dans l'octaèdre par exemple, les positions différentes mais géométriquement équivalentes, elles se placent toujours aussi loin que possible l'une de l'autre. Ainsi, dans la molécule AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub> on trouve toujours les paires libres dans la position *trans* (fig. 6).

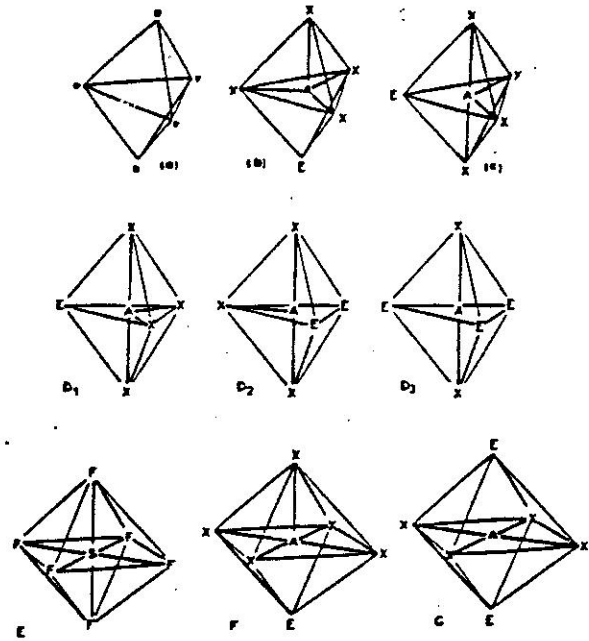


Figure 6. a) Positions axiales « a » et équatoriales « e » d'une bipyramide trigonale; b) et c) sont les formes possibles d'une molécule de type AX<sub>4</sub>E. La conformation préférentielle étant c). D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> sont respectivement les conformations des molécules de type AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub> et AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub>. E est une molécule octaédrique par exemple SF<sub>6</sub>. F est une molécule pyramidale à base carrée AX<sub>4</sub>E, par exemple BrF<sub>5</sub>. G est une molécule plane carrée de type AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub>, par exemple XeF<sub>4</sub>.

b) Ions

Nous avons jusqu'ici limité notre discussion aux molécules neutres, mais les structures des ions suivent exactement les mêmes lois et quelques exemples sont donnés sur la figure 7. Par exemple, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est une molécule tétraédrique comme CH<sub>4</sub>, avec laquelle elle est iso-électronique. On peut prédire que CH<sub>3</sub><sup>+</sup> aura la forme d'une pyramide comme NF<sub>3</sub>, et que SF<sub>3</sub><sup>+</sup> aura la même forme.

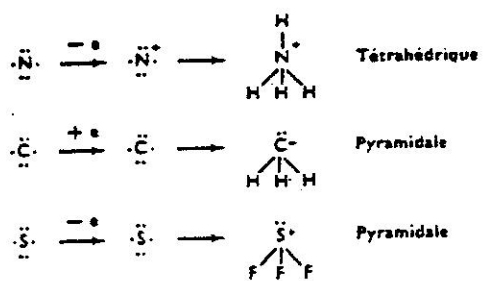


Figure 7. Structure de quelques ions.

c) Liaisons multiples

De nombreuses molécules ont des coordinats liés à l'atome central, par des liaisons doubles ou triples. On peut traiter facilement ces cas là, au moyen d'une petite extension des règles que l'on a présentées jusqu'ici. Une double liaison est formée de deux paires d'électrons

partagée comme dans  $C_2H_4$ . Une triple liaison est formée par trois paires d'électrons partagées comme dans  $N_2$ .  
 Pour appliquer les règles ci-dessus, pour prédire la forme générale de ces molécules, il faut simplement supposer qu'une liaison double ou une liaison triple prend également la place d'une liaison simple de sorte que la géométrie moléculaire est déterminée par le nombre total de « liaisons » et de paires libres autour de l'atome central, une liaison double ou triple comptant également comme une seule liaison. Les différentes formes possibles pour les molécules contenant des liaisons multiples sont résumées dans le tableau 1.  
 Par exemple, les molécules  $AX_2$ , n'ayant que deux liaisons et aucune paire libre comme  $CO_2$  et  $HCN$ , sont linéaires. Les molécules  $AX_3$  planaires comprennent  $COCl_2$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ .

Tableau 1. Tableau récapitulatif donnant la forme des molécules contenant une ou plusieurs liaisons multiples.

Nombre total liaisons et de paires libres	Arrangement	Nombre de liaisons	Nombre de paires libres	Forme moléculaire	Exemples
2	LINEAIRE	2	0	LINEAIRE	$O=C=O$ $H-C\equiv N$
3	Triangulaire	3	0	Triangulaire	$Cl-C(=O)-Cl$ $N_2O$ $O=S=O$
		2	1	FORME-V	$O=S=O$ $O_3$ $Cl-N=O$
4	Tétraèdre	4	0	TETRAEDRE	$CH_4$ $CF_4$ $SiCl_4$ $NH_3$ $PH_3$
		3	1	PYRAMIDE TRIGONALE	$SO_2$ $NO_2$ $ClO_2$
		2	2	FORME-V	$LiO_2$ $XO_2$
5	Bipyramide triangulaire	5	0	Bipyramide triangulaire	$PF_5$ $SO_2$
		4	1	TETRAEDRE IRREGULIER	$ClF_3$ $BrF_3$
6	Octaèdre	6	0	OCTAEDRE	$SF_6$ $UO_2^{2+}$

La molécule  $SOCl_2$  est un exemple d'une molécule  $AX_3E$  pyramidale triangulaire.  $SO_2F_2$  et  $SNF_3$  sont des exemples de molécules  $AX_4$  tétraédriques.  $SOF_4$  est un exemple de molécule bipyramide triangulaire de type  $AX_5$ . Dans de telles molécules bipyramide triangulaire les coordonnés liés par des liaisons multiples de même que les paires libres occupent de façon préférentielle les sites équatoriaux.  $XeOF_4$  est une molécule de type  $AX_5$ , c'est-à-dire une pyramide à base carrée dans laquelle l'atome d'oxygène doublement lié à nouveau se comporte comme une paire libre et occupe une position *trans* par rapport à la paire libre.

La discussion que nous venons d'avoir jusqu'ici souligne clairement que le schéma donné dans la figure 5, est un résumé très important de la forme de toutes les molécules de type  $AX_n$  avec  $n$  inférieur ou égal à 6 incluant les ions positifs et négatifs, ainsi que les molécules contenant des liaisons triples ou doubles. On en trouve en effet, que quatre ou cinq molécules parmi des milliers existantes dont la forme n'est pas correctement prédite par les règles résumées par la figure 5.

