

TD – Structure de la matière

Dr, Belarbi

Exercice 1

- Établissez les structures de Lewis des composés suivants : HNO_2 , ion ammonium (NH_4^+), ion phosphate (PO_4^{3-}), ozone (O_3), ion sulfite (SO_3^{2-}), H_2CO , AlCl_3 , H_2SO_4 , IF_4^- .
- En se basant sur la structure électronique de l'atome de phosphore, expliquer la formation des molécules PCl_3 et PCl_5 .
- Les deux chlorures PCl_3 et PCl_5 existent. Expliquer pourquoi on ne connaît que le composé NCl_3 alors que le composé NCl_5 n'existe pas.
- Les atomes d'halogènes (groupe 17) possèdent tous 7 électrons de valence. On observe cependant une différence notable dans leur capacité à former des composés hypervalents avec le fluor : la molécule d'heptafluorure d'iode (IF_7) est stable et bien connue, alors que l'heptafluorure de brome (BrF_7) n'a jamais été synthétisé. **Expliquez cette différence en vous basant sur les propriétés atomiques du Brome et de l'Iode.**

Exercice 2

- Donner la géométrie des molécules suivantes, en précisant l'hybridation de l'atome central : SiH_4 , CCl_4 , C_2H_2 , BeCl_2 , BF_3 , ClF_3 , XeF_4 et SF_6 .
- On considère la molécule organique suivante : $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$
 - Donner la forme développée de cette molécule en précisant les valeurs des angles de liaison.
 - Préciser les états d'hybridation des atomes de carbone.
 - Préciser les atomes qui se trouvent dans le même plan.

Exercice 3

- Calculer, en eV et en J, l'énergie des quatre premiers niveaux de l'ion hydrogénoïde Li^{2+} .
 - Quelle énergie doit absorber un ion Li^{2+} pour que l'électron passe du niveau fondamental au premier niveau excité ?
 - Si cette énergie est fournie sous forme lumineuse, quelle est la longueur d'onde du rayonnement capable de provoquer cette transition ?
 - Calculer l'énergie à fournir pour ioniser, à partir de leur état fondamental, les ions He^+ , Li^{2+} et Be^{3+} .
 - Quelles sont les longueurs d'onde des raies limites de la série de Balmer pour He^+ ?
- On donne : Li ($Z = 3$), $1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19}\text{ J}$, $h = 6,62 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$, $c = 3 \times 10^8\text{ m/s}$.

Exercice 4

- Donnez les nombres quantiques des électrons suivants : $4s^2$, $3d^1$, $2p^3$, $4d^4$.
- En fonction des nombres quantiques du dernier électron, trouvez l'orbitale périphérique et déduisez le numéro atomique Z qui lui correspond pour chacun des quadruplets suivants : $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$, $(3, 1, 1, +\frac{1}{2})$, $(4, 1, 0, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 1, +\frac{1}{2})$.

Exercice 5

Soient les éléments : ^2He , ^9F , ^{11}Na , ^{12}Mg , ^{17}Cl , ^{19}K , ^{24}Cr , ^{26}Fe , $^{26}\text{Fe}^{2+}$, ^{29}Cu , ^{22}Ti , $^{22}\text{Ti}^{2+}$, ^{38}Sr , ^{35}Br .

- Donnez la configuration électronique de ces éléments en précisant leur période, leur groupe, leur numéro atomique, leur nom et leur famille (colonne).
- Identifiez le ou les élément(s) correspondant à chacun des énoncés suivants :
 - Éléments dont le dernier électron a pour nombres quantiques $n = 3$, $l = 1$.
 - Éléments dont le dernier électron a pour nombres quantiques $n = 5$, $l = 0$.
 - Éléments ayant 6 électrons de valence.
 - Métaux de transition.
 - Halogènes.
 - Gaz rares.
 - Éléments appartenant à la même période que le chrome et au même groupe que le fluor.
 - Classez : ^4Be , ^{20}Ca , ^{22}Ti , ^{24}Cr , ^{29}Cu , ^{38}Sr par ordre croissant de rayon atomique, d'énergie d'ionisation et d'électronégativité.

Exercice 6 – Structure et géométrie moléculaire

Pour chacune des espèces chimiques suivantes : NH_3 , CH_4 , SiO_2 , BF_3 , H_3O^+ , PCl_5 , SF_6 , ICl_3 , NH_4^+ :

1. Établir la formule de Lewis en indiquant les charges formelles éventuelles.
2. Déterminer le nombre de paires d'électrons (liantes et non-liantes) autour de l'atome central.
3. En déduire la formule VSEPR (AX_nE_m) et la géométrie moléculaire.
4. Représenter la géométrie par un schéma en perspective (3D) et indiquer les angles de liaison théoriques.
5. Préciser l'hybridation de l'atome central.
6. Discuter des écarts éventuels entre les angles théoriques et expérimentaux.

Questions complémentaires :

- a) Comparer les géométries de BF_3 et NH_3 : expliquer leurs différences.
- b) Pourquoi SF_6 est-il octaédrique parfait alors que ICl_3 est en forme de T ?
- c) Proposer une méthode expérimentale pour distinguer CH_4 (tétraédrique) d'une molécule plane.

Exercice 7 – Composition des noyaux et ions

- a) Pour chaque atome ou ion ci-dessous, calculer :
 - Le nombre de protons
 - Le nombre de neutrons
 - Le nombre d'électrons
- b) Donner la configuration électronique complète de chaque atome neutre correspondant.
- c) Parmi ces ions, lesquels sont isoélectroniques avec un gaz rare ? Préciser le gaz rare.
- d) Classer les atomes neutres par ordre croissant de :
 - Rayon atomique
 - Énergie d'ionisation
 - Électronégativité
- e) Calculer la masse atomique approximative de l'élément brome sachant qu'il existe deux isotopes stables : ^{79}Br (50,69% d'abondance) et ^{81}Br (49,31% d'abondance).
- f) L'ion $^{122}_{51}\text{Sb}^{+3}$ est-il stable ? Justifier en termes de rapport neutrons/protons.

