



UE1.1
CHIMIE

Fiche de cours : ATOMES & MOLÉCULES

LISTE DES SYMBOLES DES FICHES DE COURS



- Notion tombée au **concours PASS** :
 - Une étoile ★ → 1 seule fois
 - Deux étoiles ★★ → 2 fois
 - Trois étoiles ★★★ → 3 fois ou plus



- Notion tombée au **concours PACES** :
 - Une étoile ★ → 1 seule fois
 - Deux étoiles ★★ → 2 fois
 - Trois étoiles ★★★ → 3 fois ou plus



- **Nouveauté** au programme cette année



- Partie de cours renvoyant à un **outil de méthodologie**

PLAN DU COURS

LES ATOMES

La structure de l'atome

Structure de l'atome d'Hydrogène

L'atome polyélectronique

Le tableau périodique des éléments

Description

Propriétés des éléments

Couche de valence

Définition

Exemples de couche de valence

Notion d'électronégativité

LES MOLÉCULES

Les types de liaisons

Approche qualitative de la covalence

Le modèle de Lewis

La théorie RPEV

La théorie des Orbitales Moléculaires

La théorie de l'Hybridation

Les Complexes

Généralités

La théorie du champ cristallin

Exemple de complexes

Propriétés des complexes

LES ATOMES

LES ATOMES	
LA STRUCTURE DE L'ATOME	
Atome	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Plus petite partie d'un élément existant à l'état non combiné ▪ Électriquement neutre ▪ Constitué de particules élémentaires : <ul style="list-style-type: none"> ○ d'un noyau <ul style="list-style-type: none"> - protons + neutrons - chargé \oplus - concentre la masse de l'atome - responsable des propriétés physiques de l'atome ○ d'un ou plusieurs électrons <ul style="list-style-type: none"> - gravitent autour du noyau - constituent un nuage électronique - chargés \ominus - responsables des propriétés chimiques de l'atome
Électron	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Il est défini par : <ul style="list-style-type: none"> ○ un niveau énergétique (E) (théorie des quanta) ○ un mouvement autour du noyau ○ 4 nombres quantiques issus de l'équation de Schrödinger : <ul style="list-style-type: none"> - n : nombre quantique principal - ℓ : nombre quantique secondaire - m : nombre quantique magnétique orbital - s : nombre quantique de spin
Exemple	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Structure de l'atome d'Hydrogène (un seul électron autour du noyau)

LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE
NOMBRES QUANTIQUES ASSOCIÉS À L'ÉLECTRON ★★☆

- Un électron est défini par un **quadruplet de nombres quantiques** (n, ℓ, m, s) ☆

Nombre quantique	Notion associée	Contraintes	
n Principal	Couche	$n > 0$ $n = 1, 2, 3, \dots$	$n = 1 \rightarrow$ couche K $n = 2 \rightarrow$ couche L $n = 3 \rightarrow$ couche M ...
ℓ Secondaire (ou Azimutal)	Sous-couche	ℓ peut prendre n valeurs $0 \leq \ell \leq n - 1$	$\ell = 0 \rightarrow$ sous-couche s $\ell = 1 \rightarrow$ sous-couche p $\ell = 2 \rightarrow$ sous-couche d $\ell = 3 \rightarrow$ sous-couche f
m Magnétique orbital	Orientation spatiale de l'orbitale	m peut prendre $2\ell + 1$ valeurs $-\ell \leq m \leq +\ell$	
s Spin	Orientation de l'électron dans un champ magnétique	2 valeurs $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$	$s = +\frac{1}{2} \rightarrow$ électron représenté par \uparrow $s = -\frac{1}{2} \rightarrow$ électron représenté par \downarrow

NOMBRES QUANTIQUES ASSOCIÉS À L'ÉLECTRON
TABLEAU RÉCAPITULATIF DES ORBITALES

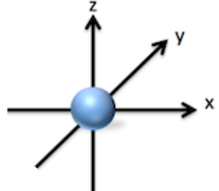
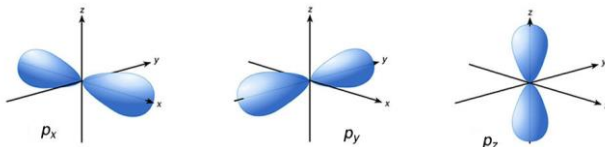
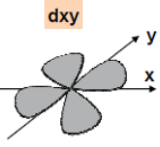
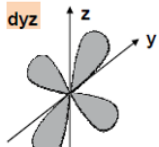
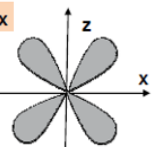
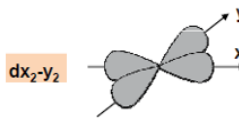
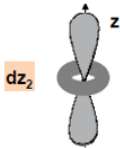
- A l'état fondamental, l'électron de l'atome d'hydrogène se trouve sur le niveau K

n	Couche	ℓ	Sous-couche	m	Orbitale(s)
1	K	0	1s	0	\square 1s
2	L	0	2s	0	\square 2s
		1	2p	-1 ; 0 ; +1	$\square \square \square$ 2p
3	M	0	3s	0	\square 3s
		1	3p	-1 ; 0 ; +1	$\square \square \square$ 3p
		2	3d	-2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2	$\square \square \square \square \square$ 3d

LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

ORBITALES ATOMIQUES (OA)

- Une **orbitale atomique (OA)** représente un **volume de l'espace** dans lequel la **probabilité de présence de l'électron est maximale**
- C'est une forme simple, une surface limite, centrée sur le noyau, qui englobe un domaine dans lequel on a 95 % de chances de trouver un électron
- Une **orbitale atomique** est définie par un **triplet de nombres quantiques (n, l, m)**
- Plus n est grand, plus la taille de l'orbitale atomique est grande
- Une orbitale atomique est représentée par une **case quantique** : □
- **Chaque orbitale peut contenir au maximum 2 électrons (de spin opposé)**

