

FILIERE SVTU/S1

MODULE CHIMIE GENERALE

COURS

ATOMISTIQUE/LIAISON CHIMIQUE

Réalisé par :

Pr. Hamid MAGHAT

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2017/2018

SOMMAIRE

CHAPITRE I : ATOMISTIQUE

INTRODUCTION.....	3
I- STRUCTURE DE L'ATOME.....	3
II- MODELE DE BOHR	6
III- DESCRIPTION QUANTIQUE DE L'ATOME D'HYDROGENE.....	12
IV- REPRESENTATION GRAPHIQUE DES FONCTIONS ψ_{n,l,m_l} (OA).....	13
V- STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ATOMES.....	15
VI- COUCHE DE VALENCE D'UN ATOME.....	18
VII- CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS CHIMIQUES.....	18

CHAPITRE II : LIAISON CHIMIQUE

I- INTRODUCTION.....	23
II- LIAISON COVALENTE : MODELE DE LEWIS.....	23
III- REPRESENTATION DE LEWIS DES MOLECULES.....	24
IV- CHARGES FORMELLES.....	27
V- DEMARCHE SIMPLE POUR LA CONSTRUCTION DU SCHEMA DE LEWIS.....	28
VI- MESOMERIE.....	30
VII- INSUFFISANCE DU MODELE DE LEWIS.....	31
VIII- THEORIE DE LA REPULTION DES PAIRES ELECTRONIQUES DES COUCHES DE VALENCE (V.S.E.P.R).....	31

ATOMISTIQUE

INTRODUCTION

Objectifs :

Comprendre de quoi et comment est composée la matière.

Physiquement, la matière se trouve sous trois états : solide, liquide, gaz. Or tout l'univers physique, y compris les organismes vivants, est constitué de matière. Celle-ci est caractérisée par sa masse et son énergie qui mesure sa capacité à produire du travail.

La matière est formée à partir de grains élémentaires appelés **ATOMES** qui diffèrent par leurs structures et leurs masses. Chaque espèce d'atome est appelée élément et désignée par un symbole.

Exemple :

Hydrogène : **H** ; Oxygène : **O** ; Carbone : **C**

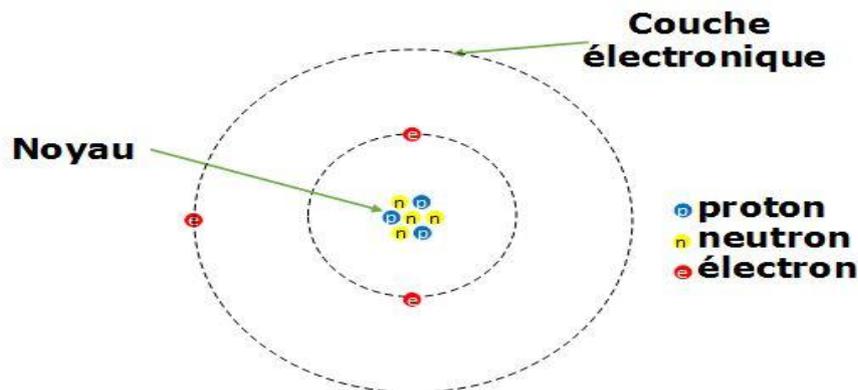
I- Structure de l'atome

I-1- Généralités

L'atome est l'élément fondamental de la matière, à cause de sa grande réactivité, n'existe pratiquement pas à l'état libre dans les conditions expérimentales ordinaires sauf pour les gaz parfaits. Il est constitué de différentes particules élémentaires, dont trois principales : l'électron, le proton et le neutron.

I-2- Constituants de l'atome

L'atome est un ensemble électriquement neutre comportant une partie centrale, le noyau chargé positivement et constitué de deux types de particules, protons et neutrons, appelées nucléons, ou est centrée pratiquement toute sa masse, et autour duquel gravitent des charges négatives élémentaires ou électrons.



	Charge électrique	Masse
Noyau	Proton : $q = +1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1836 m_e$
	Neutron : 0	$m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1839 m_e$
Electron :	$q = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Remarque :

$m(p) = m(n) = 1836 m(e)$, $m(e)$ est négligeable, on dit que de la masse de l'atome est concentrée dans son noyau.

I-3- Représentation de l'atome

D'une façon générale, on représente un atome (élément chimique) X par la notation suivante :



Avec :

Z est le numéro atomique et correspond au nombre de protons dans un noyau.

A est le nombre de masse, et correspond à la somme des N neutrons et de Z protons.

$$A = Z + N \text{ d'où le nombre de neutrons : } N = A - Z$$

I-4- Définition d'un ion

Un ion monoatomique est un ion formé à partir d'un atome qui a perdu ou gagné un ou plusieurs électrons.

Lorsqu'on passe d'un atome à un ion, le nombre de protons et de neutrons reste invariable, le noyau n'est pas modifié et la représentation symbolique de l'atome ne change pas.

En perdant des électrons, les atomes se transforment en entités chargées positivement, appelées cations : Na^+

En gagnant des électrons, les atomes se transforment en entités chargées négativement, appelées anions : O^{2-}

I-5- Notion d'isotopes

Deux atomes d'un même élément chimique X sont dits isotopes s'ils possèdent le même numéro atomique Z et différent par leur nombre de masse (i.e. nombre de neutron différent).

Les isotopes d'un même élément chimique ont toujours des propriétés physico-chimiques très voisines.

Exemples :

$$^{12}\text{C} : Z=6, A=12, N=6$$

$$^{13}\text{C} : Z=6, A=13, N=7$$

$$^{14}\text{C} : Z=6, A=14, N=8$$

Il existe à peu près 1200 isotopes dont environ 300 sont stables.

I-6- Masse des éléments**Définitions:**

Une mole d'atome : c'est un paquet d'atome refermant N atomes :

N : nombre d'Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$ atomes

La masse du Carbone $^{12}_6\text{C}$: est égale **exactement** 12 g, c'est la masse d'une mole de carbone.

➤ **Unité de masse atomique : uma**

Par définition l'uma est le 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12 ($^{12}_6\text{C}$). Elle correspond à la masse moyenne d'un nucléon.

1 u.m.a. $\approx m_p \approx m_n$

$$1 \text{ u.m.a.} = \frac{1}{12} \text{ de la masse d'un atome } ^{12}_6\text{C} = \frac{1}{12} \cdot \frac{12 \cdot 10^{-3}}{N_A} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

➤ **Masse atomique moyenne d'un élément :**

C'est la masse de cet élément en u.m.a. en tenant compte de ses isotopes.

$$M_X = \frac{\sum X_i M_i}{100} \text{ avec } \sum X_i = 100$$

Ou M_i = masse de l'isotope(i) et X_i = l'abondance relative de i (massique)

Exemple :

Le chlore naturel contient 75% de l'isotope ^{35}Cl et 25% de l'isotope ^{37}Cl .

La masse atomique moyenne est :

$$M = \frac{(35 \times 75) + (37 \times 25)}{100} = 35,5 \text{ u.m.a.}$$

Remarque :

La masse molaire d'un élément exprimée en g = à sa masse atomique exprimée en u.m.a.

Exemple :

Masse atomique d'un atome de $^{14}\text{N} \approx 14 \text{ u.m.a.}$

Masse molaire d'une mole de ^{14}N , c'est à dire la masse de $6,023 \cdot 10^{23}$ atomes de $^{14}\text{N} \approx 14 \text{ g}$

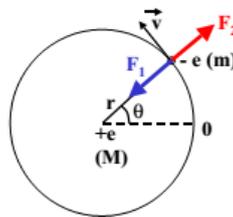
II- Modèle de Bohr

II-1- Application à l'atome d'hydrogène:

L'hydrogène 1_1H est le plus léger de tous les éléments. Il est constitué d'un proton et d'un électron. L'absence des répulsions électroniques font de lui l'élément le plus simple. On fera toujours appel à cet élément pour introduire les différentes théories. Ensuite on procédera par analogie aux résultats et au modèle de l'atome d'hydrogène pour l'étude de tout autre élément.

II-2- Energie dans un état stationnaire donné

- L'électron décrit une orbite circulaire de **rayon r** centrée sur le noyau immobile.