Exercice 8

I- Dans le spectre d'absorption de l'hydrogène, on considère la transition représentée dans le graphe suivant. La longueur d'onde $\lambda_1 = 820,8 \text{ \AA}$. Déterminer la valeur de n_1 . Que représentent n_1 et λ_1 ?

II- Donnez les expressions puis calculez, pour l'atome d'hydrogène et pour l'état n_1 :

1. Le rayon du modèle de Bohr décrit par l'électron en m.
2. L'énergie nécessaire en J pour faire passer l'électron de cette orbite à l'état excité suivant. En déduire son énergie d'ionisation.

III- Calculer la longueur d'onde de la première raie et de la raie limite pour la série de Paschen et de Brackett.

IV- On donne l'ion B^{4+} . Déduire son numéro atomique puis donner les expressions et calculer, pour cet ion et pour l'état n_1 :

1. Le rayon du modèle de Bohr décrit par l'électron en \AA .
2. L'énergie en eV.

V- On admet que les raies du spectre de l'ion He^+ dans l'ultraviolet sont données par une relation analogue à celle utilisée pour l'hydrogène :

$$\tilde{\nu} = R_{\text{HHe}^+} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

- a) Donner l'expression de la constante de Rydberg de l'ion He^+ , R_{HHe^+} .
- b) En déduire la relation entre R_{HHe^+} , R_{H^+} et le numéro atomique de He.

Exercice 9

Si un atome d'hydrogène dans l'état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde λ_1 , puis émet un photon de longueur d'onde λ_2 , sur quel niveau l'électron se trouve-t-il après cette émission ?

- Premier cas : $\lambda_1 = 97,28 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 1879 \text{ nm}$.
- Deuxième cas : $\lambda_1 = 97,28 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 78,15 \text{ nm}$.

Exercice 10

1. Donner l'équation de l'énergie de l'électron sur le niveau n .
2. Calculer, en eV, les énergies correspondant aux quatre premiers niveaux de l'atome d'hydrogène. Donner une représentation schématique de ces niveaux.
3. Quelle est la plus petite quantité d'énergie que doit absorber un atome d'hydrogène pour passer de l'état fondamental à un état excité ? Représenter cette transition.

4. L'atome d'hydrogène revient à son état fondamental. Calculer la longueur d'onde de la radiation émise lors de cette transition électronique.
 5. Calculer le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène.
- On donne : $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9,109 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$.

Exercice 11

Soit un atome d'hydrogène dans son état excité ($n = 4$). Parmi tous les chemins lui permettant de revenir à son état fondamental, on retient deux possibilités :

- celui qui s'accompagne de l'émission d'un seul photon de fréquence ν_1 ;
 - celui qui s'accompagne de l'émission de trois photons de fréquences ν_2 , ν_3 et ν_4 successivement.
1. Dédurre les transitions qui interviennent dans les deux cas en précisant les valeurs des longueurs d'onde λ_1 , λ_2 , λ_3 et λ_4 correspondantes.
 2. Existe-t-il une relation entre ν_1 et la somme $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$? Si oui, dites laquelle en expliquant. On donne : $R_H = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$

Exercice 12

L'analyse, au moyen d'un réseau, de la lumière émise par un tube spectral rempli d'hydrogène montre qu'il s'agit d'un spectre de raies. Les longueurs d'onde de la série de Balmer sont données par la formule empirique :

$$\lambda_n = \lambda_0 \cdot \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

avec :

- n : entier naturel ($n > 2$)
 - $\lambda_0 = 3647,05 \text{ Å}$ ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
1. Déterminer, pour cette série de Balmer, la plus petite valeur possible de n . En déduire la longueur d'onde de la raie correspondante.
 2. Si la série est limitée du côté des UV par la raie de longueur d'onde $\lambda_{UV} = 4000 \text{ Å}$, déterminer les valeurs de n correspondant aux **quatre raies** observables. Calculer leurs longueurs d'onde.

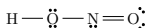
Exercice 1 — Résolution détaillée

1. Établir les structures de Lewis

1. **Configuration électronique et valence** : Compter le nombre total d'électrons de valence (ajouter $1 e^-$ par charge $-$, retrancher $1 e^-$ par charge $+$).
2. **Identifiez l'atome central** : l'atome central **A** en général c'est le moins électronégatif; les ligands **X** sont plus nombreux et plus électronégatif : $\chi(A) < \chi(X)$ (χ : électronégativité). H n'est jamais central.
3. **Squelette de Lewis : liaisons simples** : Relier les atomes par des liaisons simples (chaque liaison = $2 e^-$).
4. **Distribution des doublets et respect de l'octet/duet** : Redistribuer les électrons en respectant la règle de l'octet et du duet si possible. (sauf exceptions : B, Al peuvent être déficients).
 - Commencer par les doublets liants entre les atomes.
 - Pour les non-liants, commencer par les ligands puis l'atome central s'il en reste.
 - (**Attention** : plusieurs modèles possibles—résonance/isomères selon le contexte).
5. **Contrôle : charges formelles (et cohérence chimique)** : Calculer la charge formelle de chaque atome = électrons de valence – électrons non liants – $\frac{1}{2}$ des électrons liants).

1) HNO_2 (acide nitreux)

- Électrons de valence : $1(\text{H}) + 5(\text{N}) + 2 \times 6(\text{O}) = 18$.
- Squelette le plus stable : $\text{H}-\text{O}-\text{N}-\text{O}$ (H porté par O).
- Après saturation des O, l'octet de N impose une liaison multiple :



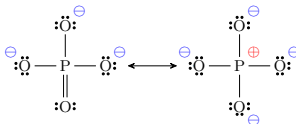
2) Ion ammonium NH_4^+

- Électrons de valence : $5 + 4 \times 1 - 1 = 8$.
- Lewis : 4 liaisons simples N-H, aucun doublet non liant sur N, charge formelle +1 sur N.