Orbitale s	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 1 OA s ▪ sphérique 		
Orbitales p	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 3 OA p ▪ Elliptiques (2 lobes) 		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Même forme ▪ Même énergie ▪ Directions ≠
Orbitales d	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 5 OA d ▪ Réparties en 2 groupes 	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>dx_y</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>dy_z</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>dz_x</p> </div> </div> <div style="border-left: 1px solid black; padding-left: 10px; margin-left: 10px;"> <p>Orbitales d_{xy} (orientées entre les axes x, y et z)</p> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>dx₂-y₂</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>dz₂</p> </div> </div> <div style="border-left: 1px solid black; padding-left: 10px; margin-left: 10px;"> <p>Orbitales d_{z2} (orientées sur les axes x, y et z)</p> </div>	

▪ Même énergie mais formes et directions ≠

★

LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

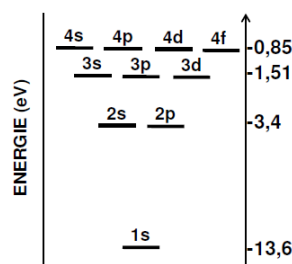
THÉORIE DES QUANTA

- Les niveaux d'énergie (E) de l'électron de l'atome d'hydrogène sont quantifiés
- Dans le cas de l'atome d'Hydrogène :

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

- E = énergie de l'électron dans la couche électronique définie par le nombre quantique principal n (unité = eV)
- n = nombre quantique principal définissant la couche électronique

- Pour l'atome d'hydrogène, les sous-couches correspondant au même n ont la même énergie (leurs niveaux sont dits dégénérés)



STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE L'ATOME POLYÉLECTRONIQUE ★★★

- Structure électronique = configuration électronique = formule électronique
- La structure électronique d'un atome polyélectronique doit respecter 3 règles / principes

Principe d'exclusion de Pauli

- Dans un atome donné, 2 électrons ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques identiques
- Dans une même case quantique, deux électrons de même triplet (n, ℓ, m) doivent différer par le nombre quantique de spin s
- Ainsi, une orbitale contient au maximum 2 électrons de spin opposé

1 électron **célibataire** ou **non apparié**



2 électrons **appariés**



Règle de Hund

- L'énergie nécessaire pour appairer 2 électrons dans une même case est supérieure à celle qui permet de disposer les électrons célibataires dans des cases différentes de la sous-couche.
- Ainsi, **le maximum d'électrons célibataires doit être disposé (spin vers le haut) dans les orbitales d'une sous-couche, avant de les appairer ★★★**
- Exemple : à l'état fondamental, dans une sous-couche p contenant 3 électrons, on placera 1 électron par orbitale :



Règle de Klechkowski

- L'énergie des sous-couches d'un même niveau n va varier à cause de l'**effet d'écran**
 - Effet d'écran : les électrons internes font écran entre le noyau et un électron i : cela modifie l'interaction entre eux.
- Le remplissage des sous-couches se fait par **ordre d'énergie croissant** :

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

- Les OA **s** contiennent au maximum **2** électrons
- Les OA **p** contiennent au maximum **6** électrons
- Les OA **d** contiennent au maximum **10** électrons
- $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 4s^2 \ 3d^{10} \ 4p^6 \ 5s^2 \ 4d^{10} \ 5p^6$

- 2 inversions à bien connaître : **(4s 3d)** et **(5s 4d)**

Exceptions à la règle de Klechkowski

- Exceptions** : Des OA s ou d pleines ou à moitié pleines ont une plus grande stabilité
 \Rightarrow un électron d'une orbitale s migre donc dans une orbitale d .

- Demi-saturation :**



- Chrome : Cr ($Z=24$) : $4s^1 3d^5$ ★
- Molybdène : Mo ($Z=42$) : $5s^1 4d^5$ ★

- Saturation :**



- Cuivre : Cu ($Z=29$) : $4s^1 3d^{10}$ ★
- Argent : Ag ($Z=47$) : $5s^1 4d^{10}$ ★★
- Or : Au ($Z=79$) : $6s^1 5d^{10}$

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE L'ATOME POLYÉLECTRONIQUE

Structure électronique complète	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dans l'ordre de remplissage : Fe (Z=26) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ ▪ Remarque : une formule donnant les sous-couches dans l'ordre des n croissants est juste sauf si la question porte sur l'ordre énergétique des sous-couches : Fe (Z=26) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
Structure électronique réduite	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Remplacement de la première partie de la formule par celle qui correspond au gaz rare qui précède : Fe (Z=26) : [Ar] $4s^2 3d^6$
Structure électronique d'un cation issu des éléments de transition	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Structure électronique d'un cation issu d'un élément de transition : la sous-couche 4s perd un électron (se vide) avant la 3d ★★★ ▪ Exemples : <ul style="list-style-type: none"> ○ Ti (Z=22) : [Ar] $4s^2 3d^2 \Rightarrow Ti^{2+}$: [Ar] $4s^0 3d^2$ ○ Fe (Z=26) : [Ar] $4s^2 3d^6 \Rightarrow Fe^{3+}$: [Ar] $4s^0 3d^5$

LE TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

- Classement des éléments par numéros atomiques **Z croissants**

7 lignes

- Les **lignes** sont appelées les **périodes**.
- Le **nombre affecté à la période** est aussi le **nombre quantique principal n** de la couche externe.

18 colonnes

- Les **colonnes** sont appelées les **groupes**.
- Dans un groupe, les éléments ont le **même nombre d'électrons (même configuration électronique)** sur la couche externe.

Bloc s

$s^1 \quad s^2$

Bloc p sauf He

$p^1 \quad p^2 \quad p^3 \quad p^4 \quad p^5 \quad p^6$

n° de groupe

1

18

n° de période

→

	Bloc d																		
	$d^1 \quad d^2 \quad d^3 \quad d^5 \quad d^5 \quad d^6 \quad d^7 \quad d^8 \quad d^{10} \quad d^{10}$																		
	3 4 5 6 7 8 9 10 11 12																		
1	H ¹ <small>Hydrogène</small>	He ² <small>Hélium</small>																	
2	Li ³ <small>Lithium</small>	Be ⁴ <small>Béryllium</small>																	
3	Na ¹¹ <small>Sodium</small>	Mg ¹² <small>Magnésium</small>																	
4	K ¹⁹ <small>Potassium</small>	Ca ²⁰ <small>Calcium</small>	Sc ²¹ <small>Scandium</small>	Ti ²² <small>Titane</small>	V ²³ <small>Vanadium</small>	Cr ²⁴ <small>Chrome</small>	Mn ²⁵ <small>Manganèse</small>	Fe ²⁶ <small>Fer</small>	Co ²⁷ <small>Cobalt</small>	Ni ²⁸ <small>Nickel</small>	Cu ²⁹ <small>Cuivre</small>	Zn ³⁰ <small>Zinc</small>	Ga ³¹ <small>Gallium</small>	Ge ³² <small>Germanium</small>	As ³³ <small>Arsenic</small>	Se ³⁴ <small>Sélénium</small>	Br ³⁵ <small>Brome</small>	Kr ³⁶ <small>Krypton</small>	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	57-71		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	89-103		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Bloc f

{

La ⁵⁷ <small>Lanthane</small>	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu ⁷¹
Ac ⁸⁹ <small>Actinium</small>	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Fs	Fm	Md	No	Lr ¹⁰³

- Les **blocs** sont nommés selon le type de la dernière orbitale occupée de la couche externe.

