UNIVERSITÉ DU BURUNDI

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Cours de chimie générale I, ECUE : CHI1210

Volume horaire : 90Heures (6Crédits)
(60 Heures de Théories+ Exercices, 30 Heures des Travaux Pratiques)

1ère année de Baccalauréat du Groupe Sciences (G.S)

Titulaire : Dr NTAKIYIRUTA Pierre, Chargé de Cours

A/A 2024-2025

TABLE DES MATIERES

DESCRIPTIF DUCOURS 3
AVANT-PROPOS 4
CHAPITRE I : LES LOIS ET THEORIES ATOMIQUES – COMBINAISON DES ATOMES 5
I.1. Introduction 5
I.2. Les lois et théories 5
I.2.1. Loi de LAVOISIER 5
I.2.2. Loi de PROUST : loi des proportions définies 5
I.2.3. Théorie atomique de Dalton 6
I.2.4. L'atome divisible 7
I.2.4.4. Les isotopes 8
I.2.5. La masse atomique 9
I.3. La combinaison des atomes 10
I.3.2 Molécules et composés moléculaires 11
I.3.3. Ions et composés ioniques 12
CHAPITRE II: LES ASPECTS QUANTITATIFS ET LA STOECHIOMETRIE EN CHIMIE 14
II.1 Introduction 14
II.2 Stœchiométrie des composés chimiques 14
II.2.1 Masse molaire et masse d'une entité formulaire 14
II.2.2 La mole et la constante d'Avogadro. 15
II.2.3 La masse molaire 16
II.2.4 La composition en % massique à partir de la formule chimique 16
II.2.5. La formule chimique d'après la composition en pourcentage massique 17
II.2.5.1. La détermination d'une formule empirique 17
II.2.5.2. Relation entre la formule moléculaire et la formule empirique 18
II.2.6. L'analyse élémentaire : détermination expérimentale de la composition en % massique 19
II.3. La Stœchiométrie des réactions chimiques 21
II.3.1. L'écriture et l'équilibrage d'une équation chimique 21
II.3.2 L'équation stœchiométrique et la stœchiométrie des réactions 23
II.3.3. Le réactif limitant 24
II.3.4. Le rendement d'une réaction chimique 25
II.3.5. Les solutions et la stœchiométrie 26
II.3.5.1. La concentration molaire volumique 27
II.3.5.3. La molalité 28
II.3.6. La dilution d'une solution 28
II.3.7. Les réactions chimiques en solution 29
CHAPITRE III: STRUCTURE ATOMIQUE 30
III.1. Introduction 30
III.2. La conception classique de la structure atomique 30
III.2.1 Les expériences de Thomson et de Millikan 30
III.2.2 Les modèles atomiques de Thomson et de Rutherford 33
III.2.2.1. Le modèle atomique de Thomson 33
III.2.2.2. Le modèle atomique de Rutherford 34
III.2.3 Modèle de Bohr-Sommerfeld 35
III.2.4 Spectres atomiques 36
III.2.4.1 Spectre électromagnétique 36
III.2.4.1. Théorie de Bohr 37
III.2.4.2 Aspect ondulatoire 37
III.2.5. Les protons et les neutrons 38
III.3. Modèle quantique moderne 38