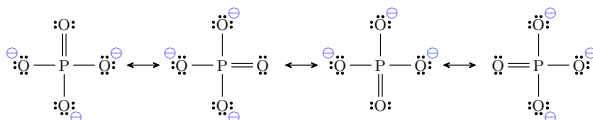


3) Ion phosphate PO_4^{3-}

- Électrons de valence disponibles : $5 + 4 \times 6 + 3 = 32$.
- Une écriture possible avec quatre liaisons simples P-O conduit à une forte séparation de charges formelles : P^+ et quatre oxygènes O^- .
- Une écriture plus usuelle, qui réduit la séparation de charges, consiste à représenter une liaison $\text{P}=\text{O}$ et trois liaisons $\text{P}-\text{O}^-$.

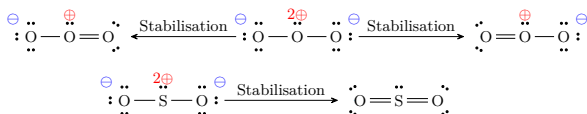


- L'hybride de résonance traduit une délocalisation de la charge négative \ominus sur les quatre oxygènes, rendant les liaisons P-O globalement équivalentes.



4) Ozone O_3 et Dioxyde de Soufre SO_2

- Électrons de valence : $3 \times 6 = 18$.
- Les deux molécules ont des structures de résonance :



i. **Ozone (O₃) : l'octet, une contrainte non négociable**

L'oxygène est un élément de **deuxième période** : sa couche de valence se limite aux orbitales 2s et 2p, sans orbitales d de valence disponibles. Il en résulte une règle structurante : **un atome d'oxygène ne peut pas dépasser 8 électrons autour de lui**.

Dans O₃, si les deux oxygènes terminaux cédaient en même temps un doublet au centre, l'atome central se retrouverait avec 10 électrons, ce qui est interdit pour un atome de période 2. La molécule adopte donc un **organisation intermédiaire** : un seul doublet participe à la liaison π à un instant donné, d'où deux formes limites équivalentes en résonance portant des charges formelles \ominus/\oplus . Autrement dit, la mésomérie de l'ozone découle directement de la contrainte de l'octet.

ii. **Dioxyde de soufre (SO₂) : possibilité d'octet étendu (hypervalence)**

Le soufre, élément de **troisième période**, dispose d'un ensemble d'orbitales 3d vacantes à énergie accessible dans les modèles usuels de chimie structurale. Cette différence change la règle du jeu : **le soufre peut accepter plus de 8 électrons** (octet étendu) en mobilisant ces orbitales comme capacité d'accueil supplémentaire.

Dans SO₂, les deux atomes d'oxygène peuvent alors contribuer **simultanément** à la formation de liaisons π avec le soufre central. On obtient une description hypervalente comportant 10 électrons autour du soufre (8 provenant des deux liaisons doubles et 2 du doublet libre), ce qui correspond à un **octet étendu (10 électrons)**. Le résultat est une structure neutre O=S=O, sans charges formelles, stable car compatible avec les possibilités électroniques d'un élément de période 3.

iii. **Principe général**

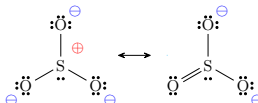
Cette comparaison met en évidence une règle clé en chimie structurale :

- **Période 2 (C, N, O, F...)** : octet strict (maximum 8 électrons). Les situations électroniquement "tendues" se résolvent souvent par la mésomérie et/ou l'apparition de charges formelles.
- **Période 3 et au-delà (Si, P, S, Cl...)** : possibilité d'octet étendu (hypervalence) via les orbitales nd, permettant parfois des formules neutres là où les analogues de période 2 restent contraints d'accepter des formes chargées.

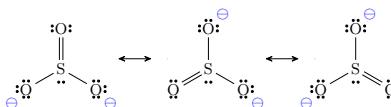
Ainsi, malgré une apparence de parenté électronique, O₃ et SO₂ obéissent à des contraintes différentes imposées par la période de l'atome central, illustrant que **la configuration électronique gouverne les architectures possibles**.

5) **Ion sulfite SO₃²⁻**

- Électrons de valence : $6 + 3 \times 6 + 2 = 26$.
- Après 3 liaisons S-O et complétion des octets des O, il reste 1 doublet sur S.
- le premier calcul de charge formelle nous révèle que le soufre a une charge positif ou l'oxygène une charge négative.



- Pour réduire les charges formelles, on écrit classiquement : 1 liaison S=O, 2 liaisons S-O⁻, avec 3 formes de résonance.



6) **Formaldéhyde H₂CO**

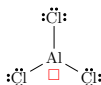
- Électrons de valence : $2 \times 1 + 4 + 6 = 12$.
- L'atome central est le Carbone (le moins électronégatif hors H).
- Avec 2 liaisons simples C-H et 1 liaison simple C-O, il manque 2 électrons au carbone pour l'octet.
- Pour compléter l'octet du Carbone sans créer de charges formelles, on forme une double liaison C=O.



- Charges formelles : $FC(C) = 4 - (0 + 4) = 0$; $FC(O) = 6 - (4 + 2) = 0$.
- Conclusion : Cette structure unique est très stable car elle respecte la règle de l'octet pour C et O, et toutes les charges formelles sont nulles. Il n'y a pas de formes de résonance significatives (pas de délocalisation).

7) **Chlorure d'aluminium AlCl_3**

- Électrons de valence : $3 + 3 \times 7 = 24$.
- L'atome central Al forme 3 liaisons simples avec les atomes de Cl.
- Chaque Cl complète son octet avec 3 doublets.
- **Bilan** : Al n'est entouré que de 6 électrons (octet incomplet). C'est une molécule déficiente en électrons.



- Charges formelles : $\text{FC}(\text{Al}) = 3 - 0 - 3 = 0$; $\text{FC}(\text{Cl}) = 7 - 6 - 1 = 0$.
- **Conséquence majeure** : À cause de cette lacune électronique ou case vide (en rouge), AlCl_3 cherche avidement un doublet d'électrons pour compléter son octet.
- C'est donc un puissant **Acide de Lewis**.