- L'électron est soumis à la force d'attraction coulombienne F_1

$$F_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad \epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ (permittivité du vide)} ; r = \text{rayon de l'orbite}$$

- L'électron est aussi soumis à la force de répulsion F_2 (Force Centrifuge)

$$F_2 = m a = mv^2 / r$$

- A l'équilibre :

$$F_1 = F_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad \Rightarrow \quad r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mv^2} \quad (1)$$

- Energie de l'électron : L'énergie totale du système est égale à la somme de l'énergie cinétique E_c et l'énergie potentiel E_p : $E_T = E_c + E_p$

L'énergie potentielle est :

$$E_p = \int_{\infty}^r |F_1| dr \quad \longrightarrow \quad E_p = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

L'énergie cinétique est :

$$E_c = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{1}{2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right]$$

L'énergie totale devient :

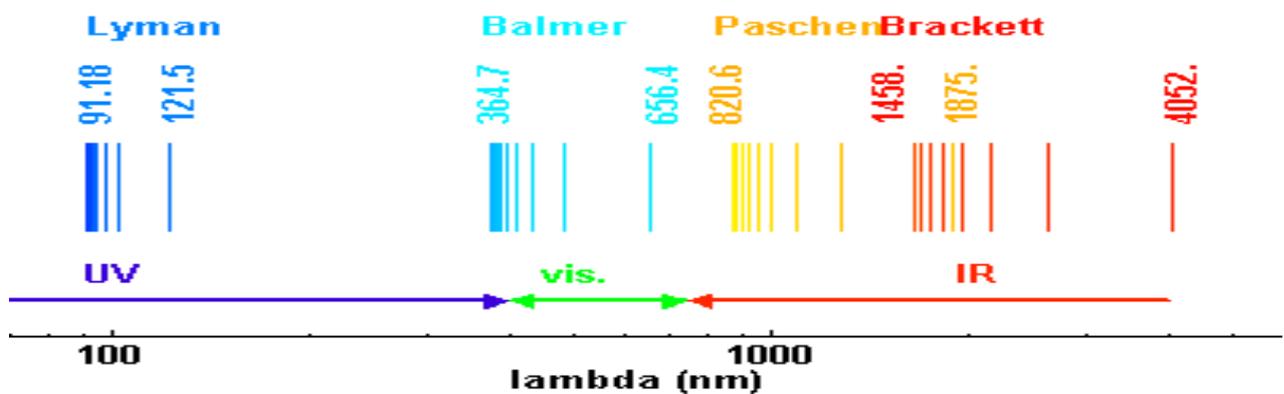
$$E_T = -\frac{1}{2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (2)$$

II-3- Spectre d'émission de l'atome d'Hydrogène

Expérience :

Lorsqu'on soumet du dihydrogène H₂ sous très faible pression (10⁻³ bar) à une décharge électrique créée par un générateur haute tension (GHT), on observe une émission lumineuse qui constitue le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, c'est un spectre discontinu constitué de séries de raies.

Le spectre est constitué de radiations monochromatiques de longueurs d'onde λ bien définies (spectre de raies)



Pour expliquer le spectre discontinu de l'atome d'hydrogène Bohr proposa en 1913 un modèle atomique constituant le premier essai d'application de la théorie des quanta à la mécanique de l'atome. Dans son modèle, Bohr eut recours aux hypothèses suivantes:

- **Hypothèse 1 :** L'électron ne peut se situer que sur certaines orbites bien précises ou permises, de telle sorte que son énergie reste constante.
- **Hypothèse 2 :** Lorsque l'électron absorbe ou émet de l'énergie, il change d'orbite ou de niveau d'énergie.

Le rayon de l'orbites permises ou stationnaires est donné par la relation :

$$2\pi r = n \lambda \quad (n= 1, 2, 3\dots).$$

Louis de Broglie(1924):

à toute particule en mouvement (de masse m et de vitesse v) on associe une onde monochromatique de longueur d'onde λ telle que :

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

On a alors :

$$2 \pi r = \frac{nh}{mv} ; \text{ soit } v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

En remplaçant v par sa valeur dans l'équation (1), on détermine :

➤ le rayon des orbites :

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \text{ pour l'atome H : } r_1 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,53 \text{ \AA}$$

r_n étant le rayon de l'orbite de Bohr de rang n . Cette relation montre que le rayon de l'orbite est quantifié c.à.d il ne peut prendre que des valeurs discontinues.

En remplaçant r par sa valeur dans l'équation (2), on détermine :

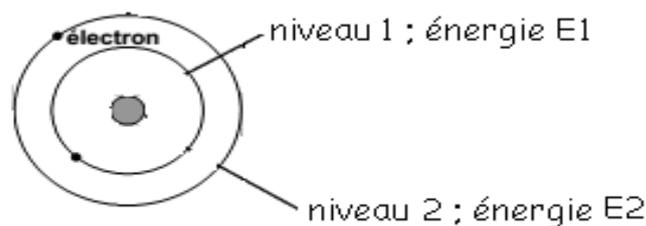
➤ l'énergie totale de rang n :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = -\frac{1}{n^2} \cdot K = -\frac{1}{n^2} \cdot 13,6 \text{ (eV)} \quad K = \text{constante}$$

On remarque aussi que l'énergie totale est aussi quantifiée ; chaque orbite de rang n possède une énergie bien définie de valeur E_n .

Conclusion :

Selon le modèle de Bohr pour l'atome d'hydrogène, l' e^- ne peut se trouver que sur des orbites de rang n de rayon r_n avec une énergie E_n .



II-4- Transitions entre niveaux électroniques

D'après la seconde hypothèse de Bohr, le passage d'un e^- d'une orbite n_i à une orbite n_f , se fait par un échange d'un quantum d'énergie:

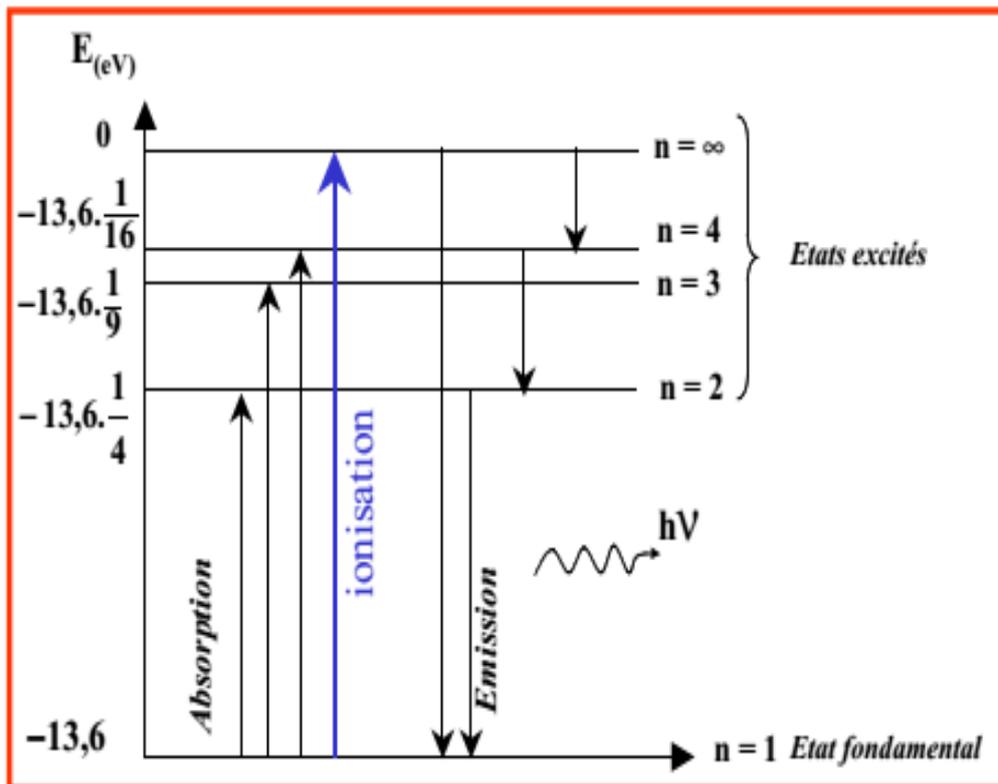
$$|\Delta E| = |E_f - E_i| = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad \left| \begin{array}{l} \nu : \text{fréquence de la radiation; } \lambda : \text{longueur d'onde; } c : \text{vitesse de la} \\ \text{lumière : } c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}; h : \text{constante de Planck : } h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \end{array} \right.$$

Or, l'expression de l'énergie totale pour l'atome d'hydrogène H est :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = -13,6 \frac{1}{n^2} \text{ (eV)}$$

⇒ L'écart d'énergie entre deux niveaux n_i et n_f s'écrit :

$$|\Delta E| = h\nu = |E_f - E_i| = 13,6 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \text{ (en eV)}$$

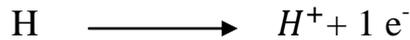


L'énergie d'excitation

L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n_1 à une orbite supérieure n_2 .