Les effets de non-équivalence des paires électroniques

a) Paires électroniques liantes et non liantes

Les règles que nous avons discutées jusqu'ici nous permettent de prédire la forme générale d'une molécule quelconque  $AX_nE_m$  avec  $n + m$  inférieur ou égal à 6. Par

exemple les formes des molécules  $CH_4$ ,  $NH_3$  et  $H_2O$  sont toutes basées sur l'arrangement tétraédrique, de quatre paires d'électrons dans la couche de valence, et on pourrait prévoir par conséquent qu'elles ont un angle de liaison de  $109,5^\circ$ , mais en fait, cet angle de liaison décroît dans la série  $CH_4$  ( $109,5^\circ$ ) >  $NH_3$  ( $107,3^\circ$ ) >  $H_2O$  ( $104,5^\circ$ ) : figure 8. Ceci est une conséquence du fait qu'une paire libre non liante occupe plus d'espace dans la couche de valence qu'une paire d'électrons liants. Étant donné qu'une paire liante est sous l'influence de deux noyaux

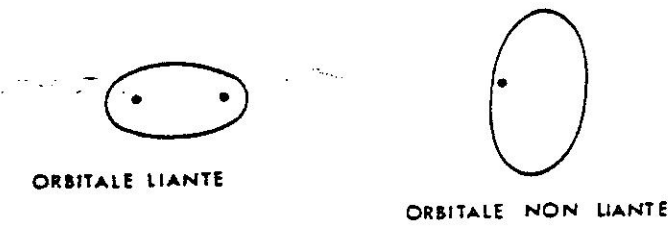
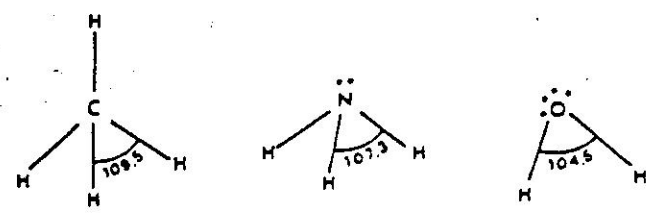


Figure 8. Angles de liaisons dans les hydrures  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  ainsi que la forme des orbitales liantes et non liantes.

positifs, elle occupe une orbitale, en fait une région de l'espace plus petite et plus mince (en forme de saucisse), qu'une paire libre parce que celle-ci n'est sous l'influence que d'un seul noyau. Une paire libre est donc plus grosse, plus étendue, qu'une paire liante. Ainsi, une paire libre occupe plus d'espace dans la couche de valence qu'une paire liante et par conséquent, l'angle entre une paire libre et une paire liante voisine est plus grand que l'angle entre deux paires liantes (figure 9). C'est ainsi qu'en passant de  $CH_4$  à  $NH_3$  par exemple, une paire liante est remplacée par une paire non liante et par conséquent l'angle entre les paires liantes diminue un peu.

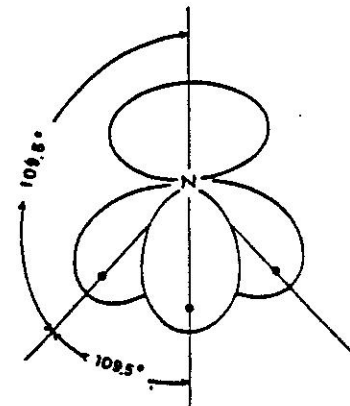


Figure 9. Orbitales liantes et non liantes dans la molécule d'ammoniac. Le volume important de l'orbitale non liante comprime les orbitales liantes et diminue ainsi la valeur théorique ( $109,5^\circ$ ) de l'angle d'un tétraèdre régulier qu'elles font entre elles.

jusqu'à  $107,3^\circ$ . En passant à la molécule  $H_2O$  une autre paire liante est remplacée par une paire libre non liante et l'angle entre les deux paires liantes décroît encore plus, jusqu'à  $104,5^\circ$ . Nous donnerons comme autre exemple, le cas des molécules  $AX_3E$  telles que  $TeF_6$ ,  $BrF_3$  et  $XeF_4$ , dans lesquelles la paire électronique non liante repousse les quatre paires liantes formant la base de la pyramide carrée. Cette répulsion entraîne d'une part la



diminution des angles de liaison qui prennent ainsi des valeurs inférieures à la valeur théorique de 90° et d'autre part, une augmentation de la longueur des liaisons équatoriales que l'on note anormalement plus longues que les liaisons axiales (figures 10 et 11).

La grosseur d'une paire libre est également responsable de la règle qui a déjà été donnée auparavant selon laquelle les paires libres occupent les sommets équatoriaux d'une bipyramide triangulaire. Étant donné que les sommets équatoriaux et axiaux d'une bipyramide triangulaire ne sont pas équivalents et qu'un sommet équatorial n'a que deux sommets voisins à 90°, tandis qu'un sommet axial a trois sommets voisins à 90° on peut constater qu'il y a plus d'espace disponible autour d'un sommet équatorial que d'un sommet axial, et en conséquence, les paires électroniques libres plus volumineuses préféreront occuper les sommets équatoriaux d'une bipyramide triangulaire.

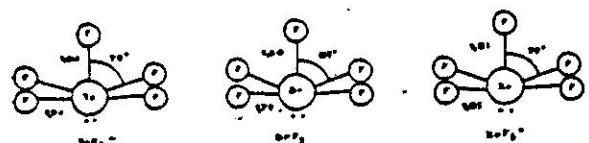


Figure 10. Structure de quelques molécules ou ions de type AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>.

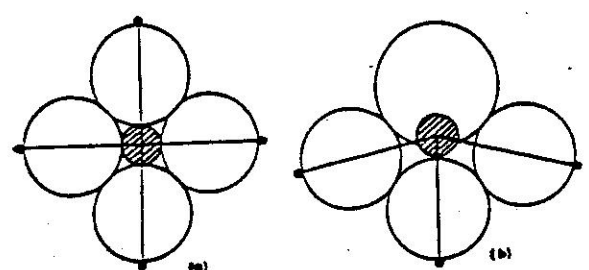


Figure 11. Section à travers un arrangement octaédrique de 6 paires d'électrons illustrant l'effet d'une paire d'électrons non liante, sur la longueur et les angles de liaison : a) 6 paires d'électrons équivalentes ; b) 5 paires d'électrons liantes et 1 paire non liante. Les 4 paires liantes adjacentes à la paire libre sont poussées par la paire non liante et éloignées du cœur de l'atome davantage que ne l'est la paire électronique liante située en trans par rapport à la paire non liante.

**b) Effet de l'électro-négativité des ligands**

La dimension d'une paire liante dépend de l'électronégativité des atomes qui lui sont liés ; son volume diminue au fur et à mesure que l'électronégativité des atomes liés augmente (figure 12).

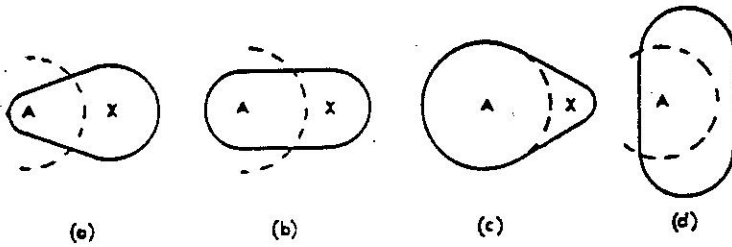


Figure 12. Effet de l'électronégativité des ligands X sur l'espace occupé par les paires d'électrons liantes dans la couche de valence d'un atome central A : a) l'électronégativité de X est plus grande que celle de A ; b) égale à celle de A ; c) plus faible que celle de A ; d) cas hypothétique où l'électronégativité de X est égale à zéro ; c'est le cas où la paire d'électron est non liante sur A.

Pour un atome central A la taille de la paire liante décroît lorsque l'électronégativité du coordinaat X croît. Il en résulte que les angles entre les paires liantes diminuent. Ainsi, par exemple, l'angle de liaison dans NF<sub>3</sub> est plus petit que dans NH<sub>3</sub>, l'angle de liaison dans OF<sub>2</sub> est

plus petit que celui de OH<sub>2</sub> et l'angle de liaison décroît dans la série PI<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, PF<sub>3</sub> (tableau 2).