8) **Ammoniac NH_3**

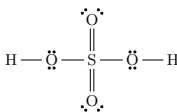
- Électrons de valence : $5(\text{N}) + 3 \times 1(\text{H}) = 8$.
- L'atome central N forme 3 liaisons simples avec les atomes d'Hydrogène.
- Il reste $8 - (3 \times 2) = 2$ électrons, soit **1 doublet non-liant** sur l'azote.
- L'Azote respecte la règle de l'octet (6 électrons de liaison + 2 du doublet = 8).



- Charges formelles : $\text{CF}(\text{N}) = 5 - 2 - 3 = 0$; $\text{CF}(\text{H}) = 1 - 0 - 1 = 0$.
- **Conséquence majeure** : La présence de ce doublet libre disponible (en bleu) fait de NH_3 une **Base de Lewis** (donneur de doublet).

9) **Acide sulfurique H_2SO_4**

- Électrons de valence : $2 \times 1 + 6 + 4 \times 6 = 32$.
- Les 2 Hydrogènes sont liés aux Oxygènes (fonction acide -OH).
- Si on respecte strictement l'octet pour le Soufre (4 liaisons simples), on obtient un Soufre chargé +2 et deux Oxygènes chargés -1.
- Pour minimiser ces charges, on forme deux doubles liaisons $\text{S}=\text{O}$ (hypervalence du soufre, 12 électrons).

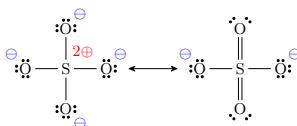


- Charges formelles : $\text{CF}(\text{S}) = 6 - (0 + 6) = 0$; tous les Oxygènes sont neutres.
- La structure hypervalente est énergétiquement favorisée car elle élimine la séparation de charge excessive.

Pour mieux comprendre la structure de l'acide sulfurique il faut passer par :

10) **Ion sulfate SO_4^{2-}**

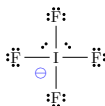
- Électrons de valence : $6 + 4 \times 6 + 2$ (charges -) = 32.
- **Approche Octet Strict** : 4 liaisons simples datives. Le Soufre est +2, les quatre Oxygènes sont -1. Séparation de charges énorme.
- **Approche Octet Étendu** (Hypervalence) : On forme 2 doubles liaisons pour annuler la charge du Soufre.
- Il y a 6 possibilités de placer ces 2 doubles liaisons sur les 4 positions (équivalentes par résonance).



- Charges formelles : $CF(S) = 0$. Les deux Oxygènes à simple liaison portent chacun une charge -1 .
- Cette structure à 12 électrons de valence autour du Soufre est la plus stable énergétiquement.

11) Ion tétrafluoroiodate IF_4^-

- Électrons de valence : $7 + 4 \times 7 + 1$ (charge $-$) = 36.
- L'atome central I forme 4 liaisons simples avec les F.
- Il reste : $36 - (4 \times 8 \text{ pour les F}) = 4$ électrons, soit **2 doublets libres** sur l'Iode.
- L'Iode est entouré de 4 liaisons + 2 doublets = 6 paires d'électrons (Hypervalence, 12 électrons).



- Charges formelles : $CF(I) = 7 - (4 + 4) = -1$. La charge négative est portée par l'atome central.

2. Formation de PCl_3 et PCl_5 (à partir de la structure électronique de P)

Pour comprendre la différence, il faut examiner les cases quantiques (orbitales) de la couche de valence du Phosphore.

A. État fondamental : Formation de PCl_3

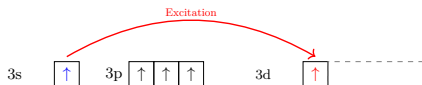
Structure électronique du Phosphore ($Z=15$) : $[Ne] 3s^2 3p^3$.



- Le phosphore possède **3 électrons célibataires** dans ses orbitales 3p.
- Il peut donc former **3 liaisons covalentes** simples avec 3 atomes de Chlore.
- \Rightarrow Formation de PCl_3 (L'atome P respecte la règle de l'octet).

B. État excité : Formation de PCl_5

Le phosphore appartient à la **3^{ème} période**. Il possède des orbitales **3d** vides accessibles énergétiquement. On peut promouvoir un électron de la couche 3s vers la couche 3d (phénomène d'hypervalence).



- Le phosphore possède maintenant **5 électrons célibataires** ($1s + 3p + 1d$).
- Il peut former **5 liaisons covalentes**.
- \Rightarrow Formation de PCl_5 (Expansion de la couche de valence).

3. Pourquoi NCl_5 n'existe pas (mais NCl_3 existe)

C'est une limite fondamentale liée à la période de l'atome :

- **L'Azote (N)** ($Z=7$) appartient à la **2^{ème} période**. Sa couche de valence est $n = 2$ (orbitales 2s et 2p).
- **Impossibilité** : Il n'existe pas d'orbitales "2d". L'azote ne peut pas promouvoir d'électron pour augmenter sa valence au-delà de 4.
- Il est bloqué à la règle de l'octet stricte : il peut former 3 liaisons (NCl_3) grâce à ses 3 électrons p célibataires, mais ne peut jamais loger 10 électrons pour faire NCl_5 .

Atome	Période	Orbitales Valence	Molécules possibles
Azote (N)	2	2s, 2p (Pas de 2d)	NCl_3 uniquement
Phosphore (P)	3	3s, 3p, 3d	PCl_3 et PCl_5

4. Pourquoi IF_7 existe alors que BrF_7 n'existe pas ?

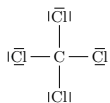
Bien que l'Iode (I) et le Brome (Br) partagent la même configuration de valence ($ns^2 np^5$) et l'accès aux orbitales d (hypervalence théorique possible), la réalité chimique est dictée par la géométrie.

- Le facteur déterminant : Rayon et Surface atomique** La différence fondamentale est la taille de l'atome central :
 - **L'Iode** ($n = 5$) possède un rayon atomique important ($r \approx 133$ pm). Cette grande taille offre une **surface sphérique suffisante** pour loger 7 atomes de Fluor autour du noyau sans qu'ils ne se gênent mutuellement.
 - **Le Brome** ($n = 4$) est nettement plus petit ($r \approx 114$ pm). Sa surface disponible est trop restreinte pour accueillir 7 ligands. Les atomes de Fluor seraient forcés d'être trop proches les uns des autres, créant des répulsions stériques insurmontables qui déstabilisent la molécule.
- Le facteur secondaire : Électronégativité** Former XF_7 oblige l'atome central à monter au degré d'oxydation extrême $+7$. L'Iode, moins électronégatif que le Brome, supporte mieux cette perte massive de densité électronique au profit des Fluors.