L'énergie d'ionisation

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite $n = 1$ à $n = \infty$. Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome.



L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est :

$$I_{\text{ionisation}} = E_{\infty} - E_1 = -E_1 = 13,6(\text{eV})$$

II-5- Extension du modèle de Bohr aux hydrogénoïdes

Un hydrogénoïde est un ion qui a Z protons ($+Z.e$) et un seul électron ($-1.e$) gravitant autour du noyau : ${}^2\text{He}^+$; ${}^3\text{Li}^{2+}$; ${}^4\text{Be}^{3+}$

Les expressions de r_n et de E_n pour les hydrogénoïdes sont calculées en remplaçant la charge du noyau de l'Hydrogène ($Z=1.e$) par ($Z.e$).

$$r_n = \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e \cdot e^2} \cdot \frac{n^2}{Z} \quad \text{en } (\text{\AA})$$

$$E_n = -\frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot h^2 \cdot \epsilon_0^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{en } (\text{eV})$$

II-5-1-Insuffisance du modèle de Bohr

- Bien qu'il décrit les spectres d'émission de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes, le modèle de Bohr est inapplicable aux atomes polyélectroniques (dédoublé des raies).
- En plus les concepts de la mécanique classique (vitesse et position) ne sont pas applicables à l'échelle microscopique d'où la nécessité de trouver une nouvelle mécanique :

**Naissance de la mécanique Quantique
ou ondulatoire**

III- Description quantique de l'atome d'hydrogène

Dans la description quantique de l'atome, l'état d'un électron c'est-à-dire : son énergie, ses mouvements autour du noyau et la forme de l'orbitale, est défini par 4 paramètres appelés nombres quantiques : n , l , m_l et s .

III-1- Nombres quantiques

a- Nombre quantique principale n : $n \in \mathbb{N}^*$

$$n = 1, 2, \dots, \infty$$

Permet de :

- Quantifier l'énergie de l'électron.
- Définir une couche électronique ou un niveau d'énergie.

$n = 1 \Rightarrow$ couche K.

$n = 2 \Rightarrow$ couche L.

$n = 3 \Rightarrow$ couche M. etc...

b- Nombre quantique secondaire ou azimutal l : $l \in \mathbb{N}$

$$0 \leq l \leq n-1$$

l caractérise la "forme" de l'orbitale; il définit une sous-couche électronique, ou un sous niveau d'énergie.

$l = 0 \Rightarrow$ sous-couche s $l = 1 \Rightarrow$ sous-couche p

$l = 2 \Rightarrow$ sous-couche d $l = 3 \Rightarrow$ sous-couche f

c- Nombre quantique magnétique m_l : $m_l \in \mathbb{Z}$

$$-l \leq m_l \leq +l$$

m_l définit l'orientation de l'orbitale :

$l = 0 \Rightarrow m_l = 0 \Rightarrow$ 1 seule orientation \Rightarrow 1 orbitale s

$l = 1 \Rightarrow m_l = -1; 0; 1 \Rightarrow$ 3 orientations \Rightarrow 3 orbitales p de même énergie

$l = 2 \Rightarrow m_l = -2; -1; 0; 1; 2 \Rightarrow$ 5 orientations \Rightarrow 5 orbitales d de même énergie

$l = 3 \Rightarrow m_l = -3; -2; -1; 0; 1; 2; 3 \Rightarrow$ 7 orientations \Rightarrow 7 orbitales f

d- Nombre quantique de spin S

Le nombre quantique de spin S définit le sens de la rotation de l'électron sur lui-même.

Deux orientations sont possibles :

$$S = +1/2 \ (\uparrow) \quad \text{et} \quad S = -1/2 \ (\downarrow)$$

III-2- Fonction d'onde ψ et Equation de Schrödinger

ψ est une fonction purement mathématique :

- elle n'a pas de signification physique,
- elle est fonction des coordonnées de l'électron,
- elle est définie par les 3 nombres quantiques :

$$n, l \text{ et } m_l : \Psi_{n,l,m_l}$$

Exemple:

L'orbitale 2s est représentée par la fonction d'onde : $\Psi_{2,0,0}$

Equation de Schrödinger :

En 1926, Schrödinger a formulé l'équation suivante, régissant les fonctions d'onde stationnaires associées à un système d'énergie totale E_T . Cette équation s'écrit sous forme symbolique :

$$H \Psi = E \Psi$$

C'est l'équation fondamentale de la mécanique quantique, H est un opérateur nommé Hamiltonien qui transforme la fonction Ψ en une autre fonction.

La résolution de cette équation conduit aux différentes valeurs de E et Ψ .

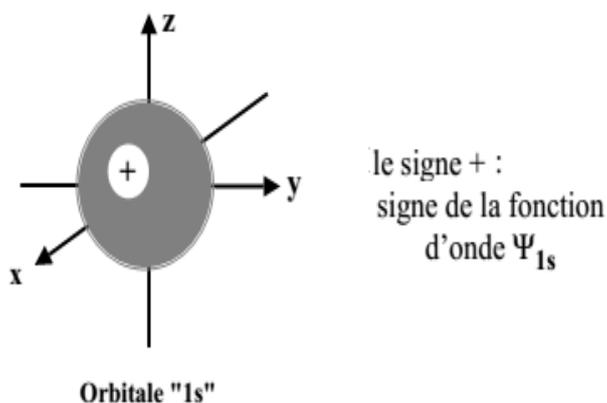
IV- Représentation graphique des fonctions ψ_{n,l,m_l} (OA)

IV-1- Représentation des orbitales «ns »

L'orbitale s est définie lorsque $l = 0$ ce qui implique $m_l = 0$.

Ces fonctions d'onde s'écrivent : $\Psi_{n,0,0}$ ou Ψ_{ns}

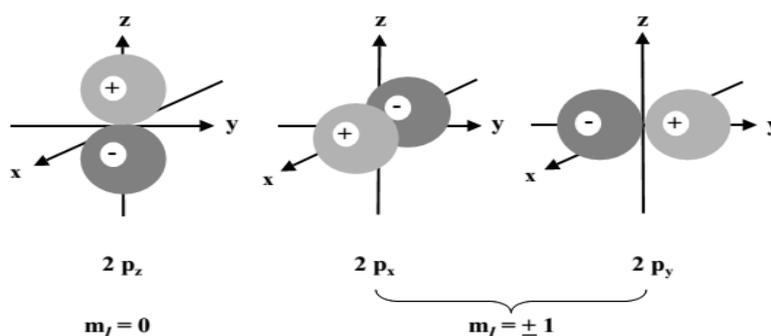
L'orbitale est de rayon r, elle a une symétrie sphérique.