Tableau 2.

Effet de l'électronégativité des ligands sur les angles de liaison

H <sub>2</sub> O	104,5°	F <sub>2</sub> O	103,2°	NH <sub>3</sub>	107,3°	NF <sub>3</sub>	102°
PI <sub>3</sub>	102°	PBr <sub>3</sub>	101,5°	PCl <sub>3</sub>	100,3°	PF <sub>3</sub>	97,8°
AsI <sub>3</sub>	100,2°	AsBr <sub>3</sub>	99,7°	AsCl <sub>3</sub>	98,7°	AsF <sub>3</sub>	96,0°

L'influence de l'électronégativité d'un coordinaat sur la grandeur des paires électroniques liantes explique une autre caractéristique des molécules bipyramides triangulaires. Les coordinaats les moins électronégatifs sont liés par les paires électroniques les plus volumineuses, en conséquence, ils occupent toujours les positions équatoriales qui ont un espace disponible plus important, laissant aux coordinaats les plus électronégatifs liés par des paires électroniques, plus petites, les positions axiales. Par exemple, dans la molécule PF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, le chlore étant moins électronégatif que le fluor, le seul isomère observé jusqu'à présent est celui dans lequel les atomes de chlore occupent les positions équatoriales (figure 13).

Structure de PF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>

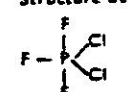


Figure 13.

**c) Liaisons multiples**

Étant donné qu'une double liaison se compose de deux paires d'électrons partagés, il est évident qu'une telle liaison qui contient quatre électrons doit être plus volumineuse qu'une simple liaison (figure 14). Une telle orbitale composant la double liaison aura approximativement la forme de deux sphères écrasées

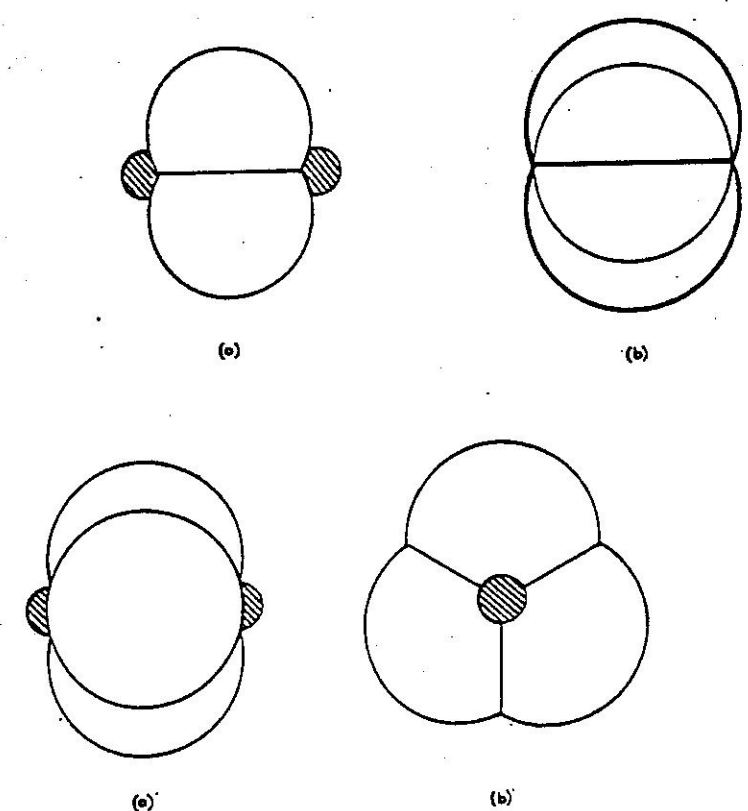


Figure 14. a) Forme approximativement ellipsoïdale d'une orbitale correspondant à une double liaison ; b) comparaison entre taille et forme d'une orbitale correspondant à une double liaison (trait épais) avec la forme approximativement sphérique d'une orbitale correspondant à une liaison simple (trait fin). Orbitale correspondant à une triple liaison : a') vue de côté ; b') vue dans l'axe.

d'une contre l'autre, c'est-à-dire la forme approximative d'une ellipsoïde ou d'un citron. On doit noter que cette description d'une double liaison correspond au schéma classique de deux liaisons bananes et ne présente à première vue aucune ressemblance avec l'image d'une liaison sigma et d'une liaison Pi actuellement au goût du jour, parmi la plupart des chimistes, en particulier les chimistes organiciens. On doit indiquer cependant que ces deux descriptions sont complètement équivalentes et indistinguables. Pour discuter de la géométrie moléculaire la description utilisant la liaison banane est souvent plus commode alors que en terme d'énergie ou de réactivité, la description sigma-Pi peut être plus convenable. L'équivalence des deux descriptions peut être envisagée de la façon suivante : on peut former les hybrides à partir d'orbitales moléculaires sigma et Pi exactement de la même manière que l'on forme les hybrides à partir des orbitales s et p. En faisant, cela on obtient deux orbitales qui sont localisées une au-dessus et l'autre au-dessous de l'axe C-C ce qui correspond exactement aux orbitales bananes localisées que nous avons décrites figure 15.

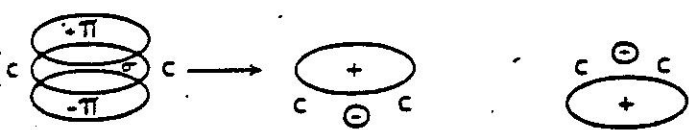
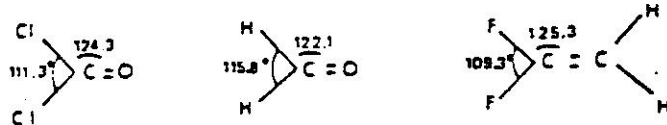


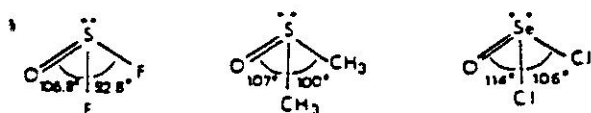
Figure 15. Description d'une double liaison selon le schéma  $\pi$  ou en utilisant le schéma classique de deux liaisons bananes.

Une liaison triple formée de trois paires électroniques est une ellipsoïde aplatie ayant la forme d'un pet de nonne ou d'une citrouille (figure 14 a', b'). Le volume important d'une liaison double ou triple entraîne que les angles formés par ces liaisons sont plus grands que ceux, formés par des simples liaisons autour du même atome central. Quelques exemples sont donnés dans la figure 16. Ainsi, pour des molécules trigonales planes  $AX_3$  contenant une double liaison l'angle entre les simples liaisons est inférieur, à  $120^\circ$ , tandis que l'angle impliquant la double liaison est plus grand que  $120^\circ$ . Pour des molécules de type  $AX_3E$  telles que  $SOF_2$  et  $SeOCl_2$ , l'angle entre les simples liaisons est à nouveau plus petit que les angles impliquant la double liaison. De même dans les molécules tétraédriques,  $AX_4$  impliquant une double liaison, les angles faisant intervenir la liaison multiple sont plus grands que les angles entre les

MOLECULES  $AX_3$



MOLECULES  $AX_3E$



MOLECULES  $AX_4$

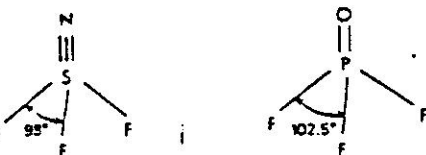


Figure 16. Angles de liaisons dans des molécules contenant des liaisons multiples.

simples liaisons. Si l'on compare  $PCl_5$  et  $NSF_5$ , nous voyons que l'orbitale contenant la liaison triple SN occupe plus d'espace que l'orbitale contenant la liaison double PO, il en résulte que l'angle FSF est plus petit que l'angle FPF.