III.3.1. Principe d'incertitude d'Heisenberg 38
III.3.2. Orbitales 39
III.3.3. Nombres quantiques 39
III.4. Les ions positifs et la spectrométrie de masse 40
CHAPITRE IV : CONFIGURATIONS ELECTRONIQUE -PROPRIETES DES ATOMES-TABLEAU PERIODIQUE 42
IV.1. Introduction 42
VI.2. Rappels sur nombres quantiques 42
IV.3. La forme des orbitales 43
IV.3. 1. L´orbitale s 44
IV.3.2. L´orbitale p 44
IV.3.3. Les Orbitales d 45
IV.4. Remplissage du nuage électronique 45
IV.5. Configurations électroniques 46
IV.5.1. Principe d'édification 46
IV.5.2. Configuration électronique des atomes 46
IV.6. Configurations électroniques et lois périodiques 50
IV.7. Propriétés magnétiques ; électrons appariés et électrons non appariés 51
IV.8. Propriétés atomiques périodiques des éléments 52
IV.8.1. Le rayon atomique 52
IV.8.2. Le rayon ionique 53
IV.8.3. Energie d'ionisation 53
IV.8.4. Affinité électronique 54
IV.8.5. Electronégativité – Effet d'écran 55
IV.8.6. Niveaux d'énergie 57
CHAPITRE V: LES LIAISONS CHIMIQUES 59
V.1. Introduction 59
V.2. La liaison ionique 59
V.2.1. Le dispositif cristallin 60
V.2.2. Energie de la liaison ionique 61
V.2.3 Energie réticulaire 61
V.3. Les liaisons covalentes 62
V.3.1. Définition 62
V.3.2. Energie de la liaison covalente 63
V.3.3. Théorie des orbitales 64
V.4. Liaison covalente polarisée 65
V.4.1. Définition 65
V.4.2. Energie de la liaison covalente polarisée 66
V.4.3. Modèle des orbitales moléculaires 67
V.5. Formule de Lewis 67
V.5.1. Formule de Lewis de l'atome 67
V.5.2. Formule de Lewis de la molécule 68
V.6. Géométrie moléculaire déduite de la théorie RPECV 69
V.7.1.1. Dipôle – dipôle 77
V.7.3. L'orbital sigma et liaisons pi - Hybridation des orbitales 80
V. 8. LES COMPLEXES DES ELEMENTS DU BLOC d 89

DESCRIPTIF DUCOURS

Intitulé du cours : Cours de Chimie Générale

Titulaire du cours : Dr Pierre NTAKIYIRUTA Chargé de Cours

Volume horaire : 90 Heures

Prérequis : Notions de base en sciences post fondamental, Mathématiques générales I et Physique générale I

Objectif général :

- À la fin de l'ECUE, l'étudiant sera capable de
- Représenter la structure électronique de l'atome, la géométrie des molécules et les formations des liaisons chimiques ;
- Relier la géométrie des molécules et leurs propriétés physico-chimiques.

Objectifs spécifiques

- comprendre les lois pondérales et volumiques
- comprendre les notions de stœchiométrie et réactions chimiques
- comprendre les notions de concentration et dilution des solutions.
- de déterminer le rendement d'une réaction chimiques
- de déterminer les formules empiriques et moléculaire
- de donner la configuration électronique détaille de n'importe quel élément du tableau périodique
- de déterminer la nature des liaisons chimiques des molécules
- Donner la géométrie et forme des molécules
- Comprendre la théorie VSEPR et l'hybridation des orbitales.

Contenu :

- Atomes, molecules et ions.
- Reactions chimiques
- Structure éléctronique de l'atome
- Configuration electronique.
- Liaisons chimiques:
- Geometrie et forme des molecules.

Méthodes d'enseignement: Méthode participative. Les énonces des exercices sont donnés quelques jours avant les scéances pour que les étudiants aient le temps de raisonner sur leurs solutions

Mode d'évaluation :

- Évaluation diagnostique : test des prérequis au début de l'ECUE ;
- Évaluation formative : 40% pour les exercices et travaux pratiques;
- Évaluation sommative : 60% pour un examen final écrit.

Références bibliographiques

1. Kotz J-C. & Treichel J.R. *Chimie générale.* De Boeck, Paris, 2006.
2. E. Bardez. *Chimie générale*. Dunod, Paris, 2009.
3. P. Arnaud. *Cours de Chimie Physique*. Dunod, Paris, 2008.
4. Kotz J-C. & Treichel J.R. *Chimie des solutions*. De Boeck, Paris, 2006.
5. McQuarrie & Rock. *Chimie Générale.* Dunod, Paris, 2009.
6. S. Zumdahl. *Chimie Générale.* P. De Boeck, Paris, 2006.
7. Volhardt & N. Schore. *Traité de Chimie Organique*. Dunod, Paris, 2009.