IV-2- Représentation des orbitales «np »

L'orbitale p est définie lorsque $l = 1$ ce qui implique $m_l = -1, 0, 1$

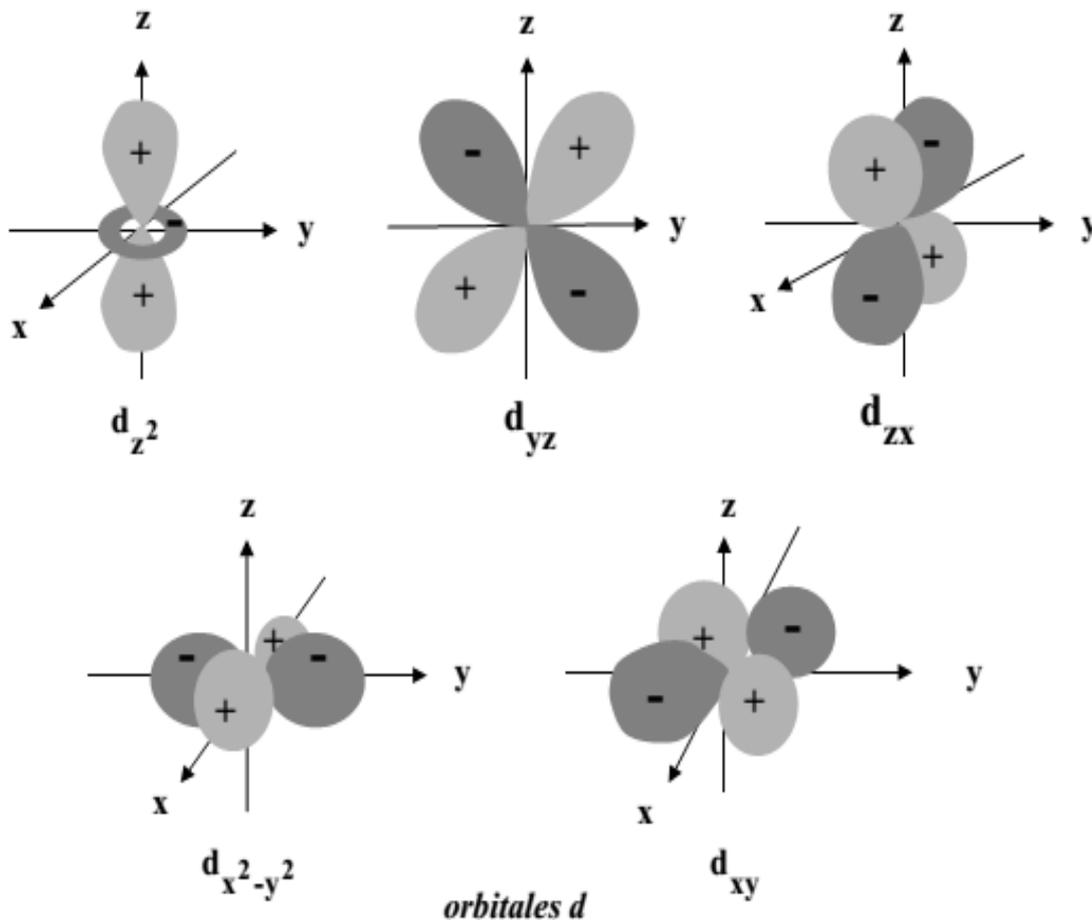
Les fonctions d'onde s'écrivent : $\Psi_{n,1,0}$ ou Ψ_{npz} , $\Psi_{n,1,-1}$ ou Ψ_{np_x} , $\Psi_{n,1,1}$ ou Ψ_{np_y}



IV-3- Représentation des orbitales «nd »

La forme des orbitales d ($l = 2$) est plus compliquée et il y a 5 orbitales d ($m_l = -2, -1, 0, 1, 2$) ($n \geq 3$).

- Trois orbitales d comportent 4 lobes qui se développent dans les plans bissecteurs des quadrants : (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}).
- Les deux autres orbitales d sont centrées sur les axes :
- $d_{x^2-y^2}$ suivant les axes x et y .
- d_{z^2} a 2 lobes centrés sur l'axe z et possède un petit volume torique dans le plan xOy .



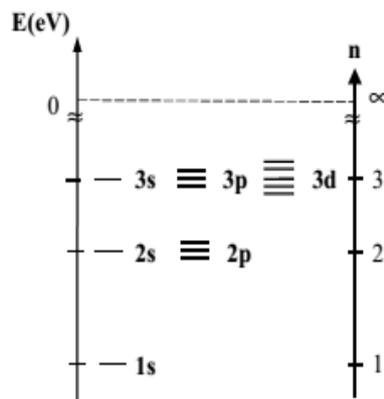
V- Structure électronique des atomes.

V-1- Diagrammes d'énergie

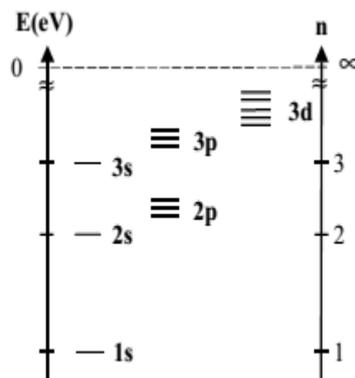
- L'énergie pour l'hydrogène et les hydrogénoïdes ne dépend que de n :

$$E_{(eV)} = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

Il y a **dégénérescence** d'énergie pour les sous couches s, p, d, f d'une même couche électronique.



- Pour les atomes **polyélectroniques** l'énergie E dépend de n et de l : il y a **levée de dégénérescence** des sous-couches s, p, d, f d'une même couche électronique.



Représentation des OA s, p, d et f par des cases quantiques

$l =$	0	1	2	3
Lettre associée	s	p	d	f
Nombre de case	□	□□□	□□□□□	□□□□□□□□
Nombre max. d'électrons	2	6	10	14

V-2- Répartition des électrons ou configuration électronique

La configuration électronique d'un atome est la répartition de Z électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques, le remplissage de ces derniers doit impérativement respecter les règles suivantes:

V-2-1- Principe d'exclusion de Pauli

L'état d'un électron est déterminé par les quatre nombres quantiques : n, l, m_l et m_s .

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques ; ils diffèrent au moins par leur nombre quantique de spin : $S = +1/2$ (\uparrow) ou $S = -1/2$ (\downarrow)

V-2-2- Principe de stabilité

Enoncée :

A l'état fondamental, les électrons dans un atome occupent d'abord les O.A. les plus stables, c'est à dire celles de plus basse énergie. Le remplissage des orbitales atomique se fait suivant l'ordre :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p$$

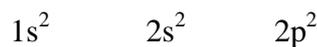
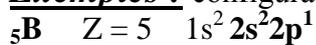
Cet ordre peut être retrouvé facilement par la règle de KLECHKOWSKY

➤ *La règle de Klechkowski :*

Le remplissage des niveaux d'énergie par les électrons doit se faire, à l'état fondamentale, dans l'ordre croissant des valeurs $(n+l)$; dans le cas où $(n+l)$ est la même pour deux niveaux différents le remplissage se fera dans l'ordre croissant de n .

n \ l	1	2	3	4	5	6	7
0	1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s
1		2p	3p	4p	5p	6p	7p
2			3d	4d	5d	6d	7d
3				4f	5f	6f	7f

Exemples : configuration électronique à l'état fondamental



Exceptions à la règle de Klechkowski :

La règle citée précédemment n'est pas toujours respectée, tout particulièrement pour les orbitales atomiques d et f, les configurations avec orbitales atomiques totalement ou demi remplies sont plus stables.

Exemple :

➤ le chrome : ${}_{24}\text{Cr}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^1 3d^5$ et non pas : $4s^2 3d^4$



➤ le cuivre : ${}_{29}\text{Cu}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^1 3d^{10}$ et non pas : $4s^2 3d^9$



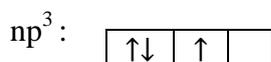
V-2-3 Règle de Hund (règle du spin maximal)

Sur les orbitales atomiques de même énergie, les électrons se répartissent avec un nombre maximum de spins parallèles.

Exemple :



Remplissage respectant la règle de Hund.

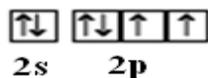


Remplissage non-conforme à la règle de Hund.

VI- Couche de valence (ou externe) d'un atome

Les électrons de valence d'un élément sont ceux qui occupent la dernière **couche** ; (nombre quantique principal le plus grand) et les **sous-couches** en cours de remplissage.

Exemple : L'oxygène ${}_8\text{O}$ sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^4$. Sa couche de valence est : $2s^2 2p^4$



L'atome de fer ${}_{26}\text{Fe}$, sa configuration est: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

- La dernière couche $4s^2$.
- la sous-couche $3d^6$ n'est pas complète.

Donc la couche de valence du fer ${}_{26}\text{Fe}$ est $4s^2 3d^6$ ${}_{26}\text{Fe}$: $[\text{Ar}]4s^2 3d^6$.

VII- La classification périodique des éléments chimiques.

VII-1- La classification de Mendeleïev (1869).

La classification périodique telle que nous la connaissons est essentiellement due à MENDELEIEV qui en 1869 publia une table dans laquelle les éléments étaient sensiblement classés par ordre de masse atomique croissante, la classification moderne est basée sur le classement des éléments par numéro atomique Z croissant, donc s'appuie sur la structure électronique des atomes.

