



# Tutorat Lyon Est

Année Universitaire 2023 – 2024

## Unité d'Enseignement Spécialité Pharmacie

Annales classées corrigées : liaisons chimiques, orbitales  
moléculaires

Correction détaillée

## Correction rapide

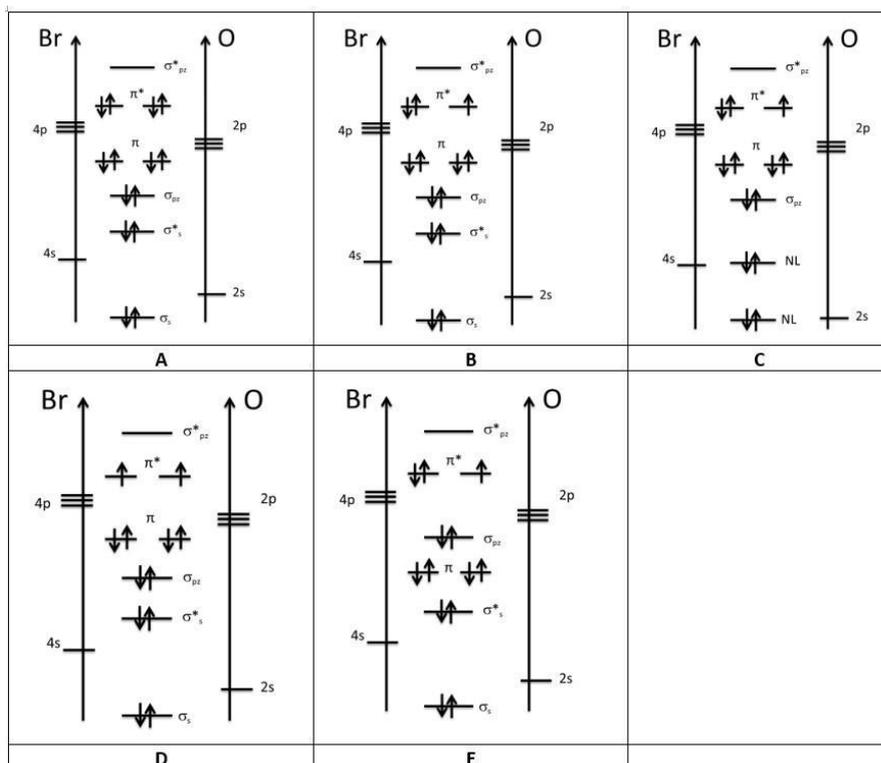
<u>Questions</u>	<u>Réponses</u>
Annale 2022-2023 Examen terminal	
1	B
2	BE
3	E
Annale 2021-2022 Examen de rattrapage	
3	E
4	ACE
Annale 2020-2021 PASS	
9	B
10	BCD
11	AD



## Annale 2022-2023 Examen terminal

### Question 1 – Parmi les diagrammes énergétiques moléculaires A à E suivants, quel est celui correspondant à la molécule de BrO : B

Les énergies des orbitales atomiques de valence de l'oxygène  ${}^8\text{O}$  et du brome  ${}^{35}\text{Br}$  sont :  $2s(\text{O}) = -28,7 \text{ eV}$  ;  $2p(\text{O}) = -13,6 \text{ eV}$  ;  $4s(\text{Br}) = -23,8 \text{ eV}$  ;  $4p(\text{Br}) = -11,8 \text{ eV}$ . L'électronégativité de  ${}^8\text{O}$  est de 3,44 et l'électronégativité de  ${}^{35}\text{Br}$  est de 2,96.



- A. Le diagramme A
- B. Le diagramme B
- C. Le diagramme C
- D. Le diagramme D
- E. Le diagramme E

On commence par trouver le nombre d'électrons de chaque atome puis on verra pour la molécule.

Pour le Brome  $Z = 35$  :

Comme il est dans la colonne des halogènes, on sait qu'il possède 7 électrons de valence.

Pour l'Oxygène  $Z = 8$  :

$1s^2 2s^2 2p^4$ , donc :

$2s^2 2p^4 = 6$  électrons

Ce qui fait 13 électrons en tout. Comme la molécule est neutre, on n'a pas à ajouter ou retirer d'électrons.