AVANT-PROPOS

Le présent cours s'adresse non seulement aux étudiants des tronc-communs Sciences chimiques, biologiques et Sciences de la terre qui ont besoin un enseignement général de chimie ; mais également à tous ceux qui doivent connaitre les bases modernes de cette science, sans pour autant devoir en traiter chaque jour en spécialiste.

Ce cours constitue une introduction aux lois et concepts qui couvrent les propriétés de la matière et ses transformations. Bien qu'elles aient été conçues pour les étudiants qui se destinent aux sciences chimiques biologiques et sciences de terre pour qui veut accéder aux fondements de la chimie, ce cours porte essentiellement sur les notions fondamentales de chimie générale (structure de la matière). Avec des étudiants de formation et de niveau souvent très différents, l'enseignant du premier cycle de l'enseignement supérieur rencontre des difficultés pédagogiques non négligeables. Pour cela, un rappel de quelques notions fondamentales (les états de la matière, les atomes et les molécules, les solutions) est nécessaire pour la compréhension du programme que ce soit en cours, en travaux dirigés ou en travaux pratiques. Les notions les plus modernes dans le domaine de la structure de la matière ont été plus détaillées dans ce cours.

Ce cours commence par des rappels et des notions générales dans le chapitre (I) les lois et théories atomiques – combinaison des atomes afin de faire une plateforme aux étudiants. Le chapitre (II) les aspects quantitatifs et la stœchiométrie en chimie (notion de concentration et dilution des solutions, notion de rendement d'une réaction chimique ainsi que la détermination des formules empiriques et moléculaires. Le chapitre (III) se rapporte sur la structure atomique (La lumière : approche ondulatoire, spectres atomiques, approche corpusculaire. Effet photoélectrique. Dualité onde-particule. L'atome de Bohr., Configuration électronique. Principe d'incertitude. Equation de Schrödinger. Orbitales de l'hydrogène, Spin de l'électron, Atomes et ions polyélectroniques et Périodicité des propriétés. Le chapitre (IV) est dédié à la classification périodique des éléments où seront traités plusieurs points (principe de la classification périodique, lois et propriétés, propriétés physiques et chimiques des familles d'éléments, les familles chimiques). Dans le chapitre (V) il sera question de déterminer la nature des liaisons chimiques des molécules, la géométrie et forme des molécule et comprendre la théorie VSEPR et l'hybridation des orbitale

CHAPITRE I : LES LOIS ET THEORIES ATOMIQUES – COMBINAISON DES ATOMES

I.1. Introduction

La chimie a un vocabulaire qui lui est propre: **atomes**, **ions**, **molécules**, **isotopes**, **acides**, **bases**, **sels**, … . Elle possède aussi son propre langage symbolique. Les atomes des éléments sont désignés par des symboles, qui forment l'alphabet du langage de la chimie. On représente les composés par des formules chimiques obtenues en combinant les symboles. Les formules sont donc les mots appartenant au langage de la chimie. La combinaison d'atomes des éléments sous forme de composés est guidée par des lois dont les concepts fondamentaux de même que les composés moléculaires et ioniques sont traités dans ce chapitre.

I.2. Les lois et théories

Les lois des combinaisons chimiques ont été solidement établies à la fin du 18ème siècle, et ont été à la base des considérations de la Chimie comme une science.

I.2.1. Loi de LAVOISIER

Antoine LAVOISIER (1743-1794) a découvert, en effectuant des mesures précises à environ 0,0001 g, que la masse totale des substances en présence au cours d'une réaction chimique ne change pas. Il a notamment chauffé de l'oxyde de mercure rouge, ce qui a provoqué sa décomposition en deux éléments; du mercure et de l'oxygène gazeux. En mesurant soigneusement les deux produits, il a observé que leur masse totale était exactement égale à la masse de l'échantillon d'oxyde de mercure qu'il avait utilisé. LAVOISIER a résumé ses résultats dans la loi de conservation de la matière: «La masse totale demeure constante durant une réaction chimique».