Le tableau périodique est constitué de **7** lignes appelées "**périodes**" et de **18** colonnes appelées "**familles**".

- Le numéro atomique croît de gauche à droite dans une période et de haut en bas dans une colonne.
- Les éléments d'une même période ont la même valeur du nombre quantique principal maximal n .
- Les éléments appartenant à une même colonne ont généralement la même structure électronique externe, donc ont souvent des propriétés chimiques ou physiques voisines (ne pas généraliser !).

La classification périodique est divisée en **4 blocs** en fonction de la structure électronique externe des éléments .

Ces blocs, dénommés s , p , d et f , comportent des éléments dont les électrons de valence appartiennent aux sous-couches correspondantes :

- **Bloc s** : Structure électronique externe : ns^1 ou ns^2 .Colonnes 1 et 2.
- **Bloc p** : Structure électronique externe : ns^2, np^x (avec : $1 \leq x \leq 6$). Colonnes 13 à 18.

Remarque :

${}^2\text{He}$ (configuration : $1s^2$) est classé dans la colonne 18, car il a les mêmes propriétés que celles des éléments de cette colonne (gaz inertes).

- **Bloc d** : Structure électronique externe : $(n-1)d^x, ns^y$ (avec : $1 \leq x \leq 10$ et $0 \leq y \leq 2$). Colonnes 3 à 12 : "**métaux de transition**".
- **Bloc f** : Structure électronique externe : $(n-2)f^x, (n-1)d^y, ns^2$ (avec $n = 6$ ou $7, 0 \leq x \leq 14 ; y = 0$ ou 1).

Les éléments pour lesquels $n = 6$ sont appelés "Lanthanides"; ceux pour lesquels $n = 7$ sont appelés "Actinides" (ces derniers sont tous radioactifs).

Bloc s		Bloc p															
1	2	13	14	15	16	17	18										
H	He	B	C	N	O	F	Ne										
Li	Be	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
Na	Mg	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
K	Ca	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
Rb	Sr	81	82	83	84	85	86										
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
87	88																
Fr	Ra																
		Bloc d															
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30						
		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn						
		39	40	41	42	43	44	45	46	47	48						
		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd						
		57	72	73	74	75	76	77	78	79	80						
		La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
		89	104	105	106												
		Ac	Unq	Unp	Unh												
		Bloc f															
		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Td	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

VII-2- Electronégativité (χ)

Définition :

L'électronégativité est définie comme étant la capacité d'un atome, engagé dans une molécule, d'attirer vers lui les électrons de la liaison. C'est une propriété caractérisant un atome par rapport à un autre et qui dépend en général de l'environnement électronique de l'atome dans la molécule.

- Dans une ligne du tableau périodique, l'électronégativité des éléments croit de gauche à droite.
- Dans une colonne elle croit de bas en haut.

L'électronégativité est une grandeur relative, elle est évaluée par les échelles de **PAULING** et de **MULLIKEN**.

Echelle de PAULING :

Soit une molécule A-B ; supposons que B est plus électronégative que A : $\chi_B > \chi_A$ (χ : électronégativité)

Alors on a :

$$\chi_B - \chi_A = K \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}}$$

Avec :

E_{A-B} ; E_{A-A} et E_{B-B} : énergie de liaison de A-B ; A-A et B-B

Remarque :

- **K = 0,208** si les énergies sont exprimées en kcal/mol.
- **K = 0,102** si les énergies sont exprimées en kj/mol.

Cette définition ne donne que la différence entre deux électronégativités. On a donc besoin d'une origine qui a été fixée arbitrairement en donnant la valeur de 4 à l'électronégativité du fluor (élément le plus électronégatif de la classification).

Echelle de MULLIKEN :

Selon Mulliken l'électronégativité est définie par :

$$\chi = 1/2 (PI + AE)$$

PI : l'énergie d'ionisation

AE : d'affinité électronique

PI et AE sont exprimés en Kcal.mol^{-1}

Il existe aussi une relation d'équivalence entre les échelles de Pauling et de Mulliken :

$$\chi_{\text{Pauling}} = (PI + AE) / 130$$

VII-3- Classement et propriétés physiques des éléments

Les éléments chimiques sont classés en trois catégories :

➤ **Les métaux :**

- ✓ Ils sont situés à gauche et au centre de la classification périodique : blocs s, d, f et une moitié du bloc p (en violet ou gris-clair, sur la figure du tableau périodique : exemple : Al, Sn, Pb ...).
- ✓ Ils sont tous solides à température ambiante (25°C), excepté le mercure ($_{80}\text{Hg}$) qui est liquide.
- ✓ Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

➤ **Les non-métaux**

- ✓ Ils sont situés à droite dans la classification périodique : seconde moitié du bloc p (en bleu-vert ou grisé foncé, sur la figure du tableau périodique : ex. F, O, P ...).
- ✓ Ils sont solides ou gazeux à 25°C, exceptionnellement liquide (le di brome, Br_2).
- ✓ Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et ce sont des isolants électriques. (sauf le carbone qui est isolant (diamant) ou conducteur (graphite)).

➤ **Les semi-métaux**

A la frontière des deux catégories précédentes, ils se comportent comme des semi-conducteurs (composés dont la conductivité augmente avec la température, par exemple le Silicium ($_{14}\text{Si}$) et le Germanium ($_{32}\text{Ge}$) utilisés en électronique).

Remarque : L'hydrogène est un cas à part : c'est un gaz moléculaire (H_2) à 25°C. Il peut donner un ion positif (H^+), mais aussi l'ion hydrure (H^-).

VII-3-1- Les familles (colonnes)

➤ **Colonne 1 : les alcalins**

La structure électronique externe est : ns^1

- ✓ ils donnent des cations monovalents: Na^+ , K^+ ...
- ✓ ils donnent des oxydes basiques: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH}$

➤ **Colonne 2 : les alcalino-terreux**

La structure électronique externe est : ns^2

- ✓ ils donnent des cations bivalents: Mg^{2+} , Ca^{2+} ...
- ✓ ils donnent des oxydes basiques: $2 \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ca(OH)}_2$

➤ **Colonnes 3 à 12 : les métaux de transition**

Leur structure électronique externe est : $(n-1)d^x$, ns^2 (ns^1 ou ns^0) avec $1 \leq x \leq 10$.

- ✓ ils donnent des cations à valences multiples: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} ...

➤ **Colonne 13 : la famille du bore**

La structure électronique externe de ces éléments est : ns^2 , np^1

➤ **Colonne 14 : la famille du carbone**

La structure électronique externe est : ns^2, np^2
Ils forment principalement des liaisons de covalence.

➤ **Colonne 15 : la famille de l'azote**

La structure électronique externe est : ns^2, np^3

- ✓ ils donnent principalement des liaisons de covalence
- ✓ ils donnent des oxydes acides ($N_2O_3, N_2O_5, P_2O_5...$) : $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2 HNO_3$

➤ **Colonne 16 : la famille de l'oxygène ou chalcogènes**

Leur structure électronique externe est : ns^2, np^4

- ✓ ils donnent des anions bivalents: $O^{2-}, S^{2-} ...$
- ✓ ils donnent des oxydes acides ($SO_2, SO_3...$) : $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

➤ **Colonne 17 : les halogènes**

Leur structure électronique externe est : ns^2, np^5

- ✓ ils donnent des anions monovalents: $F^-, Cl^-, Br^-...$

➤ **Colonne 18 : les gaz rares**

La structure électronique externe est : ns^2, np^6 , sauf pour He ($1s^2$)

La configuration de gaz rare correspond à la saturation de la couche électronique externe :

- ✓ ils présentent une grande inertie chimique, mais leur réactivité augmente avec Z, ainsi le Xénon (${}_{54}Xe$) donne des composés stables lorsqu'il se combine avec des atomes très électronégatifs comme F et O ($XeF_2, XeF_4, XeOF_4, XeO_3$).