Exercice 2 — Résolution détaillée :

1. Donner la géométrie des molécules suivantes, en précisant l'hybridation de l'atome central :

1. Molécules SiH_4 et CCl_4

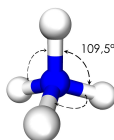
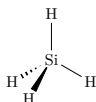


— **Structure de Lewis** : L'atome central (C ou Si) appartient au groupe A4 (Colonne 14) et possède 4 électrons de valence. Il engage ces 4 électrons dans 4 liaisons simples (σ) avec les atomes périphériques. Il ne reste aucun électron de valence sur l'atome central, donc aucun doublet non-liant (E_0).

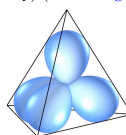
Conclusion : La molécule possède 4 directions de répulsion équivalentes, ce qui correspond au type VSEPR AX_4 .

— **Géométrie** : Tétraédrique (angles de $109,5^\circ$).

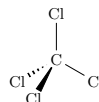
— **Hybridation** : sp^3 (combinaison d'une orbitale s et trois p) (voir la Fig. 2.21).



AX_4E_0

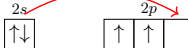


4 orbitales sp^3



1. État Fondamental

$2s^2 2p^2$



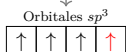
2. État Excité

$2s^1 2p^3$



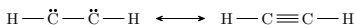
3. État Hybridé

Tétraédrique



2. Molécule C_2H_2

— C_2H_2 : Chaque carbone est lié à un H et à l'autre C par une triple liaison. On regarde la géométrie autour d'un carbone.



— Dans la structure de gauche, chaque atome de carbone ne possède que 6 électrons de valence (2 dans la liaison $\text{C}-\text{H}$, 2 dans la liaison $\text{C}-\text{C}$ simple, 2 dans le doublet). L'octet n'est pas rempli, rendant cette configuration extrêmement réactive et instable. En mutualisant leurs doublets libres, les deux carbones forment une triple liaison (une σ et deux π). Cela permet à chaque carbone d'atteindre la configuration stable de gaz rare (8 électrons de valence), rendant la structure de droite la seule représentation de Lewis physiquement correcte.

1. État Fondamental

$(2s^2 2p^2)$



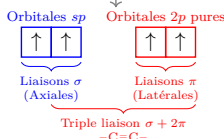
2. État Excité

$(2s^1 2p^3)$

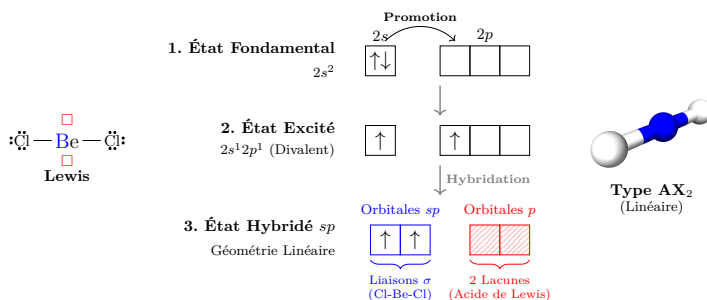


3. État Hybridé sp

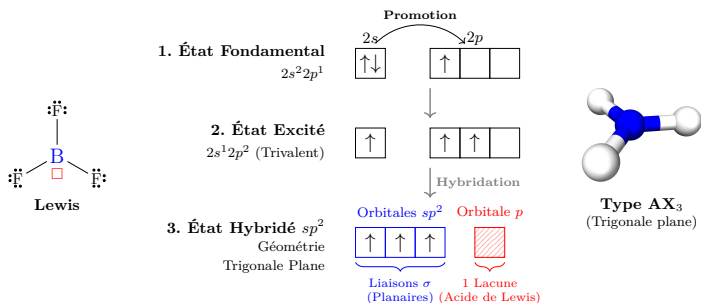
(Linéaire)



- **Analyse géométrique et électronique :**
Pour déterminer la géométrie de l'acétylène (C_2H_2), il faut considérer chaque atome de carbone indépendamment comme un centre de répulsion. Bien que le carbone soit lié à l'autre carbone par une triple liaison riche en électrons (6 électrons), le modèle VSEPR traite cette densité électronique comme un **unique domaine de répulsion** (une "super-paire"). Ainsi, chaque carbone n'est entouré que de deux directions de liaisons effectives : celle vers l'hydrogène et celle vers l'autre carbone. Pour minimiser les répulsions électrostatiques entre ces deux domaines, ils s'orientent obligatoirement à l'opposé l'un de l'autre, imposant un angle de 180° . Cette contrainte géométrique force le carbone à adopter une hybridation spécifique capable de maintenir cette linéarité tout en réservant des orbitales pour la triple liaison.
 - **Type VSEPR :** AX_2 (2 domaines de répulsion, pas de doublet libre).
 - **Géométrie :** Linéaire (angle de liaisons $\widehat{\text{HCC}} = 180^\circ$).
 - **Hybridation :** sp (mélange d'une orbitale s et d'une p).
 - **Conséquence :** Les deux orbitales p restantes sont perpendiculaires et forment les deux liaisons π .
- 3. **Molécule BeCl_2 :**
 - Dans la structure linéaire, chaque atome de chlore apporte un électron pour former une liaison covalente avec le béryllium. Le béryllium, possédant seulement 2 électrons de valence, forme deux liaisons simples $\text{Be}-\text{Cl}$. Bien que le béryllium ne remplisse pas l'octet (il n'a que 4 électrons autour de lui), cette configuration est stable car le béryllium est une exception à la règle de l'octet (élément de la 2ème période avec un nombre d'électrons de valence insuffisant pour atteindre 8). La structure linéaire avec deux liaisons simples représente la seule configuration de Lewis physiquement correcte pour cette molécule.