**A FAUX** car le diagramme comporte 14 électrons.

**D FAUX** car le diagramme comporte 12 électrons.

**C FAUX** car  $2s(O) = -28,7 \text{ eV}$  et  $4s(Br) = -23,8 \text{ eV}$  donc la différence est  $< 10\text{eV}$ , il ne peut donc pas y avoir de non liants entre ces derniers.

**E FAUX** car les électrons sur  $\sigma$  ont une énergie plus basse que ceux sur  $\pi$ .

Donc par élimination : **B VRAI**

**Question 2 – Concernant la molécule  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , quelle(s) est(sont) la (les) proposition(s) exacte(s) : BE**

On donne :  ${}_8\text{O}$ ,  ${}_{16}\text{S}$  et  ${}_{17}\text{Cl}$ . Électronégativités selon Pauling :  $S = 2,58$  ;  $\text{Cl} = 3,16$  ;  $\text{O} = 3,4$ .

- A. Elle est diamagnétique.
- B. Elle est paramagnétique.
- C. Elle possède un ordre (indice) de liaison 2.
- D. Elle possède un ordre (indice) de liaison 1.
- E. Elle possède un ordre (indice) de liaison 1,5.

**A FAUX**, elle a un nombre impair d'électrons, elle est donc paramagnétique.

**B VRAI**, cf item A.

**C FAUX, D FAUX, E VRAI**

$$OL = \frac{nb e^- OM \text{ liantes} - nb e^- OM \text{ anti liantes}}{2}$$

$$OL = 6 - 3/2 = 1,5$$

**Question 3 – Concernant la molécule BrO et l’anion BrO<sup>-</sup>, quelle(s) est(sont) la (les) proposition(s) exacte(s) : E**

L'électronégativité de 8O est de 3,44 et l'électronégativité de 35Br est de 2,96.

- A. L'anion BrO<sup>-</sup> est plus stable que BrO.
- B. La liaison de l'anion BrO<sup>-</sup> est plus courte que celle de BrO.
- C. L'ordre (indice) de liaison de l'anion BrO<sup>-</sup> est plus grand que celui de BrO.
- D. L'anion BrO<sup>-</sup> est paramagnétique.
- E. L'énergie d'ionisation de BrO est inférieure à 11,8 Ev.

**A FAUX** La molécule BrO est stable, si on lui ajoute un électron on lui fera perdre sa stabilité, donc elle deviendra moins stable.

**B FAUX** Si on ajoute un électron, il se mettra sur OM anti-liante car c'est ici qu'il reste de la place, donc l'indice de liaison diminue donc la longueur de la liaison augmente (les deux sont inversement proportionnels).

**C FAUX** cf item B.

**D FAUX** Comme on avait un nombre impair d'électrons (paramagnétique), si on en ajoute un, la molécule aura un nombre pair d'électrons et sera donc diamagnétique.