LA LIAISON CHIMIQUE

I- INTRODUCTION

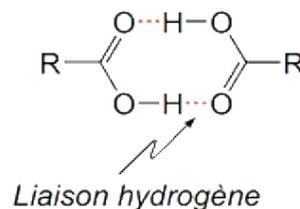
Le modèle de l'atome que nous avons étudié représente l'atome isolé. Or, à part les gaz rares, très peu de corps sont formés d'atomes isolés. Dans la plupart des corps qui nous entourent, les atomes sont liés les uns aux autres pour former des molécules dont l'énergie est plus faible que celle des atomes qui les constituent. La molécule est le résultat d'un assemblage d'atomes (2 ou plusieurs), liés entre eux par des liaisons chimiques.

➤ **Liaisons interatomiques :**

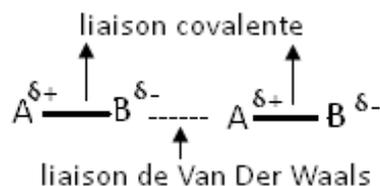
Liaison covalente, Liaison ionique, Liaison métallique

➤ **Liaisons intermoléculaires :**

✓ Liaison hydrogène



✓ Liaison de Van Der Waals



Dans ce chapitre, on se limitera à l'étude de la liaison covalente.

II- LA LIAISON COVALENTE : MODÈLE DE LEWIS

D'une façon générale, toute liaison qui s'obtient par mise en commun d'électrons est une liaison covalente.

Selon Lewis, on peut ignorer les électrons appartenant aux couches profondes de l'atome (électron de cœur), seuls les électrons périphériques (électron de valence) d'un atome peuvent être impliqués dans la formation des liaisons.

➤ **Représentation de Lewis des atomes**

La représentation de Lewis schématise la structure électronique externe, ou couche de valence.

On représente par :

✓ Des tirets — les électrons appariés ou doublet libre.

- ✓ Des points • les électrons célibataires.
- ✓ Case quantique vide par un rectangle.
- **Valence d'un atome :**

Le nombre d'électrons célibataires donne la valence de l'atome, c.à.d **le nombre de liaison que peut former un atome.**

- ✓ L'hydrogène $\overset{\cdot}{\text{H}}$ possède 1 électron célibataire : il est monovalent.
- ✓ L'oxygène $\overset{\cdot}{\text{O}}$ possède 2 électrons célibataires : il est divalent.
- ✓ L'azote $\overset{\cdot}{\text{N}}$ possède 3 électrons célibataires : il est trivalent.
- ✓ L'atome de carbone $\overset{\cdot}{\text{C}}$ possède 4 électrons célibataires : il est tétravalent.

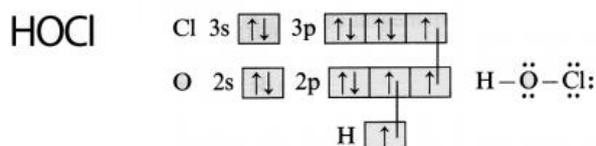
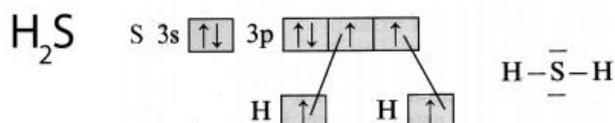
III- Représentation de Lewis des molécules.

➤ Liaison covalente simple :

Chaque atome fournit un e- de sa couche externe pour former la liaison :



Exemple :



➤ Liaison covalente multiple :

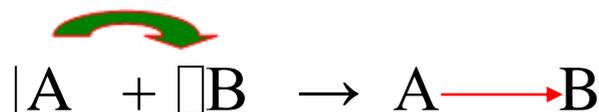
Le modèle de LEWIS prévoit également la formation de liaisons doubles ou triples.

Exemple :



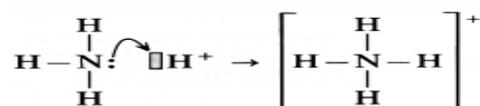
➤ **Liaison de coordinance ou liaison covalente dative :**

L'un des deux atomes (le **donneur : A**) fournit un doublet de sa couche externe. L'autre (l'**accepteur : B**) reçoit ce doublet dans sa case vide de sa couche externe, la liaison dative est identique à la liaison covalente, cependant, elle est représentée par une flèche du donneur à l'accepteur.

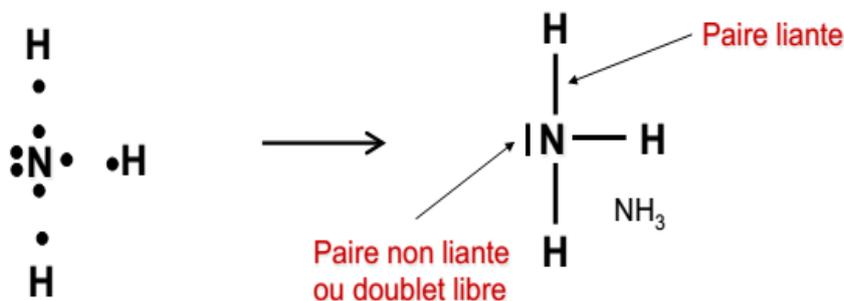


Exemples :

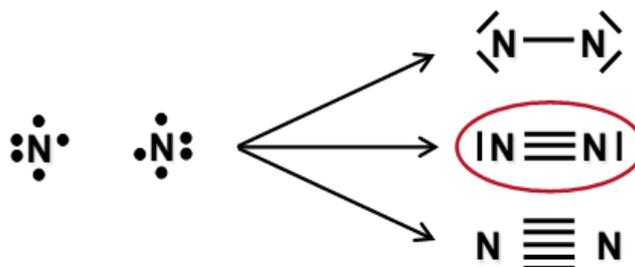
— formation de l'ion ammonium NH_4^+ à partir de l'ammoniac NH_3 en présence d'un acide



Le schéma de Lewis représente l'ensemble des paires liantes et non liantes d'une molécule (également e⁻ célibataires) mais ne donne aucune indication sur la géométrie spatiale de la molécule.



La détermination du schéma de Lewis n'est pas toujours facile ; ainsi, pour le diazote, N_2 , il y a trois possibilités



Quel est le bon schéma de Lewis ?

➤ Règle de l'octet

Dans une molécule ou un ion, les atomes (2ème et 3ème ligne de la classification) s'associent de façon à ce que chacun d'entre eux soit entouré d'un octet d'électrons (8e-) (quatre doublets, liants ou non liants) au maximum.

Remarque :

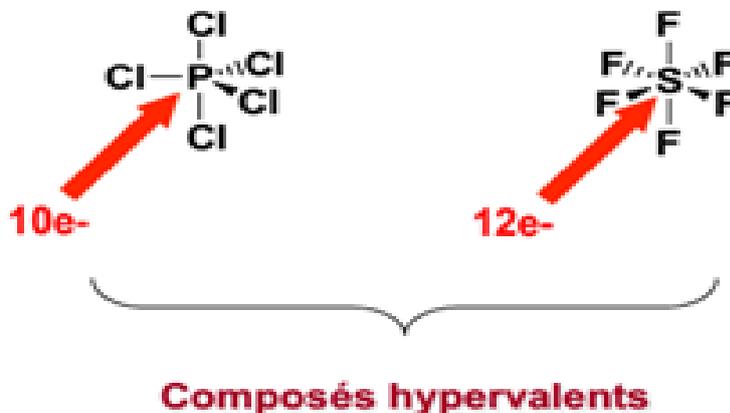
Cette règle présente de nombreuses exceptions :

- ✓ Il existe des molécules stables dans lesquelles des atomes s'entourent de moins ou plus de quatre paires d'électrons.



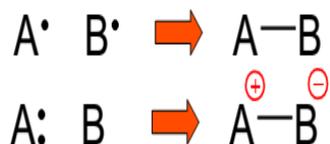
➤ Extension de la règle de l'octet

A partir de la troisième période de la classification, on observe jusqu'à 6 liaisons autour d'un atome. La présence d'orbitales atomiques 3d permet à ces atomes d'avoir plus de 8 électrons sur la couche de valence. La règle de l'octet n'est plus satisfaite (composés hypervalents).



IV- Charges formelles

Au cours de la formation d'une liaison, il peut y avoir mise en commun d'un e- par chaque atome, ou bien un des deux atomes "apporte" les 2e- de la liaison.