- **Analyse géométrique et électronique :**
Pour déterminer la géométrie du dichlorure de béryllium (BeCl_2), il faut analyser l'environnement électronique du béryllium, qui agit comme centre de répulsion unique. Le béryllium est lié à deux atomes de chlore par deux liaisons simples. Selon le modèle VSEPR, ces deux liaisons constituent deux domaines de répulsion distincts. Pour minimiser les répulsions électrostatiques entre ces deux domaines, ils s'orientent obligatoirement à l'opposé l'un de l'autre, imposant un angle de 180° . Cette contrainte géométrique force le béryllium à adopter une hybridation spécifique capable de maintenir cette linéarité parfaite, analogue à celle observée dans l'acétylène C_2H_2 où chaque carbone forme également deux liaisons dans une géométrie linéaire.
 - **Type VSEPR :** AX_2 (2 domaines de répulsion, pas de doublet libre).
 - **Géométrie :** Linéaire (angle de liaisons $\widehat{\text{ClBeCl}} = 180^\circ$).
 - **Hybridation :** sp (mélange d'une orbitale s et d'une p).
 - **Particularité :** Le béryllium ne respecte pas l'octet (4 électrons de valence seulement), mais la molécule reste stable grâce à la symétrie linéaire et la faible électronégativité du béryllium.
- 4. **Molécule BF_3 (Trifluorure de bore)**
 - Dans la structure plane, chaque atome de fluor apporte un électron pour former une liaison covalente avec le bore. Le bore, possédant seulement 3 électrons de valence, forme trois liaisons simples $\text{B}-\text{F}$. Comme pour le béryllium, le bore ne remplit pas l'octet (il n'a que 6 électrons autour de lui), mais cette configuration est stable car le bore est une exception classique à la règle de l'octet (lacune électronique). La structure plane avec trois liaisons simples représente la configuration de Lewis physiquement correcte.



— **Analyse géométrique et électronique :**

L'analyse des cases quantiques hybridées montre que les 3 orbitales sp^2 contiennent chacune un électron célibataire (flèche bleue), prêt à former une liaison σ avec un atome de fluor. Il ne reste aucun électron de valence libre sur le bore : l'orbitale p pure restante est totalement vide (lacune électronique, case rouge hachurée). Avec 3 ligands (X_3) et 0 doublet libre (E_0) autour de l'atome central **A**, nous identifions une structure de type **AX₃**.

Cette structure implique 3 domaines électroniques équivalents qui se repoussent mutuellement. Pour minimiser les tensions électrostatiques et s'éloigner le plus possible les uns des autres, ces trois domaines s'orientent vers les sommets d'un triangle équilatéral, tous dans le même plan. Les angles entre les liaisons sont donc maximisés à 120° .

— **Structure de Lewis :** Le Bore central (3 électrons de valence) forme 3 liaisons simples et se retrouve avec une **lacune électronique** (il n'a que 6 électrons autour de lui, exception à l'octet).

— **Type VSEPR :** **AX₃E₀** (3 liaisons, 0 doublet).

— **Géométrie de Base (Figure de Répulsion) :** **Trigonale Plane**. Les 3 domaines occupent le plan avec une symétrie parfaite.

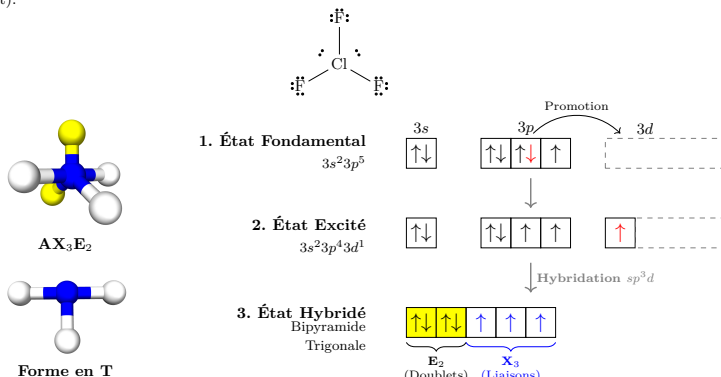
— **Géométrie Moléculaire (Réelle) :** **Trigonale Plane**. En l'absence de doublets non-liants, la géométrie des atomes est identique à la figure de répulsion. Les 3 atomes de fluor forment un triangle équilatéral autour du bore.

— **Hybridation :** Somme des domaines $n+m = 3+0 = 3$. Il faut **3 orbitales hybrides**. Combinaison : $1 \times s + 2 \times p = 3$. L'hybridation est donc sp^2 .

— **Angles de liaison :** La symétrie parfaite assure des angles $\widehat{F-B-F}$ de 120° exacts.

5. **Molécule ClF₃ (Le piège classique)**

— Dans cette structure, l'atome de chlore central forme trois liaisons simples **Cl–F** et possède deux doublets non-liants. Cela porte le nombre d'électrons de valence autour du chlore à 10 (3 doublets liants + 2 doublets libres). Le chlore, élément de la 3^{ème} période, effectue une **expansion de son octet** (hypervalence) en rendant accessibles ses orbitales d vides. C'est la seule configuration qui respecte le décompte total des électrons de valence du système ($7 + 3 \times 7 = 28e^-$ équivalent de 14 doublet, entre liant et non liant).





— **Analyse géométrique et électronique :**

L'analyse des cases quantiques hybridées permet de déduire directement la formule VSEPR : chaque électron célibataire (flèche bleue unique) formera une liaison σ avec un atome de fluor, correspondant

à un ligand **X**. Chaque paire d'électrons appariés (flèches noires antiparallèles) représente un doublet libre, noté **E**. Avec 3 électrons célibataires (**X**₃) et 2 doublets libres (**E**₂) autour de l'atome central **A** (le chlore), nous identifions immédiatement une structure de type **AX₃E₂**.