Composés de gaz rares

Quand les composés des gaz rares ont été découverts, de nombreux chimistes, ont pensé que ces composés devaient posséder des liaisons insolites d'un genre nouveau. La plupart accepte maintenant qu'il n'y a rien d'extraordinaire en ce qui concerne les liaisons dans ces composés intéressants et que certainement leurs structures peuvent être aisément et correctement prédites au moyen des règles que nous venons de discuter. En fait, la synthèse continue de nouveaux composés des gaz rares a donné une rare occasion de prédire la structure de nouvelles molécules intéressantes, mais relativement simples.

Dans tous les cas, les prévisions de la théorie V.S.E.P.R. ont été confirmées par les résultats de détermination de structure. Étant donné que les gaz rares ont 8 électrons dans la couche de valence, cela vaut la peine de faire ressortir que la couche de valence dans leur composé doit toujours contenir au moins 5 paires électroniques. Les diagrammes de Lewis, pour quelques-uns de ces composés sont donnés sur la figure 17 ainsi que des exemples de divers types de structure.

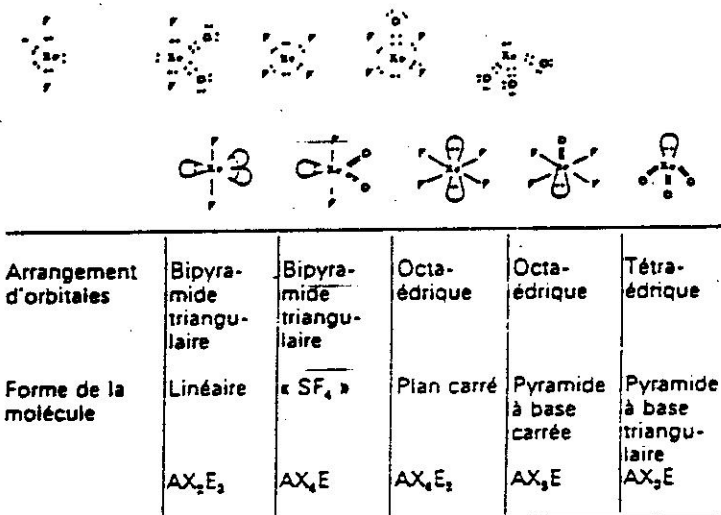


Figure 17.

Diagrammes électroniques et géométrie de quelques composés du xénon.

Comparaison avec la théorie de l'hybridation

Nous savons que l'on ne peut pas expliquer la forme tétraédrique de la molécule de méthane en utilisant l'image très simple dans laquelle on fait recouvrir les orbitales des 4 hydrogènes avec les orbitales 2s et 2p du carbone. La structure tétraédrique du méthane impose pour le carbone un ensemble de 4 orbitales hybrides  $sp^3$  équivalentes, et dirigées selon les 4 axes d'un tétraèdre.

Cette représentation est seulement une description simple et utile des liaisons dans la molécule de méthane mais n'est pas une explication satisfaisante pour dire que la molécule de méthane est tétraédrique c'est-à-dire, qu'elle ne donne pas les raisons pour lesquelles les quatre paires d'électrons ont un arrangement tétraédrique. En accord avec la théorie V.S.E.P.R. cet arrangement est déterminé par l'opération du principe d'exclusion de Pauli dont la conséquence physique est que les électrons de même spin tendent à rester séparés dans l'espace, ce qui nous amène à la conclusion que

quatre paires d'électrons dans la couche de valence, de l'atome central d'une molécule  $AX_4$ , adoptent toujours un arrangement tétraédrique.

Les limites de la théorie de l'hybridation pour expliquer la forme moléculaire apparaissent très clairement dans le cas de la molécule d'eau. Dans ce cas, il n'y a aucune raison *a priori*, de choisir un ensemble particulier d'orbitales hybrides. On a la liberté d'opter pour deux orbitales  $p$ , pour former les deux liaisons OH qui naturellement conduirait à un angle de liaison de  $90^\circ$  ou bien, on peut choisir un ensemble, d'orbitales hybrides  $sp^3$  en en utilisant deux pour les liaisons et deux pour les paires libres, auquel cas on devrait s'attendre à un angle de liaison de  $109^\circ 5'$ ; ou bien on peut même choisir un ensemble de deux orbitales hybrides  $sp$ : laissant les paires libres dans les orbitales  $p$  pures, les liaisons formeraient alors un angle de  $180^\circ$ , et la molécule serait linéaire. C'est seulement parce qu'il est bien connu que l'angle de liaison de l'eau est de  $104,5^\circ$  que l'on choisit la description orbitale  $sp^3$  comme étant la description approximative la plus appropriée des liaisons dans la molécule de l'eau.

Si l'on veut être plus précis, on peut supposer que les orbitales de liaison ont un peu plus le caractère  $p$  que les paires libres qui, en conséquence, ont un peu plus de caractère  $s$  que les hybrides  $sp^3$ . Il n'y a pas de système pour choisir entre les différents ensembles d'orbitales hybrides possibles pour décrire la molécule de l'eau à moins qu'on connaisse l'angle de liaison expérimental. Donc, il est clair que la théorie orbitale hybride ne prédit pas la forme de la molécule de l'eau. Au contraire la théorie V.S.E.P.R. prédit clairement et simplement que la molécule de l'eau sera angulaire avec un angle de liaison légèrement inférieur à l'angle tétraédrique, de  $109,5^\circ$ . On ne peut pas prédire l'angle de liaison exact mais aucune théorie simple ne peut le faire, et la prédiction exacte d'angle de liaison même pour les molécules aussi simples que celle de l'eau reste un problème que les chimistes théoriciens avec l'aide des plus grands ordinateurs n'ont pas encore résolu avec succès.

Un autre exemple est fourni par les molécules  $AX_5$  pour lesquelles les deux structures habituellement considérées comme possibles sont les pyramides carrées et bipyramides trigonales. Afin de décrire cinq liaisons covalentes dans de telles molécules, il est habituel, dans la théorie de l'hybridation des orbitales, d'utiliser un ensemble d'orbitales hybrides  $sp^3d$  formé de cinq orbitales atomiques, c'est-à-dire  $1s$ ,  $3p$  et  $1d$ . Un problème surgit immédiatement par le fait que les 5 orbitales  $d$  ne sont pas toutes équivalentes. Si l'on choisit en effet parmi les orbitales  $d$  l'orbitale  $d_{z^2}$ , on obtient

un ensemble de 5 orbitales hybrides ayant la forme d'une bipyramide trigonale. Mais si l'on choisit l'orbitale  $d_{xy}$ , on obtient un ensemble d'orbitales hybrides orientées selon une pyramide à base carrée. La théorie de l'hybridation ne fournit aucun moyen de choisir entre ses deux possibilités et par conséquent, ne prédit pas la structure des molécules penta-coordonnées.