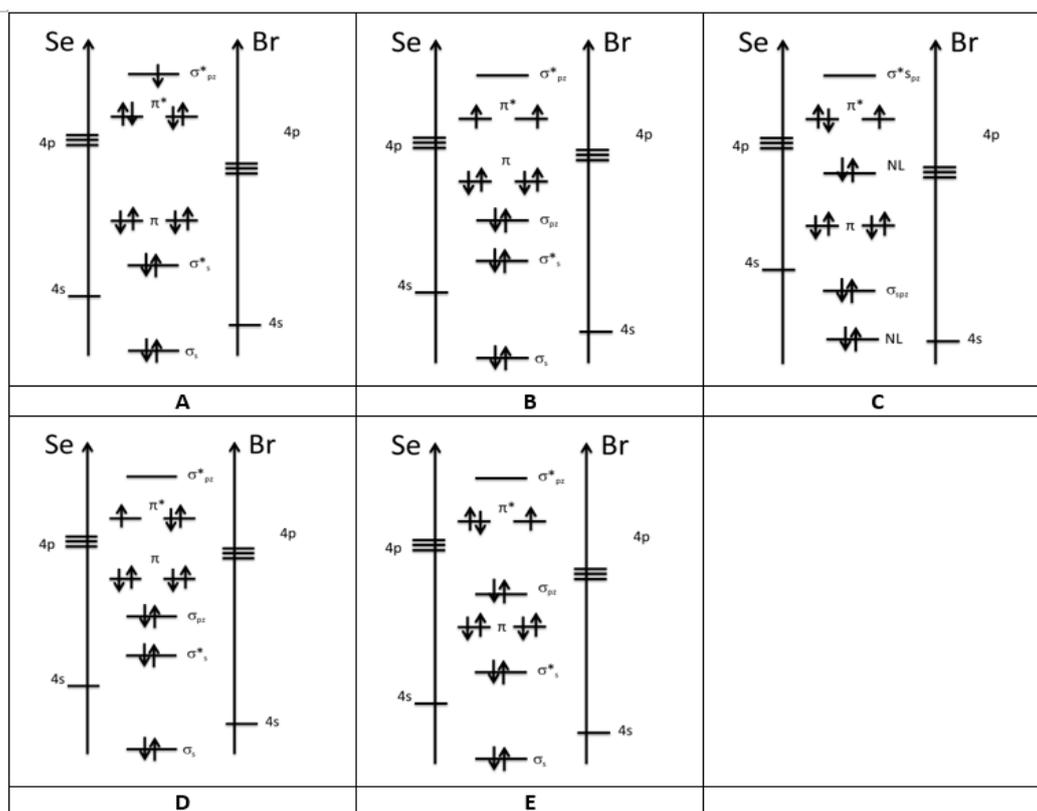
**E VRAI** On peut voir sur le diagramme que le dernier électron est au dessus de 4p(Br) qui a une énergie de -11,8 eV, donc son énergie d'ionisation est bien inférieure à 11,8 eV.

## Annale 2021-2022 Examen de rattrapage

### Question 3

Les énergies des orbitales atomiques de valence du sélénium  $_{34}\text{Se}$  et du brome  $_{35}\text{Br}$  sont :

$4s(\text{Se}) = -19 \text{ eV}$  ;  $4p(\text{Se}) = -12 \text{ eV}$  ;  $4s(\text{Br}) = -24 \text{ eV}$  ;  $4p(\text{Br}) = -12,6 \text{ eV}$ . Parmi les diagrammes énergétiques moléculaires A à E suivants, quel est celui correspondant à la molécule de  $\text{SeBr}$  :



- A. le diagramme A
- A. le diagramme B
- B. le diagramme C
- C. le diagramme D
- D. le diagramme E

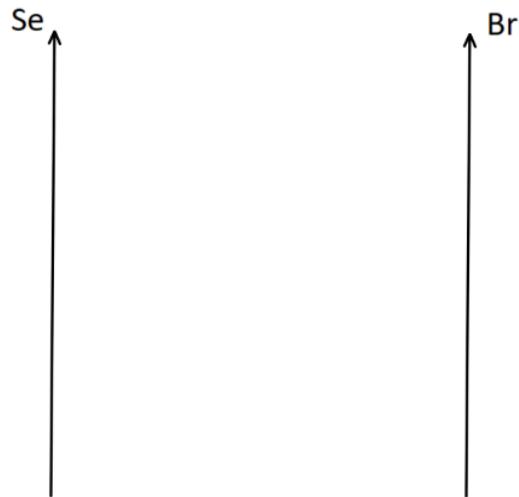
On commence par écrire les configurations électroniques du sélénium et du brome pour trouver leur nombre d'électrons de valence :