— : frontière entre métaux et non métaux

Métaux

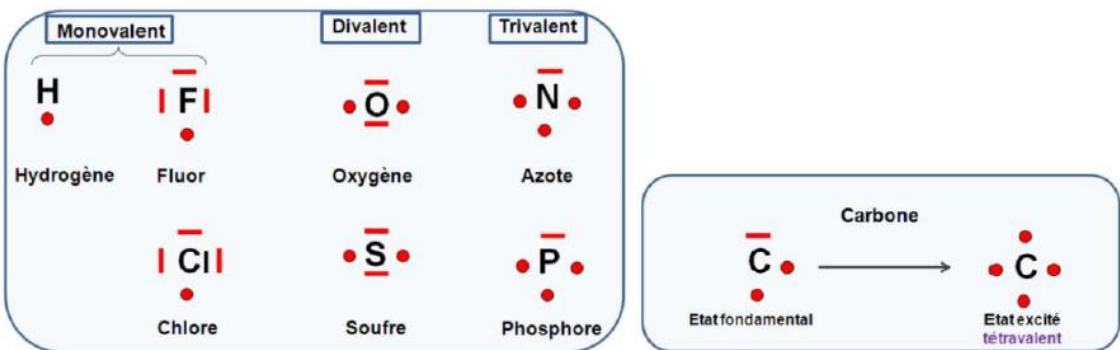
- Ils sont situés à gauche du tableau périodique, **sauf H qui n'est pas un métal ★**
- Conducteurs (chaleur, électricité)
- Ductiles (déformation plastique)
- Tendance à donner des ions positifs
- Hg (mercure) = seul métal liquide à pression standard et à 25°C**

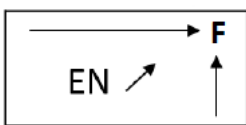
Non métaux

- Ils sont situés à droite du tableau périodique **sauf H qui est un non métal et à gauche**
- Mauvais conducteurs (isolants)
- Tendance à donner des ions négatifs
- Certains éléments sont trouvés sous forme gazeuse (soit mono soit polyatomique) : N_{2(g)} ; O_{2(g)} ; F_{2(g)} ; Cl_{2(g)} ★ ; He_(g) ; Ne_(g) ; Ar_(g) ; Kr_(g) ; Xe_(g) ; Rn_(g).
- Br (brome) = seul non métal liquide à pression standard et à 25°C sous forme Br₂ ★**

LE TABLEAU PÉRIODIQUE
PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS

Groupe	Famille	Couche externe	Propriétés
1 sauf H ★	Alcalins	ns^1 ($n \neq 1$)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alcalins à connaître : Li, Na, K ▪ Éléments électropositifs et réducteurs ▪ Cèdent facilement leur unique électron de valence (pour retrouver la configuration du gaz rare qui précède) et former des cations monovalents (Na^+; K^+) ▪ Réagissent violemment avec l'eau (sous forme métal (exemple : Na))
Hydrogène (H) :			<ul style="list-style-type: none"> ▪ Classé à part ($1s^1$) : H n'est pas un alcalin ★ ▪ Ionisation difficile : H^+ = simple proton qui ne se retrouve jamais seul ▪ Peut capter un électron supplémentaire pour former l'ion hydruure H^-
2	Alcalino-terreux ★☉	ns^2 ($n \neq 1$)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alcalino-terreux à connaître : Be, Mg, Ca ☉ ▪ Tendance à perdre deux électrons (pour retrouver la configuration du gaz rare qui précède) et former des cations divalents (Ca^{2+}; Mg^{2+}) qui donnent des sels ioniques ($CaCl_2$ et $MgCl_2$) ▪ Be a un comportement différent : il forme plutôt des composés covalents du fait de sa plus petite taille (ex : $BeCl_2$ covalent) ★
3 à 12	Éléments de transition = Métaux de transition	Remplissage des orbitales d	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Connaissance préférable des éléments de la 1^{ère} série de transition (4^{ème} période) ▪ Peuvent former des complexes ☉ ▪ Peuvent perdre un ou plusieurs électrons (degrés d'oxydation variés) ▪ Ex : Fe^{2+} (ion ferreux) ★ et Fe^{3+} (ion ferrique)
16	Chalcogènes ★★★	$ns^2 np^4$ ★★★	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Chalcogènes à connaître : O, S ★ ▪ Forment facilement des anions chargés 2- (pour retrouver la configuration du gaz rare qui suit)
17	Halogènes ★	$ns^2 np^5$	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Halogènes à connaître : F, Cl, Br, I ☉ ▪ Sont sous forme de molécules X_2 stables ▪ Éléments électronégatifs ▪ Gagnent facilement un électron (pour retrouver la configuration du gaz rare qui suit) et former des anions monovalents (F^-; Cl^-; Br^-; I^-) ▪ Se lient facilement à H pour donner des acides (exemple : HCl : acide chlorhydrique)
18	Gaz nobles = Gaz rares	$1s^2$ $ns^2 np^6$	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gaz nobles à connaître : He, Ne, Ar, Kr, Xe ▪ Couche externe totalement remplie \Rightarrow très stables ▪ Habituellement « chimiquement inertes », mais certains peuvent former des composés chimiques (exemple : XeF_4)