Au contraire, la théorie V.S.E.P.R. prédit que les molécules  $AX_5$ , des éléments de non transition seront des bipyramides trigonales et d'ailleurs, elle explique aussi les formes des molécules du type  $AX_4E$ ,  $AX_3E_2$  et  $AX_2E_3$ .

## Conclusion

Nous espérons que cet article a convaincu le lecteur que, en particulier pour l'enseignement de la chimie élémentaire la théorie V.S.E.P.R. est supérieure à la théorie de l'hybridation des orbitales. C'est une méthode qui permet à l'étudiant de comprendre les structures des molécules simples et avec laquelle il peut vraiment prédire les structures des molécules avec précision. La théorie de l'hybridation conduit à tort l'étudiant débutant à penser qu'il comprend les raisons pour lesquelles les molécules ont leurs structures telles qu'elles sont et le laisse incapable de prédire la structure des molécules qu'il n'a pas déjà rencontrées. L'opinion de l'auteur est que la théorie des orbitales hybrides ne devrait être enseignée qu'aux étudiants qui ont déjà une bonne connaissance de la géométrie moléculaire, acquise au moyen de la théorie V.S.E.P.R. Ils seront alors capables d'apprécier non seulement l'utilité de la description des liaisons à partir de l'hybridation des orbitales mais, aussi la faiblesse de cette théorie en particulier dans la mesure où elle cherche à prédire et à expliquer la géométrie moléculaire.

## Bibliographie

- (1) R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, 1972, Van Nostrand Reinhold, Londres.
- (2) R. J. Gillespie et R. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 1957, 11, 339.
- (3) R. J. Gillespie, *J. Chem. Ed.*, 1963, 40, 295.
- (4) R. J. Gillespie, *J. Chem. Ed.*, 1970, 47, 18.
- (5) R. J. Gillespie, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 1967, 6, 819.

## Remerciements

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur A. Commeyras d'avoir traduit cet article et de l'aide matérielle apportée pendant la rédaction.

**INSTITUT DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES ET BIOLOGIQUES**

**LYON**

**ENSEIGNEMENTS DIRIGES**

**DE**

**CHIMIE PHYSIQUE**

**ANNEE 1991-92**

**CHAPITRE 5**

**ETATS SOLIDES-RESEAUX**

## **ETATS SOLIDES-RESEAUX**

### **OBJECTIFS**

#### **DEVENIR CAPABLE DE:**

- Citer les principaux types de solides.
- Connaître la théorie des bandes.
- Déterminer si la plus haute bande occupée d'un solide est pleine ou non.
- Expliquer le mécanisme de la conduction électrique dans les métaux.
- connaître la structure périodique des cristaux (noeud, maille, plan réticulaire).
- Calculer les relations entre les dimensions de la maille, les distances interatomiques ou interanioniques et la masse volumique.
- Déterminer l'indice de coordination des ions dans les cristaux.
- Décrire les principaux types de défauts cristallins.

\* EXERCICE 1.

L'oxyde de sodium cristallise dans une structure CFC en ions  $O^{2-}$  (arête  $a$ ), et des ions  $Na^+$  aux centres de tous les petits cubes d'arête ( $a/2$ ), découpés dans la maille.

\*Vérifier la structure stoechiométrique de  $Na_2O$

\*Coordinance de  $Na^+$  et  $O^{2-}$ .

\*Calculer:  $a$ .

\*Calculer la masse volumique de  $Na_2O$  (en  $kg.m^{-3}$ ).

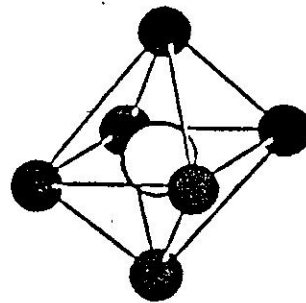
(On donne: rayon ionique  $O^{2-}$  : 0.140 nm  
rayon ionique  $Na^+$  : 0.098 nm).

\* EXERCICE 2.

L'or cristallise dans le même système que le chlorure de sodium.

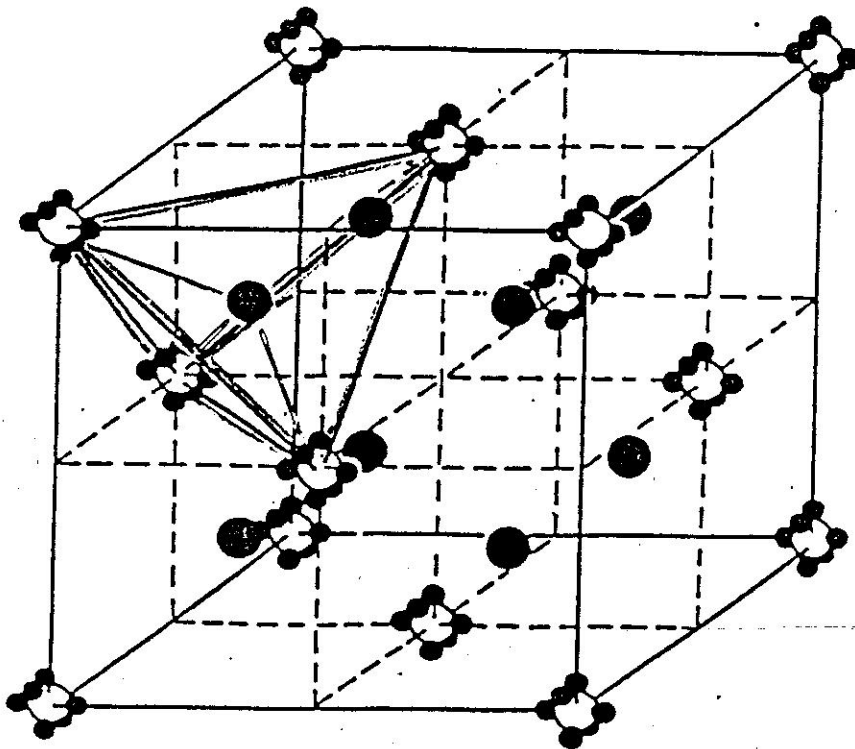
L'arête du cube a une longueur de 4,0786 Å  
La masse spécifique de l'or est 19,282  $gr\ cm^{-3}$   
La masse atomique de l'or est 196,967  $g.mol^{-1}$

- Représentez la maille cristalline de ce système.
- Montrez combien il y a d'atomes d'or par maille.
- Quel est le volume de maille ?
- Déduire le nombre d'Avogadro de ces données.