Sélénium :  $Z = 34 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$

Brome :  $Z = 35 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

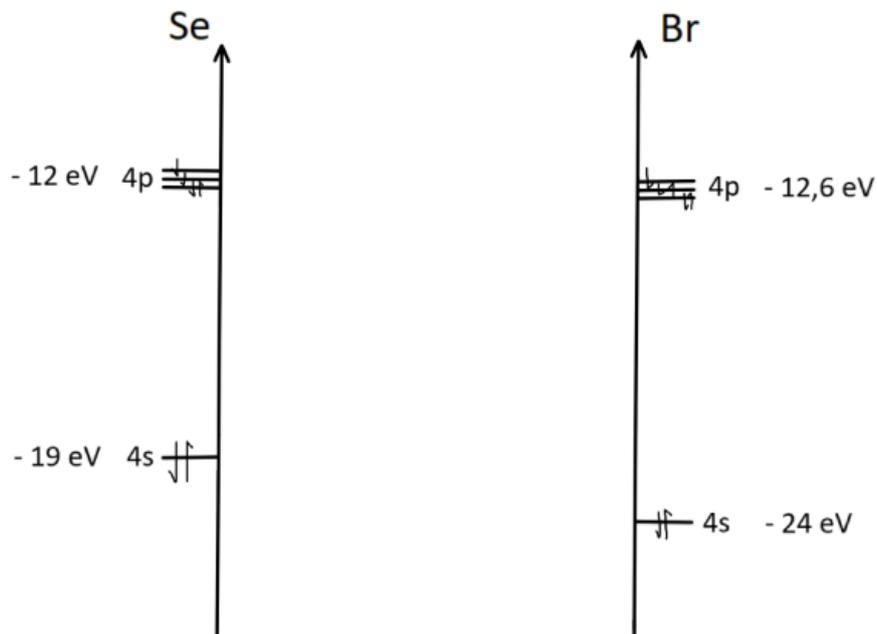
Il y aura donc au total  $6 + 7 = 13$  **électrons de valence** à placer sur le diagramme  $\rightarrow$  **B FAUX** (car seulement 12 électrons sont représentés sur le diagramme).

On peut ensuite commencer à tracer les diagrammes. Par convention, l'atome le moins électro-négatif est placé à gauche : ici il s'agit du sélénium :



On regarde ensuite les niveaux d'énergie de chaque sous-orbitale atomique (sélénium en bleu, brome en orange) :

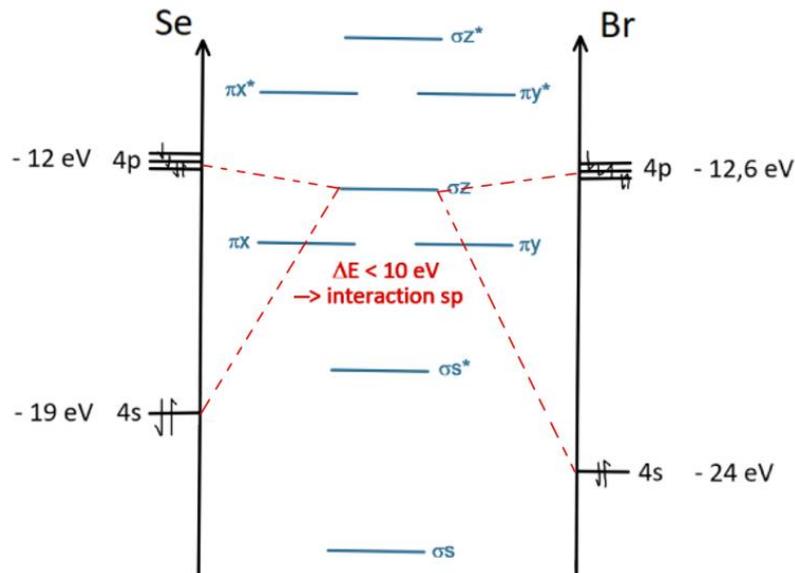
- 4s(Br) = - 24 eV
- 4s(Se) = -19 eV
- 4p(Br) = - 12,6 eV
- 4p(Se) = - 12 eV



On observe que chaque orbitale atomique a une différence d'énergie inférieure à 10 eV avec au moins une orbitale atomique de l'autre atome. Donc il n'y aura pas d'orbitale atomique non liante → **C FAUX**.

On regarde ensuite s'il y a une interaction sp : une interaction sp se produit lorsque la différence d'énergie entre une orbitale s d'un atome et une orbitale p de l'autre atome est inférieure à 10 eV. Ici, cela est le cas entre la 4s du sélénium et la 4p du brome → il y a donc une interaction sp.