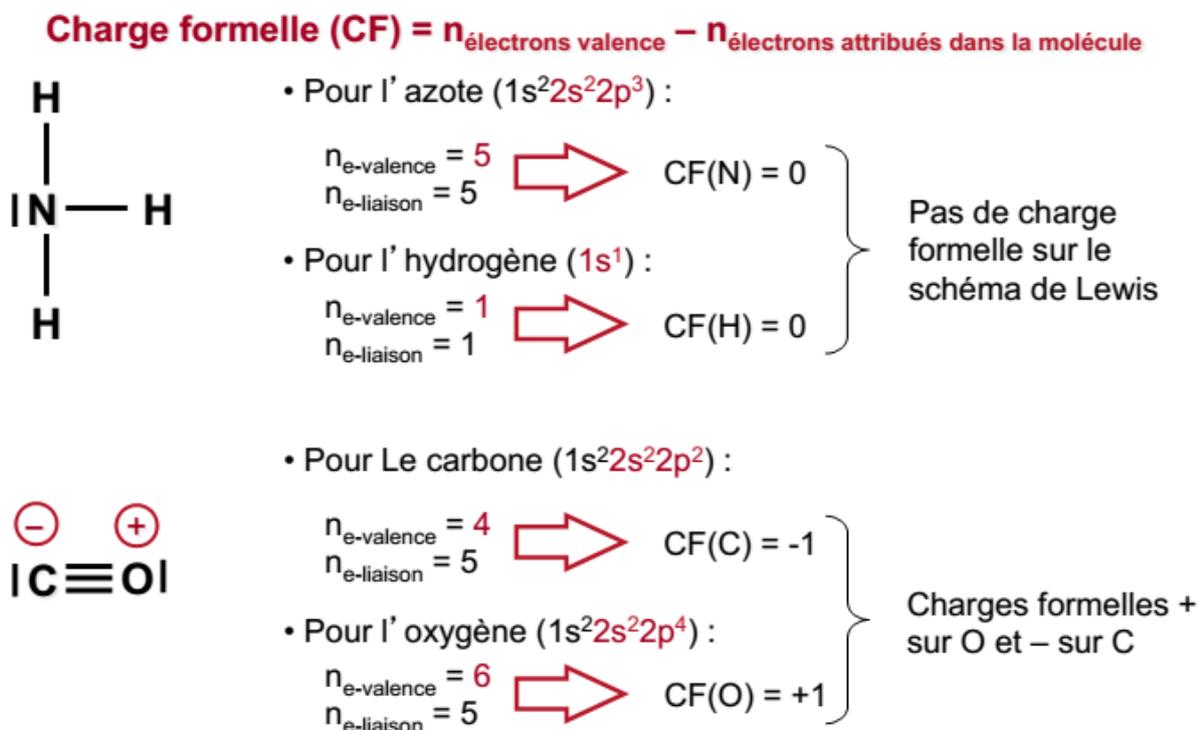
Dans le second cas, on fait apparaître des charges formelles pour indiquer qu'il y a eu "perte" d'un e- pour A et "gain" d'un électron pour B.

La somme des charges formelles est égale à la charge réelle portée par la molécule.

$$\text{Charge formelle (CF)} = n_{\text{électrons valence}} - n_{\text{électrons attribués dans la molécule}}$$

$1 \text{ liaison} = 1e-$
 $1 \text{ doublet (non liant)} = 2e-$

Exemples de détermination des charges formelles :



V- Démarche simple pour la construction du schéma de Lewis :

- 1- Écrire la structure électronique de chaque atome.
- 2- Trouver le nombre N_e d'électrons externes de chaque atome. (Électrons de valence).
- 3- Trouver le nombre N_l de liaisons covalentes que doit établir l'atome pour acquérir une structure en octet $N_l = (8 - N_e)$. (Exception pour H, $N_l = 2-1$).
- 4- Calculer le nombre N_{nl} de doublets non liants de chaque atome :

$$N_{nl} = (N_e - N_l)/2$$

On peut alors dessiner la représentation de Lewis :

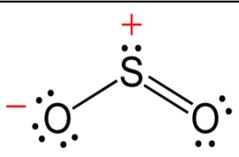
- ✓ Placer le(s) doublet(s) liant(s) entre les atomes de la molécule (liaisons covalentes).
- ✓ Placer le(s) doublet(s) non liant(s) autour des atomes qui en possèdent.
- ✓ Vérifier que chacun des atomes de la molécule satisfait à la règle de l'octet en étant entouré de 4 doublets.

Exemples :

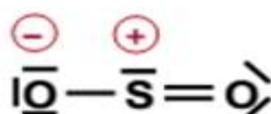
Molécule	H_2O		
Atomes	H	H	O
Structure électronique	$1s^1$	$1s^1$	$1s^2 2s^2 2p^4$
Nombre d'électrons externes N_e	1	1	6
Nombre de liaisons covalentes N_l	$2-1 = 1$	$2-1 = 1$	$8-6 = 2$
Nombre de doublets non liants N_{nl}	$(1-1)/2 = 0$	$(1-1)/2 = 0$	$(6-2)/2 = 2$
Représentation de LEWIS	$H-O-H$ ou $H \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{array} O \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{array} H$		
L'atome vérifie-t-il la règle de l'octet (ou du duet) ?	Oui : 1 doublet = $2 e^-$	Oui : 1 doublet = $2 e^-$	Oui : 4 doublets = $8 e^-$

Molécule	CH ₄			
Atomes	H	H	H	C
Structure électronique	1s ¹	1s ¹	1s ¹	1s ² 2s ² 2p ²
Nombre d'électrons externes N _e	1	1	1	4
Nombre de liaisons covalentes N _l	2-1 = 1	2-1 = 1	2-1 = 1	8-4 = 4
Nombre de doublets non liants N _{nl}	(1-1)/2 = 0	(1-1)/2 = 0	(1-1)/2 = 0	(4-4)/2 = 0
Représentation de LEWIS	<pre> H H — C — H H </pre>			
L'atome vérifie-t-il la règle de l'octet (ou du duet) ?	Oui : 1doublet=2e ⁻	Oui : 1doublet=2e ⁻	Oui : 1doublet =2e ⁻	Oui : 4 doublets = 8 e ⁻

Molécule	CO ₂	
Atomes	C	O
Structure électronique	1s ² 2s ² 2p ²	1s ² 2s ² 2p ⁴
Nombre d'électrons externes N _e	4	6
Nombre de liaisons covalentes N _l	8-4 = 4	8-6 = 2
Nombre de doublets non liants N _{nl}	(4-4)/2 = 0	(6-2)/2 = 2
Représentation de LEWIS	<pre> < O = C = O > </pre>	
L'atome vérifie-t-il la règle de l'octet (ou du duet) ?	Oui : 4 doublets = 8 e ⁻	Oui : 4 doublets = 8 e ⁻

Molécule	SO ₂	
Atomes	S	O
Structure électronique	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁴	1s ² 2s ² 2p ⁴
Nombre d'électrons externes Ne	6	6
Nombre de liaisons covalentes Nl	8-6 = 2	8-6 = 2
Nombre de doublets non liants Nnl	(6-2)/2 = 2	(6-2)/2 = 2
Représentation de LEWIS		
L'atome vérifie-t-il la règle de l'octet (ou du duet) ?	Oui : 4 doublets = 8 e ⁻	Oui : 4 doublets = 8 e ⁻

Dans cette molécule SO₂ l'expérience montre que l'ordre de liaison est intermédiaire entre une simple et une double liaison, cette molécule existe sous forme de mésomère.

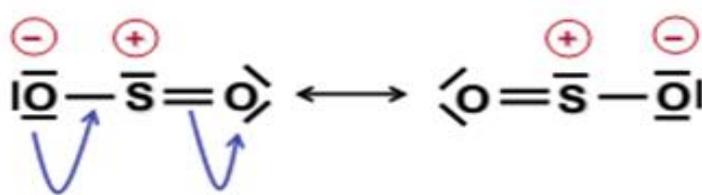


L'expérience montre que les deux longueurs de liaison S-O sont égales.

Comment l'expliquer ?