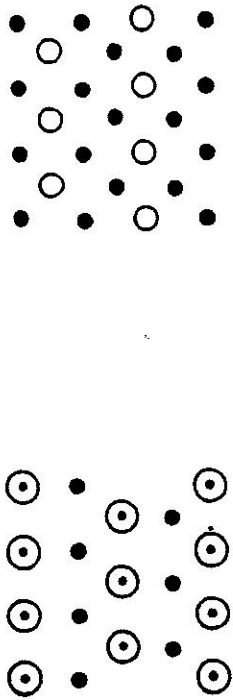
- ions  $\text{Cl}^-$
- ions  $\text{Pt}^{4+}$

*Structure de l'ion  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$*

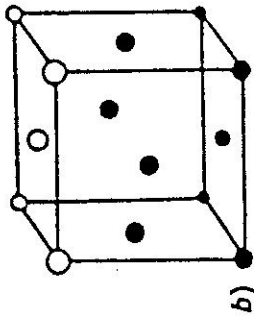
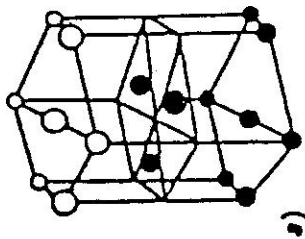


- ions  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$
- ions  $\text{K}^+$

*Structure du chloroplatinate de potassium  $\text{K}_2 [\text{PtCl}_6]$*



centres des sphères de la  
 première couche : ●  
 deuxième couche : ●  
 troisième couche : ○



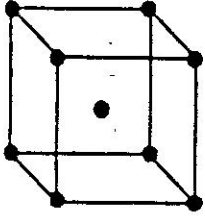
Les deux structures compactes à masse volumique maximale:  
 a) Structure hexagonale compacte  
 b) Structure cubique à faces centrées

Compacité  $r_C/r_A$

Indice de coordination structural

$$0,732 < \frac{r_C}{r_A} < 1$$

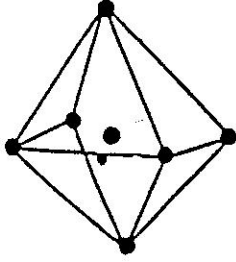
8



cubique

$$0,414 < \frac{r_C}{r_A} < 0,732$$

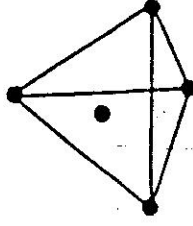
6



octaédrique

$$0,225 < \frac{r_C}{r_A} < 0,414$$

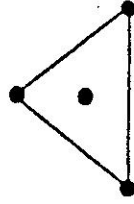
4



tétraédrique

$$0,155 < \frac{r_C}{r_A} < 0,225$$

3



triangulaire

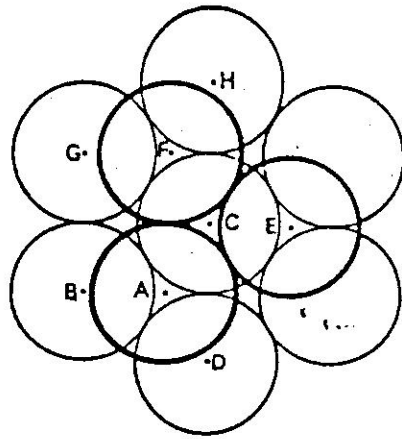
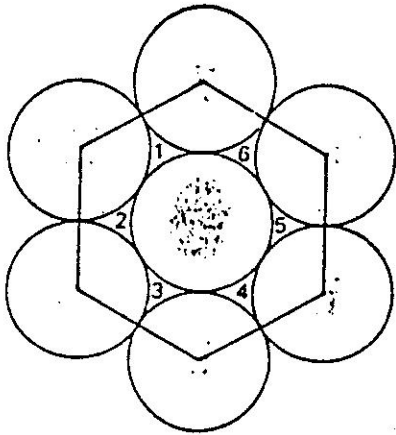
$$0 < \frac{r_C}{r_A} < 0,155$$

2

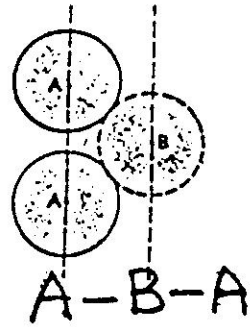
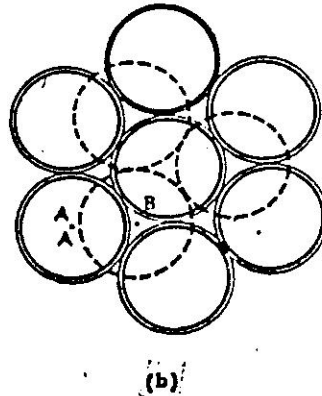
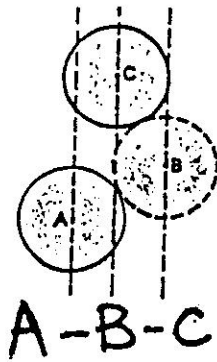
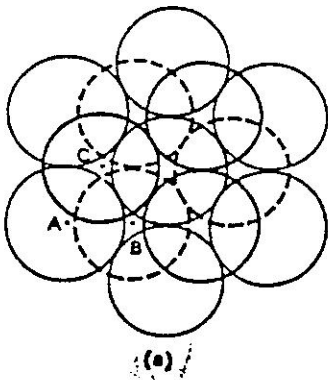


linéaire





$E_1$



Structure cubique faces centrées (a) et structure hexagonale compacte (b)

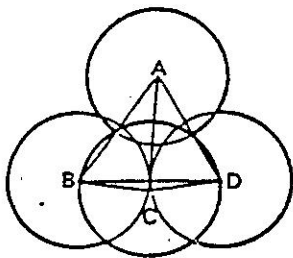
1-85 puis 246

1 85 puis 185

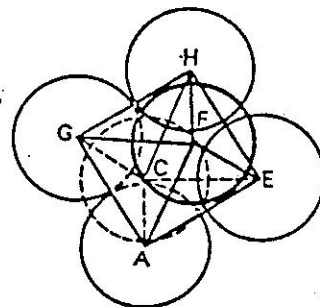
$E_2$

Coordonnées = 12

coeff. de remplissage = 0.74.



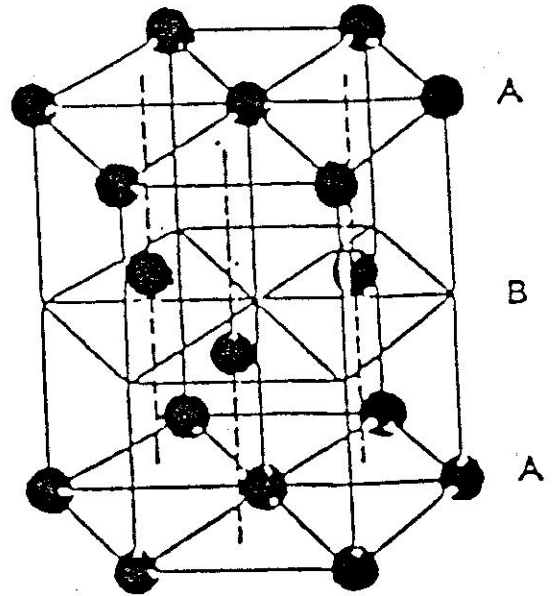
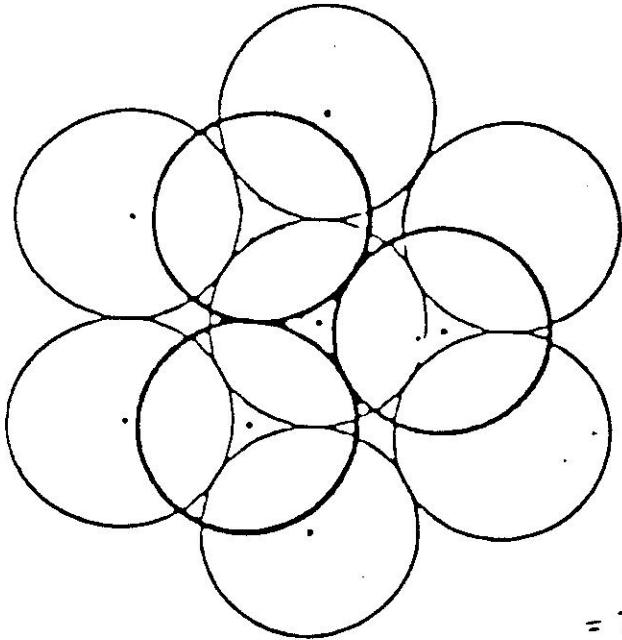
Interstice tétraédrique