COUCHE DE VALENCE ★	
Électrons de valence	<ul style="list-style-type: none"> Électrons participant aux liaisons entre atomes Pour les éléments des blocs « s » et « p » : <ul style="list-style-type: none"> électrons situés dans les sous-couches ns et np avec n le plus grand ★
Couche de valence des blocs s et p	<ul style="list-style-type: none"> Couche occupée correspondant au nombre quantique n le plus grand ★ Les éléments d'un groupe donné dans la classification périodique (colonne) ont une couche de valence dont le profil est similaire LEWIS donne une représentation schématique de la couche de valence en terme de doublets (deux électrons appariés dans une même case quantique notés) et d'électrons célibataires (notés ●) permettant ensuite de relier cette structure à la représentation des molécules.
Exemples de couches externes A CONNAITRE ★★★ ★	 <p>The diagram illustrates Lewis structures for elements categorized by their valence: Monovalent (Hydrogène H, Fluor F), Divalent (Oxygène O, Soufre S), and Trivalent (Azote N, Phosphore P). It also shows the transition of Carbon (Carbone) from its ground state (Etat fondamental) to an excited tetra-valent state (Etat excité tétravalent).</p>

NOTION D'ÉLECTRONÉGATIVITÉ (EN)	
Définition	<ul style="list-style-type: none"> L'électronégativité mesure l'aptitude d'un atome A à attirer vers lui le doublet de la liaison qui l'associe à l'atome B.
Variation dans le tableau périodique	<ul style="list-style-type: none"> Augmentation de gauche à droite dans une période Augmentation de bas en haut dans un groupe Fluor = élément le plus électronégatif ★ Ordre des premiers termes à connaître : F > O > Cl ≈ N ★ EN (N) ≈ EN (Cl) Les gaz rares ne sont pas considérés pour cette notion 

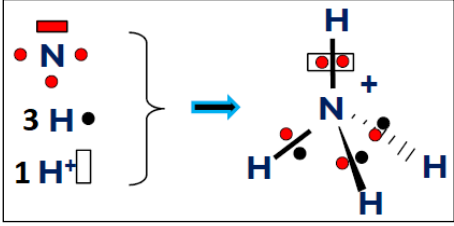
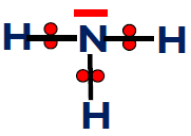
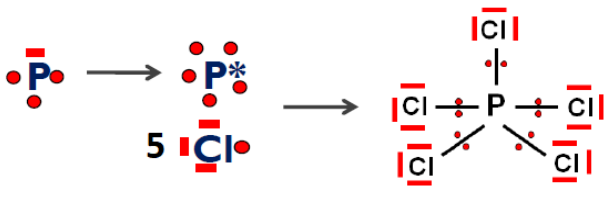
LES MOLÉCULES

LES DIFFÉRENTS TYPES DE LIAISONS ENTRE ATOMES

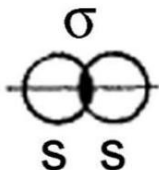
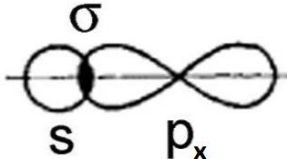
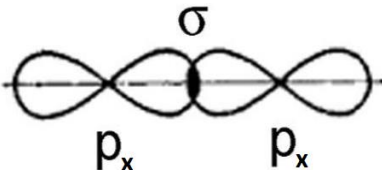
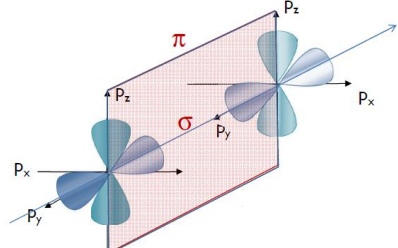
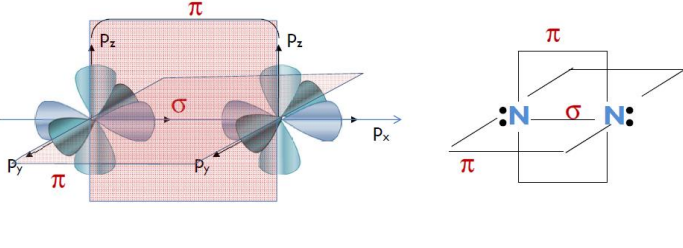
Ionique pure	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Liaison forte ▪ Attraction entre charges \oplus et \ominus ▪ Exemple : cristal ionique de Na^+ et Cl^- ▪ Non développée dans le cours
Covalente pure	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Liaison forte ▪ Résulte de la mise en commun d'électrons entre atomes identiques ▪ Exemple : Cl_2
Iono-covalente ou Covalente mixte	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Liaison forte ▪ % de liaison covalente et de liaison ionique au sein d'une même liaison ▪ Résulte de la mise en commun d'électrons entre atomes ayant des électronégativités différentes ▪ Exemple : H-Cl
Métallique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Liaison forte ▪ Cohésion du solide métallique assurée par la délocalisation de certains électrons dans des « bandes » d'énergie ▪ Non développée dans le cours
Hydrogène	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Liaison faible ▪ Non abordée dans le cours
Van der Waals	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Liaison faible ▪ Non abordée dans le cours


APPROCHE QUALITATIVE DE LA COVALENCE





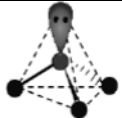
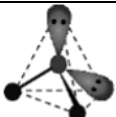
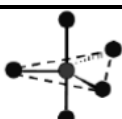
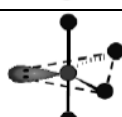
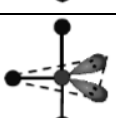
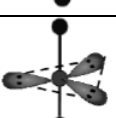
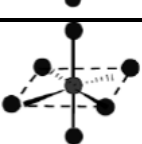
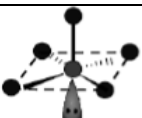
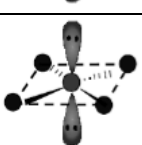
REPRÉSENTATION DE LEWIS