I.2.2. Loi de PROUST : loi des proportions définies

A la fin du 18ème siècle, LAVOISIER et d'autres scientifiques avaient réussi plusieurs décompositions de composés en leurs éléments constitutifs. L'un de ces scientifiques, Joseph PROUST (1754–1826), a réalisé des études quantitatives minutieuses qui lui ont permis d'établir la loi des proportions définies: «Tous les échantillons d'un composé donné ont la même composition, c'est-à-dire que les proportions selon les masses des éléments en présence sont identiques dans tous les échantillons». PROUST a énoncé cette loi à partir des expériences menées sur le carbonate de Cuivre basique ($CuCO_3.nH_2O$): n'importe quel échantillon de cette substance a en pourcentage massique, la composition (57,48% de Cuivre, 5,43% de Carbone, 0,91 % d'Hydrogène et 36,18 % d'Oxygène).

I.2.3. Théorie atomique de Dalton

En 1803, John DALTON (1766-1844) a proposé une théorie visant à expliquer la loi de conservation de la masse et la loi des proportions définies. Au cours de l'élaboration de sa théorie atomique, il a observé que la combinaison d'un ensemble donné d'éléments pouvait produire un ou plusieurs composés ayant chacun une composition unique. De là, DALTON a énoncé la loi des proportions multiples: « *Soient deux ou plusieurs composés chimiques formés des deux mêmes éléments: la masse d'un des éléments qui se combine avec une masse donnée de l'autre élément forme un rapport dont les termes sont de petits nombres entiers*».

Exemple:

Concernant le dioxyde de carbone (CO_2), et le monoxyde de carbone (CO), deux composés de carbone et d'oxygène, ces derniers éléments se combinent dans un rapport de 8 g d'Oxygène pour 3 g de Carbone dans le CO_2, et 4 g d'oxygène pour 3 g de carbone dans le CO. Ainsi, les masses d'oxygène (8 g et 4 g) qui se combinent avec une masse donnée de carbone (3g) forment un rapport dont les termes sont des petits nombres entiers 8,0/4,0 = 2/1.

Que dire de la théorie atomique de DALTON proprement dite ?

Le modèle atomique élaboré par DALTON pour expliquer les lois régissant les combinaisons chimiques est fondé sur 4 principes:

- *Toute matière est formée de particules extrêmement petite et indivisible appelé atome.*
- *Tous les atomes d'un même élément sont identiques quant à leur masse et aux autres propriétés mais les atomes dans l'élément donné diffèrent des atomes de tout autre élément.*
- *Les composés résultent de l'association selon des propriétés fixes d'atomes d'éléments différents. Dans un composé, les nombres relatifs des divers types d'atomes forment un rapport simple : par exemple, un atome A pour un atome B (AB), deux atomes de A pour un atome de B (A_2B), etc. ….*
- *Au cours d'une réaction chimique, il se produit un réarrangement des atomes, mais aucun atome n'est ni créé, ni détruit, ni divisé.*

Dans le contexte de la théorie atomique de DALTON, on peut reformuler comme suit la loi de la conservation de la matière : «au cours d'une réaction chimique, aucun atome n'est créé ni détruit de sorte que la masse totale ne change pas».

	CO	***CO_2***
Les éléments	3,0 g de C + 4,0 gr de O	3,0 g de C + 8,0 gr de O
Les composés	7 g de CO	11g de CO_2
Les rapports entre masses de O et de C	4,0 g de O / 3,0 g de C	8,0 g de O / 3,0 g de C

La théorie de DALTON fournit aussi une explication satisfaisante, de la loi des proportions multiples. On sait en fait que toute molécule de CO_2 est formée d'un atome de C et de deux atomes d'O, tandis qu'une molécule de CO est formée d'un atome de C et d'un atome d'O. Le rapport entre les nombres d'atomes d'O et de C dans les deux composés est de 2:1. Comme tous les atomes d'Oxygène ont la même masse, ce rapport est identique à celui qui est fondé sur la masse des atomes d'Oxygène.