Interstice octaédrique

# STRUCTURE HEXAGONALE COMPACTE (H.C)

EMPILEMENT COMPACT



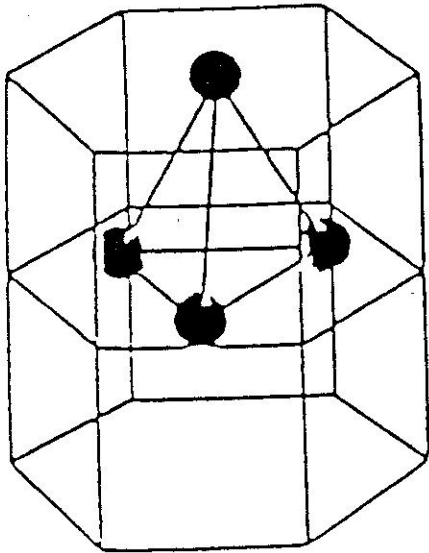
$$h = 2a \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$N = 6$$

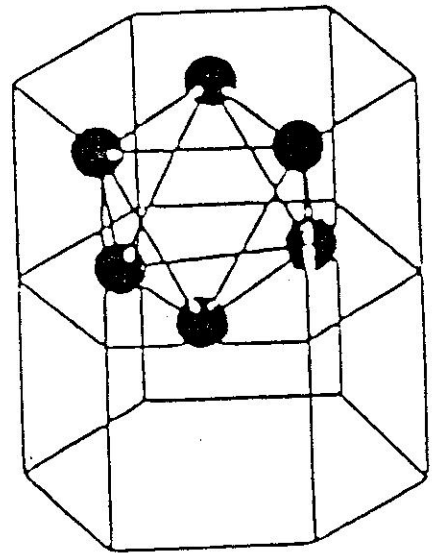
$$= 3 + 2 \cdot \frac{1}{2} + \frac{12}{6}$$

$$\text{compacité} = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{total}}} = 0,74 = \epsilon$$

$$\text{coordination} = 12$$

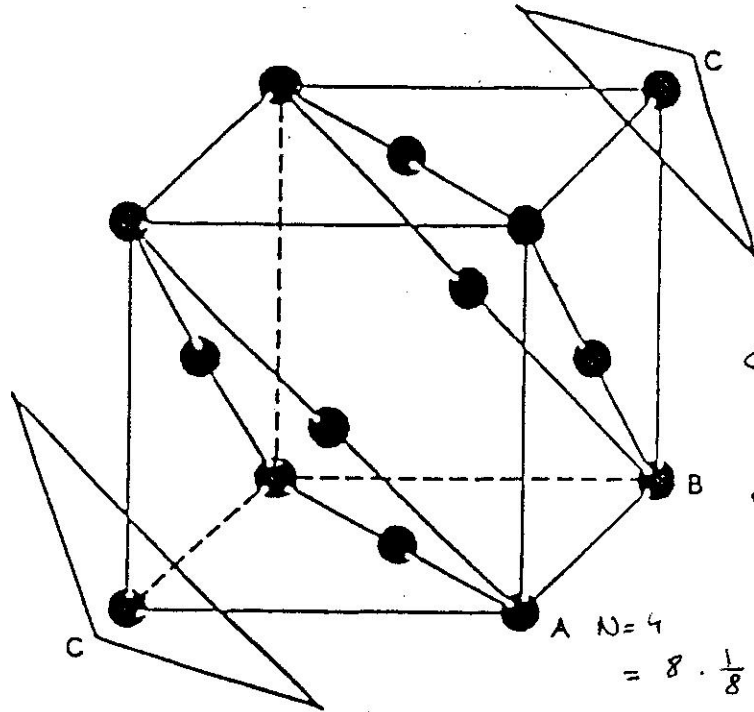


INTERSTICE TÉTRAÉDRIQUE



INTERSTICE OCTAÉDRIQUE

# STRUCTURE CUBIQUE A FACES CENTREES (C.F)



$$4r = a\sqrt{2}$$

$$\epsilon = \frac{V_{\text{atome}}}{V_{\text{total}}} = 0,74$$

$$\epsilon = \frac{4 \left[ \frac{4}{3} \pi r^3 \right]}{a^3}$$

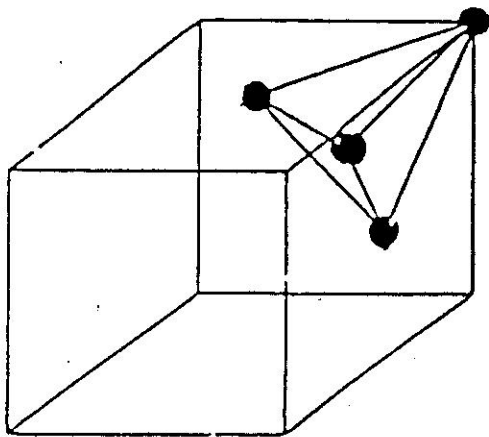
$$\epsilon = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 0,74$$