Délocalisation par mésomérie



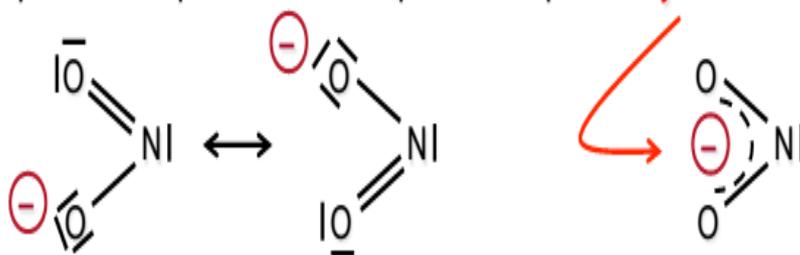
VI- Mésomérie

Lorsque plusieurs formules de Lewis peuvent être écrites pour une espèce chimique et que celles-ci ne diffèrent que par la répartition des électrons, alors l'espèce chimique n'est pas représentée correctement par une seule formule de Lewis.

- ✓ La mésomérie consiste alors à décrire l'espèce chimique par l'ensemble de ces formules de Lewis. Ces formules s'appellent formes mésomères ou formes limites et n'ont pas d'existence physique.

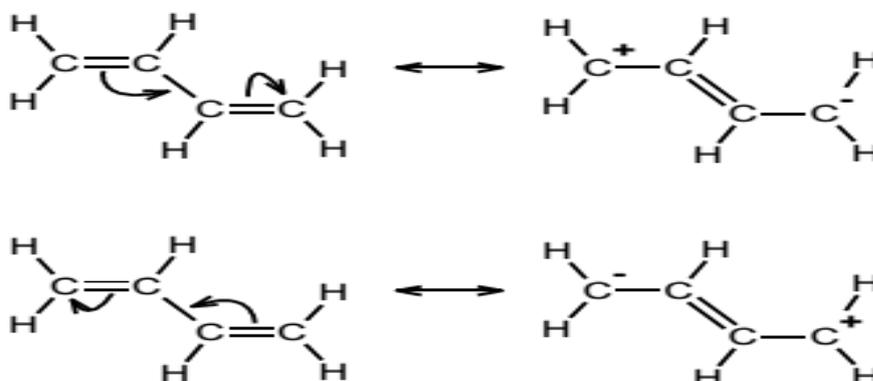
On dit qu'il y a **résonance** entre ces formes limites.

- L'espèce chimique est mieux représentée par un **hybride de résonance**.



Formes mésomères

Mésomérie – le butadiène



- ✓ Les électrons sont délocalisés sur l'ensemble des 4 atomes de carbone.
- ✓ Tous les atomes concernés sont coplanaires.
- ✓ Les longueurs de liaison sont intermédiaires entre une simple et une double liaison.

VII- Insuffisance du modèle de Lewis

Le modèle de Lewis est basé sur un ensemble d'observations et de constatations, mais ne repose sur aucune loi physique. Ce modèle est incapable :

- ✓ d'interpréter en détail la structure électronique des molécules.
- ✓ de donner des informations sur la géométrie des molécules

VIII- Théorie de la répulsion des paires électroniques des couches de valence (V.S.E.P.R.) (valence shell electron pair repulsion)

« Autour de chaque atome, les paires d'électrons de valence (libres ou de liaison) s'éloignent le plus possible les unes des autres afin de minimiser leur répulsion électrique. »

Dans cette théorie la molécule est représentée par :



A: atome central.

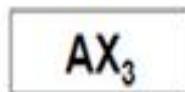
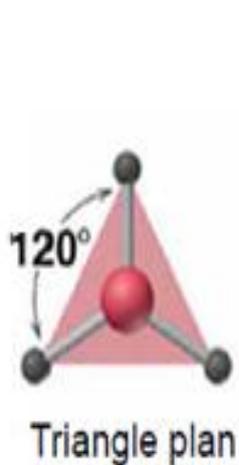
X: atomes liés à A et **n** leur nombre.

E: paires libres sur A et **m** leur nombre.

Sachant que les doublets électroniques de la couche de valence se repoussent entre eux, la géométrie de la molécule sera celle pour laquelle les répulsions sont minimales, soit, les doublets électroniques sont les plus éloignés possibles. Ainsi, dans cette théorie la géométrie de la molécule est déterminée à partir des valeurs $p = m + n$.

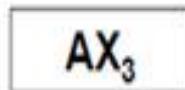
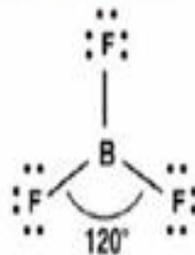
Exemple :

p = 3



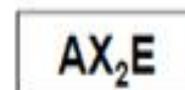
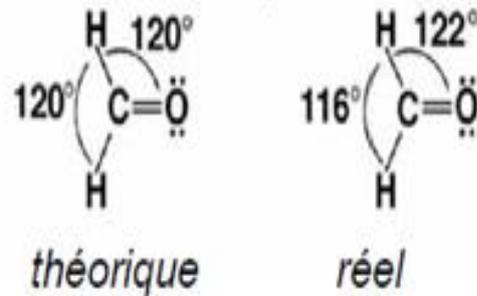
Triangle
 $\alpha = 120^\circ$

Fluorure de bore



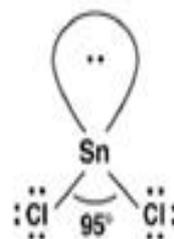
Triangle
 $\alpha \approx 120^\circ$

Formaldéhyde (méthanal)

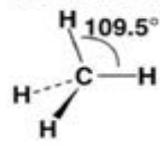
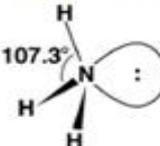
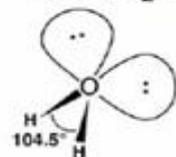


Molécule
coudée
 $\alpha < 120^\circ$

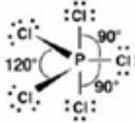
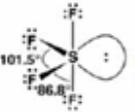
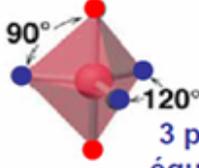
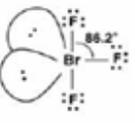
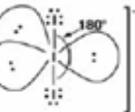
Chlorure d'étain



P = 4

	<p>AX₄ Tétraèdre $\alpha = 109,5^\circ$</p>	<p>Méthane : CH₄</p> 
<p>Tétraèdre</p> 	<p>AX₃E Pyramide à base triangulaire $\alpha < 109^\circ$</p>	<p>Ammoniac : NH₃</p> 
	<p>AX₂E₂ Molécule coudée $\alpha < 109^\circ$</p>	<p>Eau : H₂O</p> 

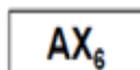
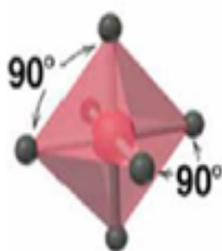
P = 5

	<p>AX₅ Bipyramide trigonale</p>		<p>pentachlorure de phosphore PCl₅</p>
<p>Bipyramide trigonale</p>	<p>AX₄E Forme « balançoire »</p>		<p>tétrafluorure de soufre SF₄</p>
 <p>3 positions équatoriales 2 positions axiales</p>	<p>AX₃E₂ Molécule en « T »</p>		<p>trifluorure de brome BrF₃</p>
	<p>AX₂E₃ Molécule linéaire</p>		<p>ion triiodure I₃⁻</p>

p = 6



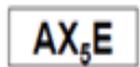
Octaèdre



Octaèdre

$\alpha = 90^\circ$

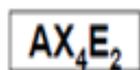
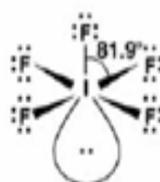
Hexafluorure de soufre : SF₆



Pyramide à base carrée

$\alpha \approx 90^\circ$

Pentafluorure d'iode : IF₅



Plan carré

$\alpha = 90^\circ$

Tétrafluorure de xénon : XeF₄

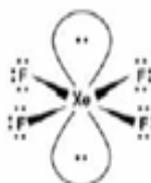


Tableau récapitulatif :

n+m	Figure de répulsion (0 paire libre)	géométrie 1 paire libre	géométrie 2 paires libres	géométrie 3 paires libres	géométrie 4 paires libres
2	 linéaire				
3	 trigonale	 coudée			
4	 tétraédrique	 pyramidalc	 coudée		
5	 bipyramide à base triangale	 « papillon »	 en T	 linéaire	
6	 octaédrique	 pyramide à base carrée	 plan carré	 en T	 linéaire