I.2.4. L'atome divisible

Le concept d'atome indivisible proposé par DALTON a inspiré les scientifiques pendant la quasi-totalité du 18ème siècle. Néanmoins, la théorie de DALTON comme presque toutes les théories scientifiques, a été finalement modifiée à la lumière des découvertes ultérieures. Les expériences de ces découvertes ultérieures à la théorie de DALTON ont montré que les atomes eux-mêmes sont constitués de particules plus petites. Une douzaine de particules subatomiques : c'est-à-dire plus petites que les atomes, est actuellement connue, dont trois d'entre elles sont particulièrement importantes en Chimie.

I.2.4.1. Le proton

Le proton a une masse dont on dira pour le moment qu'il s'agit d'une masse relative de 1. Il porte une charge positive.

I.2.4.2. Le neutron

Le neutron est électriquement neutre, c'est-à-dire qu'il ne porte pas de charge. Même si sa masse est légèrement supérieure à celle de proton, on considère dans de nombreuses applications que le neutron a une masse relative de 1.

I.2.4.3. L'électron

L'**électron** a une masse égale à environ 1/1036 de celle du proton. L'électron porte, comme le proton, une unité de charge électrique mais il s'agit d'une charge négative.

Les protons, les neutrons et les électrons sont des particules fondamentales; leurs propriétés sont données dans le tableau suivant:

Particule	***Symbole***	***Masse relative***	***Charge relative***	***Position dans l'atome***
Proton	p^+	1	1^+	Intérieur du noyau
Neutron	n	1	0	Intérieur du noyau
Electron	e^-	0,000545	1^-	Extérieur du noyau

Les protons et les neutrons sont entassés au centre de l'atome; ils forment une minuscule portion de l'atome chargée positivement et appelée NOYAU. Les électrons extrêmement

légers sont largement dispersés autour du noyau. L'atome est électriquement neutre étant donné que les charges positives et négatives s'annulent mutuellement. Chaque atome a le même nombre de protons et d'électrons. DALTON pensait qu'un élément est déterminé par la masse de l'un de ces atomes. Pourtant le nombre de protons dans le noyau détermine la nature d'un atome et par conséquent d'un élément.

Le numéro atomique **Z** d'un élément est le nombre de protons que compte le noyau d'un atome de cet élément.

Exemples: Si Z = 2, Hélium => 2 protons
Z = 92, Uranium => 92 protons

I.2.4.4. Les isotopes

DALTON était convaincu que tous les atomes d'un élément ont la même masse, mais ce n'est pas tout à fait exact. Deux atomes quelconques d'un élément ont le même nombre de protons et d'électrons, mais ils n'ont pas nécessairement le même nombre de neutrons. **Les atomes ayant le même nombre de protons mais ayant le nombre différent de neutrons** sont appelés **ISOTOPES**.

Exemple

- L'Hydrogène a trois isotopes: le noyau de l'isotope (**^{1}H**) le plus abondant renferme un seul proton et n'a aucun neutron.
- Cependant, environ 1 atome d'hydrogène sur 6700 possède à la fois 1 neutron et 1 proton. C'est le cas du **Deutérium** (**^{2}H**) ayant une masse d'environ double de celle de l'isotope ayant seulement un proton.
- Le troisième isotope, c'est le **Tritium** (**^{3}H**) qui possède deux neutrons et un proton. Sa masse est environ le triple de celle de l'isotope ayant un seul proton.

Le nombre de masse A d'un atome est un nombre entier égal à la somme du nombre de protons et de neutrons. On ne peut pas calculer la masse d'un proton en additionnant la masse de ces protons, de ses neutrons et de ses électrons car, en effet, lorsque le noyau se forme a partir de neutrons et de protons, une minuscule portion de la masse est transformée en une sorte d'énergie appelée ***énergie de liaison*** du noyau.

La masse atomique relative réelle d'un atome n'est pas un nombre entier comme le numéro à cause de la libération d'énergie qui a lieu lors de la formation du noyau. Les isotopes d'un élément donné ont le même numéro atomique, mais ils ont des nombres de masse différents. Les trois isotopes de l'hydrogène ont tous le numéro atomique 1, mais leurs nombres de masse respectifs sont 1,2 et 3. Seuls les isotopes de l'Hydrogène portent des noms particuliers. On désigne habituellement les isotopes des autres éléments par le nom de l'élément suivi du nombre de masse.