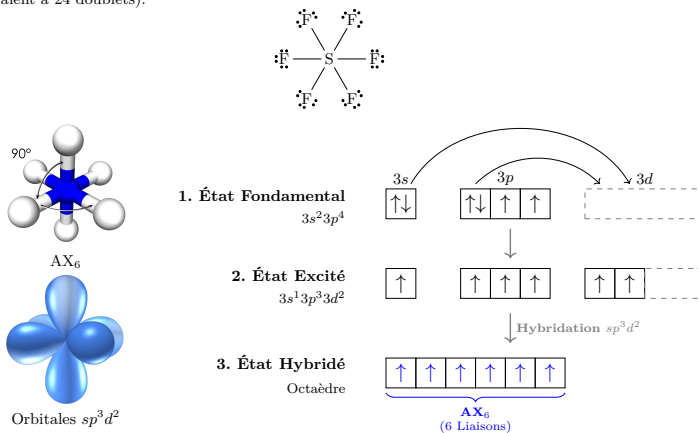
Cette structure implique 5 domaines électroniques au total (3 + 2), imposant une figure de répulsion en **bipyramide trigonale**. La règle critique est alors spatiale : les doublets non-liants (**E**), étant plus volumineux et répulsifs que les liaisons (**X**), s'installent prioritairement dans le plan équatorial (angles de 120°) pour minimiser les tensions électrostatiques.

Si on les plaçait en position axiale (angle de 90° avec 3 voisins), la molécule serait instable. Les atomes de fluor occupent donc les deux positions axiales restantes et une position équatoriale, donnant à la molécule une forme caractéristique en "**T**".

- **Structure de Lewis** : Le Chlore central (7e⁻ valence) forme 3 liaisons et conserve 7 - 3 = 4 électrons, soit **2 doublets non-liants**.
- **Type VSEPR** : **AX₃E₂** (3 liaisons, 2 doublets).
- **Géométrie de Base (Figure de Répulsion)** : **Bipyramide Trigonale**. C'est la forme imposée par les 5 domaines électroniques ($n + m = 5$) : les trois (03) liaisons bleues et les deux (02) doublets jaunes  occupent les sommets d'une bipyramide à base triangulaire.
- **Géométrie Moléculaire (Réelle)** : **Forme en T**. Ici, la position est critique. Les deux doublets jaunes , plus volumineux, s'installent obligatoirement dans le plan équatorial (triangle central) pour avoir plus de place (angles de 120°). Si l'on « éteint » mentalement ces deux volumes jaunes équatoriaux, il ne reste que l'atome central, les deux atomes axiaux (verticaux) et le dernier atome équatorial. L'ensemble dessine une lettre **T** couchée.
- **Hybridation** : Astuce pour déterminer le type : on calcule la somme des doublets ($n + m = 3 + 2 = 5$). Il faut donc **5 orbitales hybrides**. On additionne les orbitales atomiques dans l'ordre énergétique croissant jusqu'à obtenir 5 cases : $1 \times s + 3 \times p + 1 \times d = 5$. L'hybridation est donc **sp³d**.
- **Distorsion** : La forte répulsion des deux doublets libres comprime l'angle FCF à environ 87,5° (au lieu des 90° théoriques).

6. Molécule SF₆ (L'hypermvalence parfaite)

- Dans cette structure emblématique, l'atome de soufre central forme six liaisons simples **S—F** identiques, sans doublet non-liant. Cela porte le nombre d'électrons de valence autour du soufre à 12 (6 doublets liants). Le soufre, élément de la 3^{ème} période, effectue une **expansion maximale de son octet** (hypermvalence) en hybridant ses orbitales et en utilisant ses orbitales 3d vacantes. C'est une configuration stable qui respecte parfaitement le décompte total des électrons de valence du système (6 + 6 × 7 = 48e⁻, équivalent à 24 doublets).



- **Analyse géométrique et électronique** :

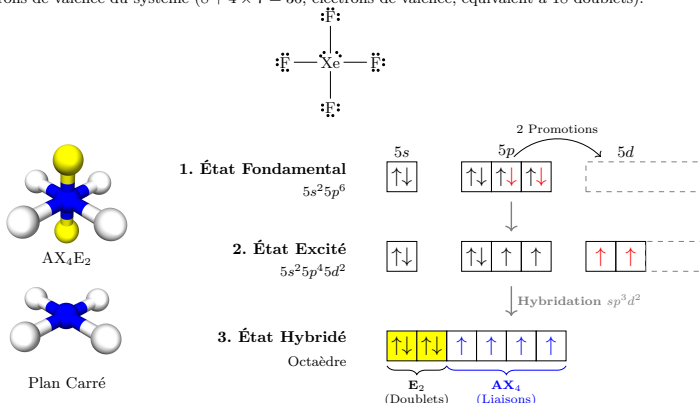
L'analyse des cas quantiques hybridés permet de déduire directement la formule VSEPR : chaque orbitale hybride contient un électron célibataire (flèche bleue), prêt à former une liaison σ avec un atome de fluor (ligand **X**). Contrairement au cas précédent, il n'y a ici aucun doublet libre résiduel. Avec 6 électrons célibataires (**X**₆) et 0 doublet libre (**E**₀) autour de l'atome central **A** (le soufre), nous identifions une structure idéale de type **AX₆**.

Cette structure implique 6 domaines électroniques équivalents, imposant une figure de répulsion haute-ment symétrique : l'**Octaèdre**. Ici, la logique spatiale est simplifiée par l'absence de doublets non-liants. Tous les sommets de l'octaèdre sont géométriquement équivalents (angles de 90° partout). Il n'y a pas de compétition pour des positions "plus spacieuses" comme dans la bipyramide trigonale. Les 6 atomes de fluor s'installent donc aux sommets d'un octaèdre régulier autour du soufre.