$$N = 4$$

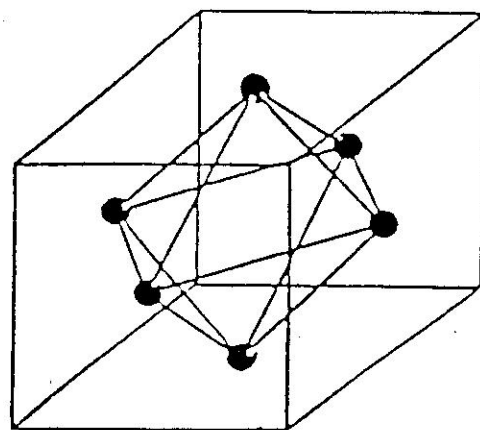
$$= 8 \cdot \frac{1}{8} + \frac{6}{2}$$

coordination de 12

EMPILEMENT COMPACT



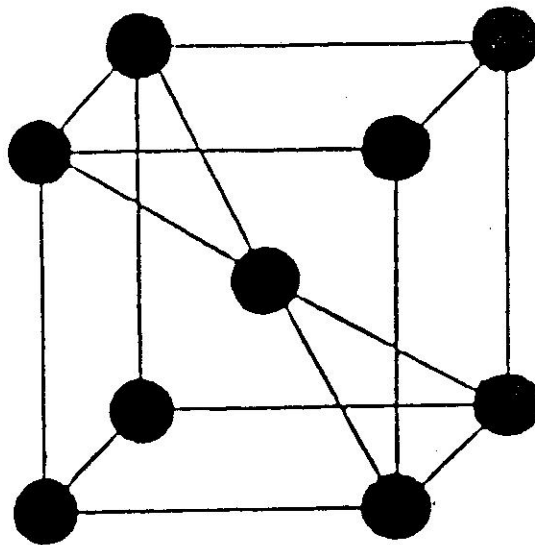
INTERSTICE TÉTRAÉDRIQUE



INTERSTICE OCTAÉDRIQUE

# STRUCTURE CUBIQUE CENTREE (C.I)

EMPILEMENT SEMI-COMPACT

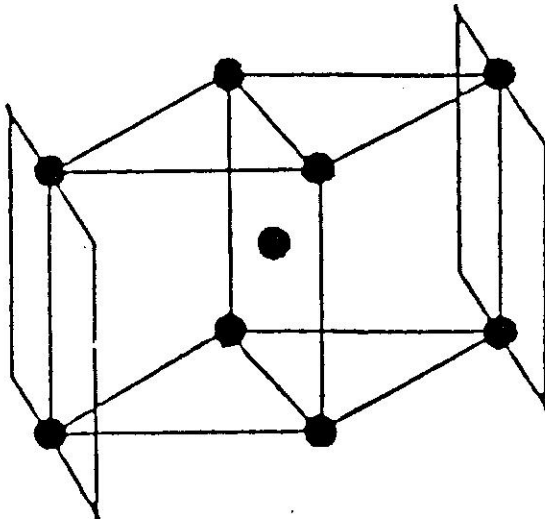


$$N = 1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$$

plan de tassage  
maximal = plan  
de la diagonale

$$\Rightarrow 4r = a\sqrt{3}$$

Coeff. remplissage = 0,68.  
Coordination = 8



$$\epsilon = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

$$V = a^3$$

$$N = 2$$

PLANS DE GRANDE COMPACTITÉ

**INSTITUT DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES ET BIOLOGIQUES**

**LYON**

**ENSEIGNEMENTS DIRIGES**

**DE**

**CHIMIE PHYSIQUE**

**ANNEE 1991-92**

**CHAPITRE 6**

**FORCES INTERMOLECULAIRES**

## **FORCES INTERMOLECULAIRES**

### **OBJECTIFS**

#### **DEVENIR CAPABLE DE:**

- Citer les forces intermoléculaires responsables de la cohésion des solides et des liquides.
- Connaître les forces d'interaction entre deux dipôles permanents, entre un dipôle permanent et un dipôle induit, entre deux molécules non polaires.
- Définir la liaison hydrogène.
- Analyser la nature et l'importance des forces de cohésion en présence dans un cas donné.

\*

### EXERCICE 1.

L'Argon cristallise à  $-190^{\circ}\text{C}$  dans le système cubique à faces centrées.

Sa maille a une arête de  $5,40 \text{ \AA}$ .

- a) En admettant que les atomes sont assimilables à des sphères rigides tangentes entre elles, calculez le volume de l'atome d'Argon en  $\text{\AA}^3$ .  
R. :  $29,14 \text{ \AA}^3$ .
- b) Calculez le volume de la maille réellement occupé dans l'Argon solide par l'atome d'Argon ( $\text{\AA}^3$  et  $\text{cm}^3$ ). En déduire le facteur de remplissage en %.  
R. : 74 %.
- c) Calculez le volume occupé par l'atome d'Argon à l'état gazeux dans les conditions normales de température et de pression.  
R. :  $37,2 \text{ \AA}^3$ .
- d) Rapport des volumes de l'Argon à l'état gazeux et solide.  
R. : 945.

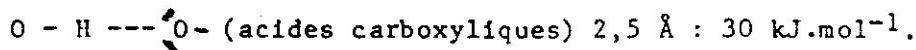
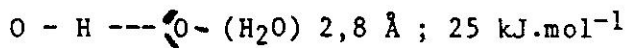
\*

### EXERCICE 2.

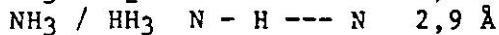
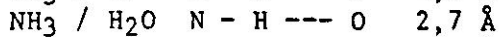
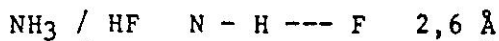
- La masse volumique du cuivre est  $9,9 \text{ g.cm}^{-3}$  ; sa maille cristalline est du type cubique à faces centrées. Calculer la longueur de l'arête de la maille sachant que la masse atomique du cuivre est 63,6.  
R. :  $3,49 \text{ \AA}$
- En supposant que les ions cuivre sont de forme sphérique et en contact entre eux, calculer le rayon d'un ion cuivre.  
R. :  $1,24 \text{ \AA}$

### EXERCICE 3.

- 1) Pourquoi H<sub>2</sub>O est-il un liquide associé par liaison hydrogène contrairement à H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te ?
- 2) Pourquoi CH<sub>4</sub> ne présente-t-il pas de liaison hydrogène ?
- 3) Pourquoi HF présente-t-il des liaisons hydrogènes contrairement à HCl ?
- 4) Pourquoi des assemblages d'un même type par exemple O - H --- O ne présentent pas les mêmes caractéristiques :

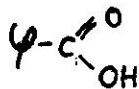


- 5) Comment peut-on expliquer l'évolution des longueurs de liaison :



### EXERCICE 4.

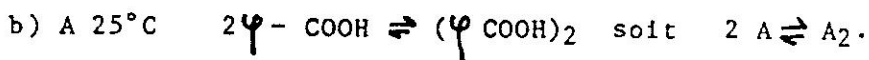
On dissout



dans du toluène  $\varphi - \text{CH}_3$

(notation  $\text{C}_6\text{H}_5 = \varphi$ ). Dans ce solvant, il n'est pas ionisé mais partiellement associé sous forme d'agrégats bimoléculaires.

- Représenter la structure d'un de ces agrégats.  
Ce genre d'association existera-t-il dans tous les solvants ?



$$\text{On donne } K = \frac{[\text{A}_2]}{[\text{A}]^2} = 1,58 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1}.$$

Si on dissout 0,122 g de A solide dans du toluène ( $V = 100 \text{ ml}$ ), calculer à l'équilibre la concentration en acide benzoïque sous forme monomoléculaire ainsi que le rapport du nombre de molécules simples au nombre de molécules associées.

Donnée :  $M(\varphi - \text{CO}_2\text{H}) = 122 \text{ g}$ .

### EXERCICE 5.

Une solution  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  d'acide benzoïque  $\varphi - \text{CO}_2\text{H}$  dans l'eau a un pH de 3,10. Une solution  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  d'acide salicylique (ortho-hydroxybenzoïque) a un pH de 2,55. Expliquer la différence de caractère acide.



## CORRECTIONS

### EXERCICE 3.

-1) Si l'on passe de  $H_2S$  à  $H_2Se$  ou à  $H_2Te$ , l'électronégativité change beaucoup ( de S à Se et Te ) donc la liaison S-H est très peu polarisée avec ces atomes.

De plus ,dans la colonne 16, de S vers Se et Te, le volume de l'atome augmente: l'approche est plus difficile.

Conclusion: pas de liaison H.

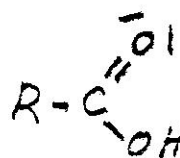
-2)  $CH_4$  n'est ni polaire, ni porteur de doublet d'électrons libres: donc pas de liaison H.

-3) Le chlore a un trop gros volume. Dès la troisième période le volume des halogène est trop important pour favoriser les liaisons H.

-4) Les assemblages sont différents car les atomes d'oxygène ont des états d'hybridation différents.

Pour  $H_2O$  oxygène en  $sp^3$   $H_2\overset{\cdot\cdot}{O}$

Pour R-COOH oxygène en  $sp^2$  avec un environnement différent.



-5) La distance est d'autant plus courte que l'électronégativité est grande.  
Or dans l'échelle des électronégativité on a:  $F > O > N$