<p>Liaison Covalente Normale</p>	<ul style="list-style-type: none"> Chaque atome fournit un électron pour former la liaison $A\bullet + \bullet B \longrightarrow A \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{---}}} B$ Exemple : Cl_2 : $\boxed{\overline{Cl}}\bullet + \bullet\overline{\overline{Cl}} \longrightarrow \boxed{\overline{Cl} \text{---} \overline{\overline{Cl}}}$
<p>Liaison Covalente de Coordination</p>	<ul style="list-style-type: none"> Liaison covalente de coordination = liaison donneur-accepteur = liaison dative Les deux électrons de la liaison proviennent du même atome $A\bullet\bullet + B\boxed{} \longrightarrow A \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{---}}} B$ Exemple : NH_4^+ : L'azote forme 4 liaisons indiscernables : <ul style="list-style-type: none"> 3 liaisons covalentes normales avec 3 H 1 liaison covalente de coordination avec 1 H^+ 
<p>Règle du duet</p>	<ul style="list-style-type: none"> Concerne l'Hydrogène H tend à s'entourer d'un duet (= 2) d'électrons (couche externe identique à He)
<p>Règle de l'octet</p>	<ul style="list-style-type: none"> Un élément tend à s'entourer d'un octet (= 8) électrons (couche électronique externe identique à celle du gaz rare qui suit). Les éléments de la 2^{ème} période : pas plus de 8 électrons sur la couche de valence Exemple : NH_3 : l'atome d'azote est entouré de 8 électrons : 
<p>Hypervalence</p>	<ul style="list-style-type: none"> Les éléments à partir de la 3^{ème} période : possibilité de dépasser 8 électrons sur la couche de valence (due à l'existence des orbitales 3d) : notion d'hypervalence Exemple : PCl_5 : <ul style="list-style-type: none"> l'atome de phosphore doit scinder en deux son DnL de pour pouvoir former 5 liaisons avec 5 atomes de chlore l'atome de phosphore est entouré de 10 électrons \Rightarrow il est hypervalent : 

APPROCHE QUALITATIVE DE LA COVALENCE
LES DIFFÉRENTS TYPES DE LIAISONS COVALENTES

<p>Liaison σ</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Simple liaison = toujours liaison σ ▪ Résulte d'un recouvrement AXIAL de deux orbitales ▪ La liaison σ autorise la libre rotation 		
<p>Liaison π</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ de deux orbitales s ▪ exemple : H-H 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ d'une orbitale s et d'une orbitale p ▪ exemple : H-O dans H₂O 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ de deux orbitales p ▪ exemple : Cl-Cl 
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Se forme après une liaison σ dans le cas de liaison multiple (double ou triple) ▪ Résulte d'un recouvrement LATÉRAL de deux orbitales p parallèles entre elles et dans le même plan <ul style="list-style-type: none"> ○ Dans le cas d'une double liaison : la liaison π résulte d'un recouvrement latéral de deux orbitales p_z ○ Dans le cas d'une triple liaison : une liaison π résulte d'un recouvrement latéral de deux orbitales p_z, et l'autre liaison π résulte d'un recouvrement latéral de deux orbitales p_y (les orbitales p_z et p_y sont perpendiculaires entre elles) ▪ La liaison π empêche la libre rotation <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="277 1115 766 1473"> <p>▪ Cas d'une double liaison :</p> <p>▪ Exemple : O₂ : O=O (1σ + 1π) :</p>  </div> <div data-bbox="766 1115 1497 1473"> <p>▪ Cas d'une triple liaison :</p> <p>▪ Exemple : N₂ : N≡N (1σ + 2π) :</p>  </div> </div>		
<p>En pratique</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Une simple liaison est constituée d'une liaison σ ▪ Une double liaison est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π ▪ Une triple liaison est constituée d'une liaison σ et de deux liaisons π 		

APPROCHE QUALITATIVE DE LA COVALENCE LA THÉORIE RPEV	
Théorie RPEV	<ul style="list-style-type: none"> Théorie de la Répulsion des Paires Electroniques de la couche de Valence (théorie de Gillespie et Nyholm) Permet de trouver la géométrie d'une molécule
Principe	<ul style="list-style-type: none"> Les électrons des liaisons (L) et des doublets non-liants (DnL) se repoussent par interaction « électrostatique » de façon à s'aérer au maximum dans l'espace La géométrie la plus favorable est celle qui minimise les interactions entre tous ces doublets (L et DnL)
Nomenclature RPEV	<ul style="list-style-type: none"> Pour les molécules de type AX_nEm ⚡ : <ul style="list-style-type: none"> A = atome central X = atomes liés à l'atome central A (simple, double ou triple liaison) n = nombre de X E = doublet non liant ⚡ m = nombre de E m + n = p = nombre de sommets ⚡ que possède la molécule ⇒ Géométrie
Règles de fonctionnement de la RPEV	<ul style="list-style-type: none"> Les liaisons simples, doubles ou triples sont considérées de la même façon Le nuage électronique d'un DnL est plus volumineux que celui d'une L ⇒ tendance à la déformation de la structure L'importance des répulsions pour un même angle est : DnL-DnL > DnL-L > L-L Les répulsions sont d'autant plus fortes que l'angle entre les doublets est faible (répulsions à 120° et 180° négligeables)
Géométrie Globale vs Disposition des atomes	<ul style="list-style-type: none"> Géométrie globale d'une molécule ⚡ : elle tient compte des atomes et des DnL autour de l'atome central A Disposition des atomes d'une molécule ⚡ : elle ne tient pas compte des DnL de l'atome central A
 Supplément : Hybridation de l'atome central	<ul style="list-style-type: none"> Déterminer la nomenclature RPEV de la molécule (AX_nEm) Calculer le nombre de sommets : p = m + n Si p = 2 sommets ⇒ hybridation sp de l'atome central Si p = 3 sommets ⇒ hybridation sp² de l'atome central ⚡ Si p = 4 sommets ⇒ hybridation sp³ de l'atome central