- **Structure de Lewis** : Le Soufre central (6 électrons valence) utilise tous ses électrons pour former 6 liaisons simples avec le Fluor. Il ne reste aucun électron libre ($6 - 6 = 0$).
- **Type VSEPR** : AX_6E_0 (6 liaisons, 0 doublet).
- **Figure de répulsion** : Octaèdre (6 directions équivalentes).
- **Géométrie moléculaire** : **Octaèdre Régulier**. En l'absence de doublets libres perturbateurs, la géométrie réelle des atomes se confond parfaitement avec la figure de répulsion des électrons.
- **Hybridation** : Astuce pour déterminer le type : on calcule la somme des domaines ($n + m = 6 + 0 = 6$). Il faut donc **6 orbitales hybrides**. On additionne les orbitales atomiques dans l'ordre énergétique croissant : $1 \times s + 3 \times p + 2 \times d = 6$. L'hybridation est donc sp^3d^2 .
- **Angles de liaison** : La symétrie parfaite de l'octaèdre assure des angles FSF de 90° exacts, sans distorsion angulaire.

7. Molécule XeF₄

- Dans cette structure géométrique particulière (Plan carré), l'atome de xénon central forme quatre liaisons simples **Xe–F** identiques, mais conserve **deux doublets non-liants**. Cela porte le nombre d'électrons de valence autour du xénon à 12 (4 doublets liants et 2 libres). Le xénon, gaz noble de la 5^{ème} période, effectue une **expansion de son octet** (hypervalence) en utilisant ses orbitales *5d* vacantes pour loger les électrons dé-appariés. C'est une configuration stable qui respecte parfaitement le décompte total des électrons de valence du système ($8 + 4 \times 7 = 36$, électrons de valence, équivalent à 18 doublets).



- **Analyse géométrique et électronique** : L'analyse des cas quantiques hybridés montre une différence majeure avec le cas précédent : nous avons bien 6 orbitales hybrides, mais elles ne sont pas toutes occupées par des électrons célibataires. Nous comptons 4 électrons célibataires (flèches bleues) qui formeront les liaisons σ avec le Fluor (**X**), et 2 doublets déjà appariés (flèches noires) qui constitueront les doublets non-liants (**E**). Avec 4 ligands et 2 doublets libres autour du Xénon (**A**), nous identifions une structure de type **AX₄E₂**.

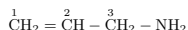
Cette structure implique toujours 6 domaines électroniques ($4 + 2$), ce qui impose la figure de répulsion de l'**Octaèdre**. Cependant, la compétition spatiale est féroce. Les deux doublets non-liants (**E**) sont beaucoup plus volumineux et répulsifs que les liaisons simples.

Pour minimiser les tensions (répulsions électrostatiques), ces deux doublets doivent s'éloigner le plus possible l'un de l'autre. Dans un octaèdre, la distance maximale est l'angle de 180° . Les doublets s'installent donc en positions opposées (axiales), laissant le plan équatorial aux 4 atomes de fluor.

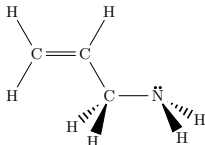
- **Structure de Lewis** : Le Xénon central (8 électrons valence) forme 4 liaisons simples et conserve $8 - 4 = 4$ électrons, soit **(02) deux doublets non-liants**.
- **Type VSEPR** : AX_4E_2 (4 liaisons, 2 doublets).
- **Géométrie de Base (Figure de Répulsion)** : **Octaèdre**. C'est la forme qu'on obtient si on regarde tous les domaines électroniques sans distinction (les 4 liaisons bleues plus les 2 doublets jaunes ●). Ils occupent tout l'espace tridimensionnel disponible.
- **Géométrie Moléculaire (Réelle)** : **Plan Carré**. Pour visualiser la molécule réelle, il faut « éteindre » mentalement les doublets non-liants (les zones jaunes ●). Si l'on retire ces deux volumes jaunes situés au-dessus et en-dessous du plan, il ne reste que les 4 atomes de fluor qui dessinent un carré parfait autour du xénon. La molécule est donc plane.
- **Hybridation** : Calcul de la somme des domaines : $n + m = 4 + 2 = 6$. Il faut **6 orbitales hybrides**. Comme pour le SF₆, on mobilise : $1 \times s + 3 \times p + 2 \times d = 6$. L'hybridation est toujours sp^3d^2 .
- **Angles de liaison** : Bien qu'il y ait des doublets libres, leur position symétrique (à 180° l'un de l'autre) annule leurs effets de distorsion sur le plan équatorial. Les répulsions s'équilibrent parfaitement, conservant des angles FXeF de 90° stricts.

2. Molécule mixte : Allylamine $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

Pour plus de clarté, nous numérotons la chaîne carbonée de gauche à droite :



a) Forme développée et angles de liaison :



- **Autour de C1 et C2 (Double liaison) :** Chaque carbone possède 3 domaines de répulsion (Type AX_3). La géométrie est **plane trigonale**.

$$\text{Angles } \widehat{\text{HCH}} \text{ et } \widehat{\text{CCC}} \approx 120^\circ$$

- **Autour de C3 (Simple liaison) :** Le carbone est lié à 4 atomes (2H, 1C, 1N). Type AX_4 . La géométrie est **tétraédrique**.

$$\text{Angles } \widehat{\text{HCH}} \approx 109,5^\circ$$

- **Autour de l'Azote (N) :** L'azote possède 3 liaisons et 1 doublet non-liant. Type AX_3E_1 . La géométrie est **pyramidale à base trigonale**. Le doublet libre comprime légèrement les angles.

$$\text{Angles } \widehat{\text{HNH}} \approx 107^\circ$$

b) États d'hybridation des carbones :

Pour déterminer l'hybridation, on compte les voisins directs (σ) et les doublets libres.

Atome	Domaines VSEPR	Type	Hybridation
C1	3 (2 simples + 1 double)	Plan	sp^2
C2	3 (2 simples + 1 double)	Plan	sp^2
C3	4 (4 liaisons simples)	Tétraèdre	sp^3
N	4 (3 simples + doublet libre)	Tétraèdre	sp^3

c) Atomes dans le même plan :

La double liaison $\text{C}_1 = \text{C}_2$ bloque la rotation et impose une géométrie plane rigide.

- Les atomes **obligatoirement coplanaires** sont les deux carbones de la double liaison (C_1, C_2) ainsi que les 4 atomes qui leur sont directement liés.
- **Liste des 6 atomes coplanaires :** C_1, C_2 , les deux H liés à C_1 , le H lié à C_2 , et le carbone C_3 , et l'azote N