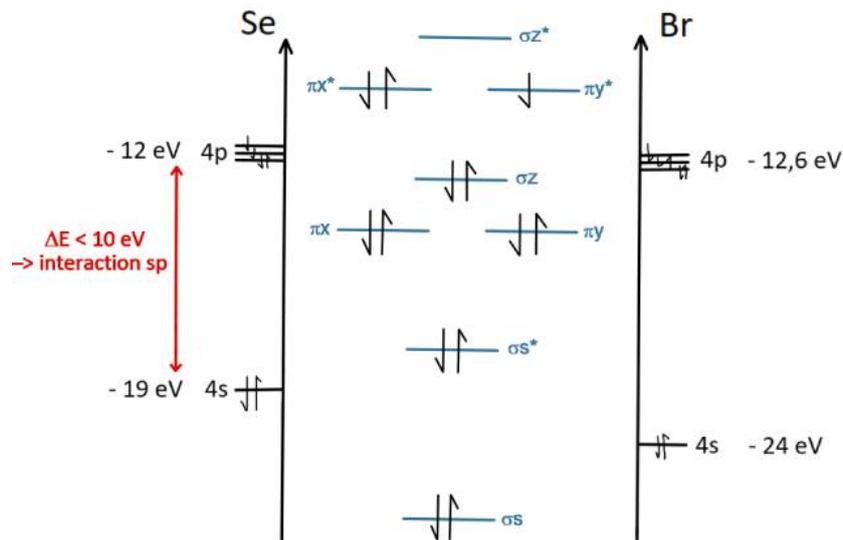
Il y a donc une remontée de l'orbitale liante  $\sigma_z$  au-dessus des orbitales  $\pi_x$  et  $\pi_y$  :



→ **A FAUX** (pas d'orbitale moléculaire  $\sigma_z$ ) et **D FAUX** (pas de remontée de l'orbitale  $\sigma_z$ ).

Donc **E VRAI**.

On peut enfin faire le remplissage électronique du diagramme, en partant de l'orbitale moléculaire de plus basse énergie :



#### Question 4

Concernant la molécule SeBr ( $_{34}\text{Se}$  et  $_{35}\text{Br}$ ), quelle(s) est(sont) la (les) proposition(s) exacte(s) :

- F. l'ordre (indice) de liaison est égal à 1,5
- G. elle présente une double liaison
- H. son ionisation entraîne une augmentation de l'ordre (indice) de liaison
- I. son ionisation nécessite plus de 12 eV
- J. l'ion  $\text{SeBr}^-$  possède une liaison plus longue que SeBr

**A VRAI.**  $OL = (nb\ e^-_{OM\ liantes} - nb\ e^-_{OM\ anti-liantes}) / 2 = (8 - 5) / 2 = 3/2 = 1,5.$

**B FAUX** car son ordre de liaison est de 1,5 et non de 2.

**C VRAI** car l'électron retiré serait celui de plus haute énergie, qui se trouve sur une orbitale moléculaire antiliante ( $\pi^*$  ou  $\pi^*_y$ ).

On aurait donc :  $OL = (8 - 4) / 2 = 4/2 = 2.$

**D FAUX** L'ionisation de cette molécule arracherait un électron non liant. Dans cette condition, l'ionisation nécessitera une énergie moins importante que pour ioniser un atome isolé. Ainsi, l'ionisation de la molécule SeBr nécessitera moins de 12 eV.