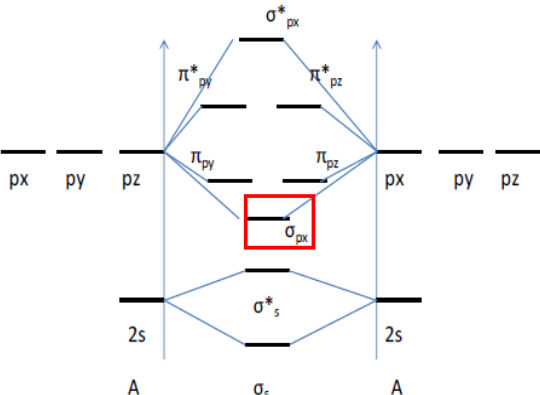
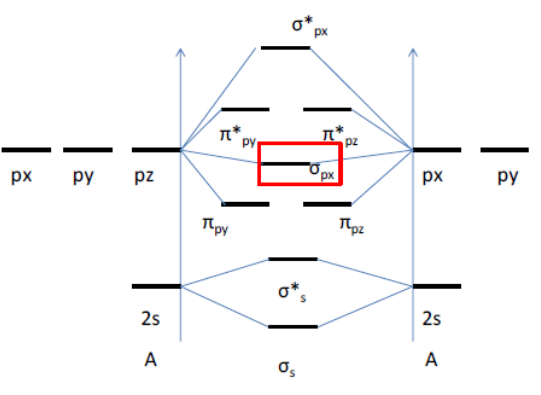
LA THÉORIE RPEV					
LES DIFFÉRENTES FORMES DE MOLÉCULES ★★★					
Liaisons (ou atomes X)	Doublets Non-liants (E)	Sigle RPEV	Forme de la molécule	Géométrie globale ★	Disposition des atomes
2	0	AX_2		Linéaire	Linéaire
3	0	AX_3		Triangulaire	Triangulaire ★
2	1	$AX_2E_1 = AX_2E$			Coudée
4	0	AX_4 ★		Tétraédrique	Tétraédrique
3	1	$AX_3E_1 = AX_3E$ ★			Pyramide à base triangle ★
2	2	AX_2E_2			Coudée
5	0	AX_5 ★		Bi-pyramide à base triangle	Bi-pyramide à base triangle ★★★
4	1	$AX_4E_1 = AX_4E$ ★			Bascule ★
3	2	AX_3E_2 ★★			T ★★★
2	3	AX_2E_3			Linéaire
6	0	AX_6		Bi-pyramide à base carrée	Bi-pyramide à base carrée
5	1	$AX_5E_1 = AX_5E$ ★			Pyramide à base carrée
4	2	AX_4E_2			Plan carré

APPROCHE QUALITATIVE DE LA COVALENCE
LA THÉORIE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES (OM)

**Orbitales
Moléculaires
(OM)**

- Une **orbitale moléculaire** est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (hybrides ou non) : notion de recouvrement des orbitales atomiques lorsque 2 atomes se rapprochent.
- **Le recouvrement de deux Orbitales Atomiques (OA) conduit à deux Orbitales Moléculaires (OM) :**
 - Une **OM liante (σ ou π)** qui est basse en énergie et qui stabilise la liaison
 - Une **OM anti-liante (σ^* ou π^*)** plus élevée en énergie et qui déstabilise la liaison
- **Le recouvrement des deux OA peut être :**
 - **AXIAL \Rightarrow OM de type σ et σ^***
 - **LATÉRAL \Rightarrow OM de type π et π^***

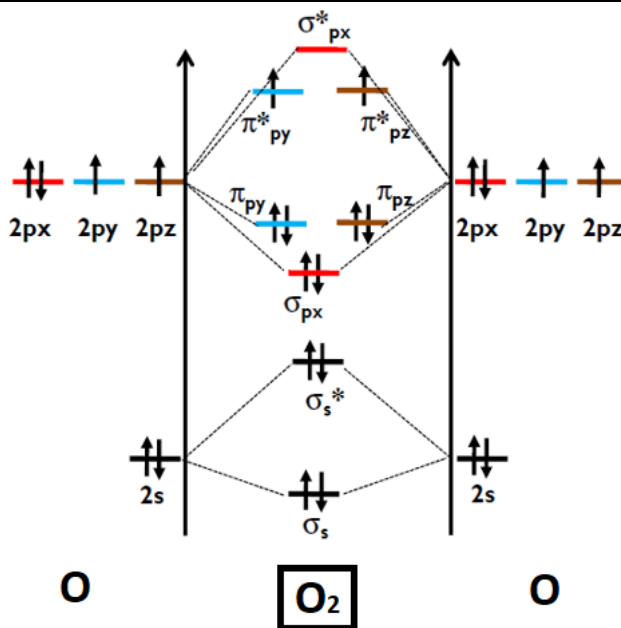
LA THÉORIE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES (OM)
DIAGRAMME POUR UNE MOLÉCULE DIATOMIQUE A-A

Principe	<ul style="list-style-type: none"> Il ne concerne que les molécules diatomiques avec 2 atomes identiques : molécules de type A-A. Seules les OA de valence des atomes sont représentées Les e- de valence se positionnent en premier dans les OM de plus basse énergie en respectant les règles de Pauli et Hund 	
Position du niveau σ_{px} par rapport aux niveaux π_{py} et π_{pz} en fonction du Z des atomes de la 2^e période	Energie de $\sigma_{px} < \text{énergie de } \pi_{py} \text{ et } \pi_{pz}$ ★ (diagramme symétrique)	Energie de $\pi_{py} \text{ et } \pi_{pz} < \text{énergie de } \sigma_{px}$ (inversion σ/π)
	Pour les molécules : O₂ ; F₂ ★	Pour les molécules : Li₂ ; Be₂ ; B₂ ; C₂ ; N₂
		
Magnétisme	<ul style="list-style-type: none"> Si la molécule possède au moins un électron célibataire, elle a des propriétés paramagnétiques. ★ Si la molécule ne possède aucun électron célibataire, elle est diamagnétique. 	
Ordre de liaison N	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center; margin-bottom: 10px;"> $N = (n - n^*) / 2$ </div> <ul style="list-style-type: none"> N = ordre de liaison (= nombre de liaisons existant entre les atomes unis) n = nombre d'électrons liants dans les orbitales σ et π (stabilisent la liaison) n* = nombre d'électrons anti-liants dans les orbitales σ^* et π^* (déstabilisent la liaison) 	<ul style="list-style-type: none"> Lorsque l'ordre de liaison est égal à 0, la molécule n'existe pas <ul style="list-style-type: none"> Exemple : He₂ Lorsque l'ordre de liaison est différent de 0, la molécule peut théoriquement se former ★

LA THÉORIE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES (OM)

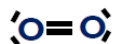
DIAGRAMME POUR LA MOLÉCULE O₂

Diagramme

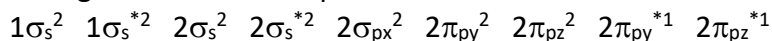


Propriétés
de O₂

- La molécule possède **deux électrons célibataires**, elle a des **propriétés paramagnétiques** (non décrit par Lewis) ★
- L'ordre de liaison de la molécule est : $N = (8 - 4) / 2 = 2$
 \Rightarrow double liaison entre les deux O (conforme à la théorie de Lewis)



- Configuration électronique de la molécule O₂ :

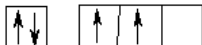
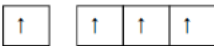
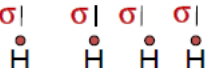
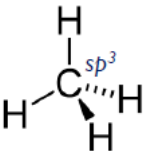

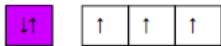
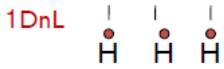
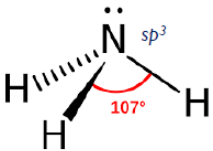


LA THÉORIE DE L'HYBRIDATION

Principe

- Lorsque les atomes se combinent pour former des molécules, leurs orbitales atomiques (s, p, d) se transforment pour donner des orbitales hybrides (sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 et d^2sp^3)
- Cette théorie permet de prédire la **géométrie de la molécule** autour de l'atome hybridé
- **2 points importants :**
 - Les e- participant aux **liaisons σ** et aux **doublets non-liants (DnL) participent à l'hybridation**
 - Les e- participant aux **liaisons π sont exclus de l'hybridation** (les OA contenant ces électrons ne s'hybrident pas)

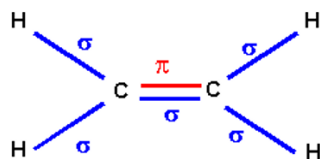
Hybridation
 sp^3
★★

- **Exemple 1 : le Carbone dans CH_4 :**
- A l'état fondamental : C ($Z=6$) : [He] $2s^2 2p^2$: 
- Pour former **4 liaisons σ** avec 4 H, C passe dans un état excité :
C (état excité) : [He] $2s^1 2p^3$: 

- **1 OA s + 3 OA p \Rightarrow 4 OA hybrides sp^3**
- **Géométrie tétraédrique (angles = $109^\circ 28'$)**
- La liaison σ autorise la libre rotation
- 
- **Exemple 2 : l'Azote dans NH_3 :**
- A l'état fondamental : N ($Z=7$) : [He] $2s^2 2p^3$: 
- N forme **3 liaisons σ** avec 3 H, et conserve son **DnL ★** :
N : 

- **1 OA s + 3 OA p \Rightarrow 4 OA hybrides sp^3**
- 
- **Géométrie tétraédrique (angles $< 109^\circ 28'$ car le DnL est plus volumineux que les liaisons). Angles = 107° .**

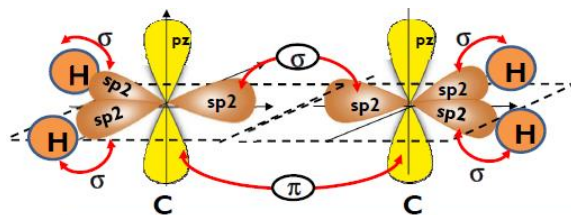
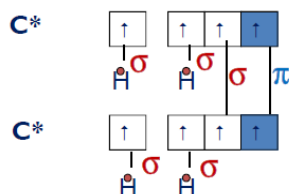
LA THÉORIE DE L'HYBRIDATION

Hybridation
 sp^2
★

- Exemple 1 : le Carbone dans l'éthylène (C_2H_4) :

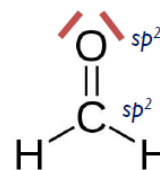
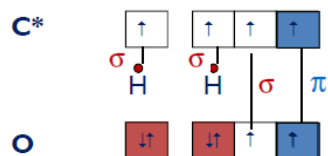


- Chaque atome de carbone forme 3 liaisons σ et 1 liaison π (exclue de l'hybridation)



- 1 OA s + 2 OA p \Rightarrow 3 OA hybrides sp^2
- 1 OA p non-hybridée sur chaque C
- Géométrie trigonale plane (angles = 120°)
- Les e- contenus dans les OM σ sont localisés entre les noyaux \Rightarrow liaisons solides
- Les e- contenus dans l'OM π sont loin des noyaux (diffus) \Rightarrow liaisons réactives
- La liaison π empêche la libre rotation

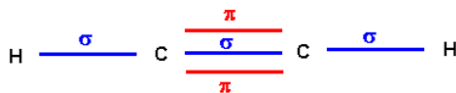
- Exemple 2 : C et O dans le méthanal = formol = formaldéhyde (H_2CO) :



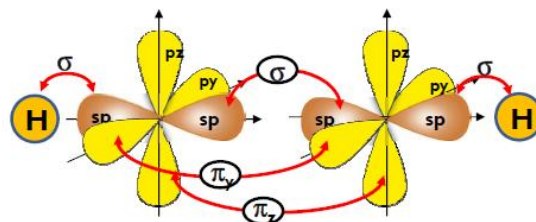
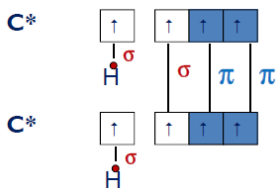
- C forme 3 liaisons σ et 1 liaison π (exclue de l'hybridation) : 1 OA s + 2 OA p \Rightarrow 3 OA hybrides sp^2 et 1 OA p reste non-hybridée
- O forme 1 liaison σ et 1 liaison π (exclue de l'hybridation) et possède 2 DnL : 1 OA s + 2 OA p \Rightarrow 3 OA hybrides sp^2 et 1 OA p reste non-hybridée
- Géométrie trigonale plane (angles = 120°)

Hybridation
sp

- Exemple : le Carbone dans l'acétylène (C_2H_2) ★ :



- Chaque atome de carbone forme 2 liaisons σ et 2 liaisons π (exclues de l'hybridation) ★



- 1 OA s + 1 OA p \Rightarrow 2 OA hybrides sp
- 2 OA p non-hybridées sur chaque C
- Géométrie linéaire (angles = 180°)