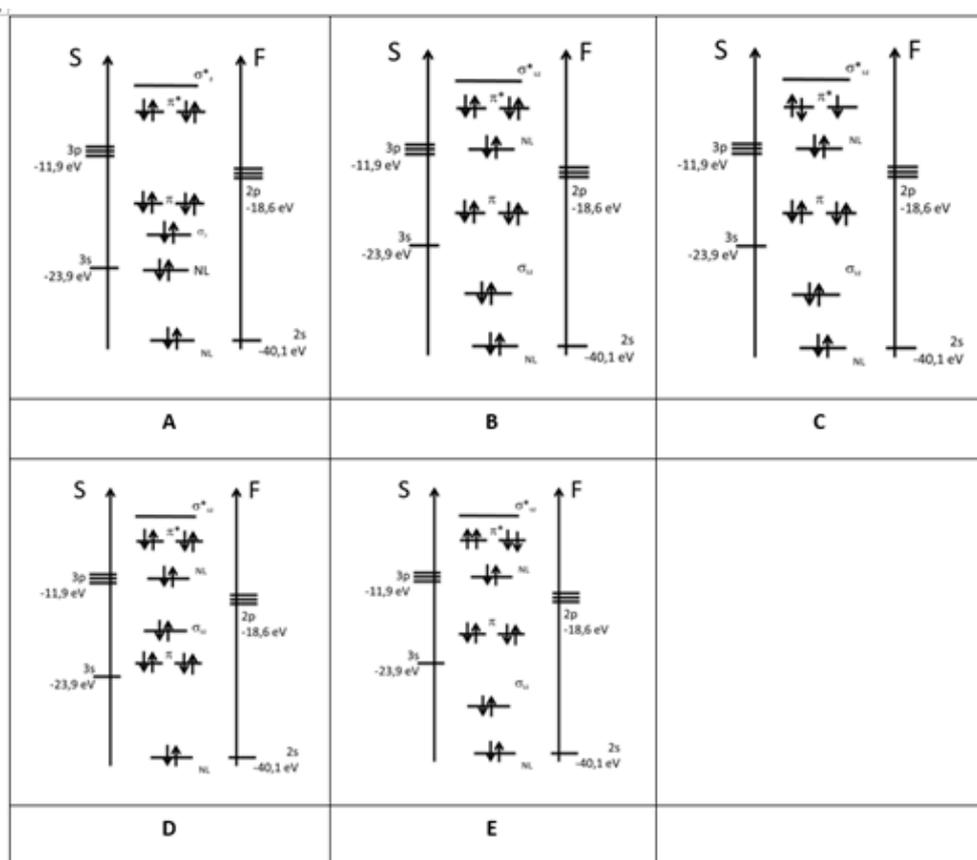
**E VRAI** En effet l'ion  $SeBr^-$  a un électron en plus par rapport à la molécule SeBr. Donc l'ordre de liaison de l'ion  $SeBr^-$  serait  $(8 - 6) / 2 = 2/2 = 1.$  Or, plus l'ordre de liaison augmente et plus la longueur de la liaison diminue ; à contrario, plus l'ordre de liaison est faible et plus la liaison est longue. Donc l'ion  $SeBr^-$  possède une liaison plus longue que la molécule SeBr.

## Énoncé commun aux questions 9, 10 et 11 :

Les énergies des orbitales atomiques de valence du fluor 9F et du soufre 16S sont :

$$2s(\text{F}) = -40,1 \text{ eV} ; 2p(\text{F}) = -18,6 \text{ eV} ; 3s(\text{S}) = -23,9 \text{ eV} ; 3p(\text{S}) = -11,9 \text{ eV}.$$

On donne les diagrammes énergétiques suivants :



### Question 9

Concernant les diagrammes énergétiques donnés, parmi les propositions suivantes, quelle est la proposition exacte ?

- Le diagramme de l'ion  $\text{FS}^-$  correspond au diagramme A.
- Le diagramme de l'ion  $\text{FS}^-$  correspond au diagramme B.
- Le diagramme de l'ion  $\text{FS}^-$  correspond au diagramme C.
- Le diagramme de l'ion  $\text{FS}^-$  correspond au diagramme D.
- Le diagramme de l'ion  $\text{FS}^-$  correspond au diagramme E.

On commence par trouver le nombre d'électrons de chaque atome puis on verra pour la molécule.

Pour le fluor  $Z = 9$  :

$$1s^2 2s^2 2p^5, \text{ donc :}$$

$2s^2 2p^5 = 7$  électrons

Pour le Soufre  $Z = 16$  :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ , donc :

$3s^2 3p^4 = 6$  électrons

Ce qui fait 13 électrons en tout, mais il ne faut pas oublier le -, qui correspond à un électron en plus et donc 14 électrons.

### C FAUX

**E FAUX.** Car elle ne respecte pas le principe de Pauli (2 électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. En effet une case quantique ne peut contenir qu'un ou deux électrons si ceux-ci sont de spins opposés. La case quantique peut, bien évidemment, être vide aussi).

**A FAUX.** Car la 3s a une différence d'électronégativité  $< 10$  eV avec la 2p, donc elle ne peut pas être NL. De plus ce n'est pas une interaction sp mais un recouvrement spz.

**D FAUX.** Car les électrons sur  $\sigma$  ont une énergie plus basse que ceux sur  $n$ , de plus, De plus ce n'est pas une interaction sp mais un recouvrement spz. Donc **B VRAI**

## Question 10

Concernant l'ion  $FS^-$ , parmi les propositions suivantes, quelle(s) est(sont) la(les) proposition(s) exacte(s) ?

- A. Son ordre de liaison est égal à 2.
- B. Il est diamagnétique.
- C. Sa structure de Lewis la plus probable présente une simple liaison.
- D. Sa structure VSEPR est de type  $AXE_3$ .
- E. La charge formelle de S pour la structure de Lewis la plus probable est en adéquation avec son électronégativité.

### A FAUX

$$OL = \frac{nb e^- OM \text{ liantes} - nb e^- OM \text{ anti liantes}}{2}$$

$$OL = \frac{6 - 4}{2} = \frac{2}{2} = 1$$

**B VRAI** En effet on a un nombre pair d'électrons donc diamagnétique.

**C VRAI** Selon Lewis le modèle le plus probable comporte une simple liaison entre le soufre et le fluor, car pour être stable le soufre fait 2 liaisons donc une avec le fluor et une se compense grâce à l'électron de l'ion. Le fluor quant à lui fait une seule liaison pour être stable.



**D VRAI** La notation est la suivante :  $AX_nE_m$  (avec n : nombre d'atomes liés à l'atome central et m : nombre de doublets libres portés par l'atome central).

Ici l'atome central c'est le moins électronégatif, soit le soufre. Il fait une liaison avec le Fluor et a donc 3 doublets libres puisque grâce à l'électron en plus il est stable sans autre liaison. Voir la molécule au-dessus.

**E FAUX**

$$q = v - e - d$$

$v$  : nombre d'électrons de valence de l'atome isolé ;

$e$  : nombre d'électrons de l'atome participant aux liaisons selon Lewis ;

$d$  : nombre d'électrons dans les doublets non liants (libres).

$$q = 6 - 2 - 4 = 0.$$

L'électronégativité d'un atome caractérise sa capacité à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre atome, or ici la charge formelle = 0 donc ce n'est pas en adéquation avec l'électronégativité.

**Question 11**

Concernant l'ion  $FS^-$ , parmi les propositions suivantes, quelle(s) est(sont) la(les) proposition(s) exacte(s) ?

- A. Son ionisation entraîne un raccourcissement de la liaison.
- B. Si on ajoute un électron sur  $FS^-$  la liaison est plus stable.
- C. Si on ajoute un électron sur  $FS^-$  l'ordre de liaison augmente.
- D. Son ionisation entraîne un gain de stabilité de la liaison.
- E. Son ionisation nécessite entre 18,6 eV et 11,9 eV.

**A VRAI** C'est une notion de cours, en effet, le moment dipolaire influence la longueur de la liaison : elle se raccourcit en cas de molécule polaire et donc de forte énergie de liaison.

**B FAUX** La molécule  $FS^-$  est stable, si on lui ajoute un électron on lui fera perdre sa stabilité, donc elle deviendra moins stable.

**C FAUX**

$$OL = \frac{nb e^- OM \text{ liantes} - nb e^- OM \text{ anti liantes}}{2}$$

$$OL = \frac{6 - 5}{2} = \frac{1}{2} = 0,5$$

Si on ajoute un électron il se mettra sur OM anti liantes car c'est celle qu'est libre, et donc l'ordre de liaison diminue.

**D VRAI** L'ionisation de la molécule la rend plus stable. C'est ce qu'on a bien vu plus haut.

**E FAUX** Sur le diagramme du dessus (voir l'exo 3) on voit que l'électron n'est pas forcément dans cette fourchette d'énergie, donc l'item est bien faux.