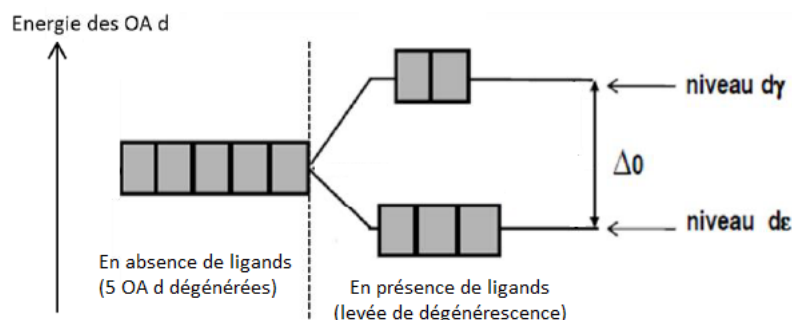
LES COMPLEXES	
Généralités	<ul style="list-style-type: none"> Les complexes résultent de l'association entre : <ul style="list-style-type: none"> un atome ou un cation central issu des métaux de transition (ex : Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{+}...) des ligands classés en 2 catégories : <ul style="list-style-type: none"> anioniques (charge = -1) : CN^{-} ; F^{-} ; Cl^{-} neutres (charge = 0) : H_2O ; NH_3 ; CO Les liaisons entre eux sont des liaisons covalentes datives ou de coordination ou donneur-accepteur : <ul style="list-style-type: none"> le ligand qui possède un doublet non-liant est le donneur de doublets ; le métal central qui possède des lacunes électroniques (OA vides) est un accepteur de doublets $L : + \square A \longrightarrow L \overset{\cdot\cdot}{\parallel} A$
Charge	<ul style="list-style-type: none"> Conservation des charges dans un complexe : Charge du complexe = charge du métal + (nombre de ligands x charge d'un ligand) ★★☆☆★ La charge du métal correspond au degré d'oxydation du métal ★★ Exemple : Fe^{3+} correspond au fer de degré d'oxydation (+ III)
Géométrie	<ul style="list-style-type: none"> Les complexes possédant 6 ligands (seuls complexes étudiés) ont tous une géométrie octaédrique (bipyramide à base carrée) ★

LES COMPLEXES

LA THÉORIE DU CHAMP CRISTALLIN

Généralités

- À l'approche des ligands, l'énergie des OA d du métal de transition central varie : il y a **levée de dégénérescence** \Rightarrow les OA d se séparent en deux groupes **d_{ϵ}** et **d_{γ}**



- Δ_0 est l'énergie de dédoublement des orbitales d = champ**
 Δ_0 est d'autant plus grande que l'interaction entre les ligands et les e- d est forte
- E_{app} est l'énergie d'appariement des électrons**

Ordre de remplissage des électrons

POUR UN LIGAND À CHAMP FORT

★★

- Forte interaction entre les ligands et les e- d du métal :

$$\Delta_0 > E_{app}$$

\Rightarrow le niveau **d_{ϵ}** est rempli avec **appariement avant** le niveau **d_{γ}** :

- e- célibataires dans le niveau **d_{ϵ}**
- appariement des e- dans le niveau **d_{ϵ}**
- e- célibataires dans le niveau **d_{γ}**
- appariement des e- dans le niveau **d_{γ}**

- Ligands à champ fort :**

- CN^- ★★
- NH_3
- CO ★

POUR UN LIGAND À CHAMP FAIBLE

★★★☉

- Faible interaction entre les ligands et les e- d du métal :

$$\Delta_0 < E_{app}$$

\Rightarrow le niveau **d_{γ}** est rempli **avant** appariement des électrons sur le niveau **d_{ϵ}** : ☉

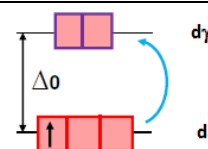
- e- célibataires dans le niveau **d_{ϵ}**
- e- célibataires dans le niveau **d_{γ}**
- appariement des e- dans le niveau **d_{ϵ}**
- appariement des e- dans le niveau **d_{γ}**



- Ligands à champ faible :**

- H_2O ★★★
- Cl^-
- Br^-
- I^-

Couleur des complexes

- Elle dépend du champ induit par les ligands
- Elle est due à une **transition électronique de type d-d**, au cours de laquelle un électron passe du niveau **d_{ϵ}** sur le niveau **d_{γ}** .
- Cette transition résulte de l'absorption d'un photon de longueur d'onde (λ) donnée
 \Rightarrow **La couleur observée pour le complexe est la couleur complémentaire de la couleur absorbée.** ☉



LES COMPLEXES	
HYBRIDATION DES OA DU MÉTAL	
Hybridation d^2sp^3 ★★★	Hybridation sp^3d^2 ★★★
<ul style="list-style-type: none"> Il n'y a pas d'électron du métal central sur le niveau $d\gamma$ <ul style="list-style-type: none"> Les orbitales $3d\gamma$ sont choisies en priorité pour réaliser l'hybridation : $3d\gamma-4s-4p$ ⇒ 6 OA hybrides d^2sp^3 	<ul style="list-style-type: none"> Il y a au moins un électron du métal central sur le niveau $d\gamma$ <ul style="list-style-type: none"> Les orbitales $3d\gamma$ ne peuvent pas être utilisées pour réaliser l'hybridation ⇒ Il faut utiliser les orbitales $4d$: $4s-4p-4d$ ⇒ 6 OA hybrides sp^3d^2
d^2sp^3 	sp^3d^2 

LES COMPLEXES	
PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COMPLEXES	
Diamagnétisme et paramagnétisme	<ul style="list-style-type: none"> Si tous les électrons du métal sont appariés : diamagnétisme (magnétisme faible qui existe généralement dans toute matière). Si le métal possède des électrons célibataires : paramagnétisme prédominant (le paramagnétisme (fort) dû aux électrons célibataires prédomine nettement sur le diamagnétisme inhérent aux autres électrons). Dans ce cas on pourra simplifier en disant que le complexe est paramagnétique. ★★★
Moment magnétique d'un complexe paramagnétique	<ul style="list-style-type: none"> Le moment magnétique (M) est de la forme : <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> $M = \sqrt{n \cdot (n + 2)} \mu_B$ </div> ★★★ <ul style="list-style-type: none"> n = nombre d'électrons célibataires dans le complexe. μ_B = magnéton de Bohr (unité de M) Remarque 1 : le calcul de n permet de connaître la force du ligand * Remarque 2 : le premier chiffre de la valeur du moment magnétique M donne le nombre n d'électrons célibataires dans le complexe