Exemples: ^{14}C (Carbone 14)

^{235}U (Uranium 235)
^{35}Cl (Chlore 35)
^{15}N (Azote 15)

On appelle isobares les atomes qui ont le même nombre de masse mais des numéros atomiques différents:

Exemples: Carbone 14 (^{14}C), Azote 14 (^{14}N), etc. … .

Il existe des éléments d'origine naturelle dont tous les atomes ont le même nombre de masse.

Exemples: Le Fluor (19), le Sodium (23), le Phosphore (31)

Cependant, la majorité des éléments existent sous la forme de 2 ou 3 isotopes. C'est l'étain (Sn) qui compte le plus grand nombre d'isotopes naturels dont 10 sont déjà identifiés. Dans presque tous les cas, la proportion relative des isotopes d'un élément est constante: par exemple, le Chlore d'origine naturelle comprend toujours 75,77 % d'atomes de ^{35}Cl (Chlore 35) et 24,23% d'atomes de ^{37}Cl.

On désigne couramment les isotopes par des symboles ayant la forme ${}^{A}_{Z}E$.
Parfois on indique simplement le nombre de masse. Le calcul du nombre de neutrons d'un atome est donné par la différence A-Z.

I.2.5. La masse atomique

Dans le système international, l'étalon de masse atomique est l'isotope ^{12}C auquel on a assigné exactement une masse atomique (12 unités: 12 uma). Par définition, une unité de masse atomique est exactement égale à 1/12 de la masse d'un atome de ^{12}C. La relation avec les unités de masse courantes est telle que 1 uma = $1{,}66054 \times 10^{-24}$ g.

Le carbone d'origine naturelle est un mélange de deux isotopes. Le plus abondant est le carbone 12 et l'autre, le carbone 13 à 13,00335 uma de masse atomique. Les deux isotopes de carbone sont présents dans les substances qui contiennent du Carbone, et leur proportion relative est généralement constante. Pour déterminer la masse du C, il faut utiliser la masse moyenne. La moyenne est plus proche de la masse du premier que celle du second. On dit que la masse est pondérée en faveur du ^{12}C.
La masse atomique d'un élément est donc la moyenne pondérée des masses atomiques respectives des isotopes naturels de cet élément. Pour calculer la masse atomique d'un élément, il faut connaître les deux quantités suivantes;

- la masse atomique de chaque isotope naturel de l'élément;
- la proportion relative de chaque isotope dans la nature.

Pour obtenir la moyenne pondérée des masses atomiques, on exprime la contribution de chaque isotope à la moyenne sous la forme suivante:

Contribution de l'isotope = proportion relative × masse de l'isotope

Les proportions relatives des isotopes du Carbone sous forme de pourcentage et de fonctions décimales sont les suivantes:

Isotopes	*Proportion en %*	*Proportion en fonction décimale*
^{12}**C**	98,892%	0,98892
^{13}**C**	1,108%	0,01108

I.3. La combinaison des atomes

La plupart des substances qui nous entourent sont des combinaisons d'éléments différents (atomes) plutôt que les corps simples. L'aptitude des éléments à se combiner les uns avec les autres est responsable de l'extraordinaire richesse du monde car, à partir d'environ 100 éléments, il peut se former un nombre incommensurable de combinaisons.

I.3.1. Qu'est-ce qu'un composé?

Un composé est une substance constitué d'au moins 2 éléments dans une proportion définie. L'eau par exemple, est formée d'H et d'O avec 2 atomes d'H et 1 atome d'O. Le sel de table est un autre composé, qui contient invariablement un atome de Sodium par atome de Chlore.

On classe les composés en composés organiques et inorganiques.

Les composés organiques contiennent l'élément C et habituellement aussi de l'H (exemples: les carburants, le sucre, …).

On pensait autrefois que les composés organiques ne pouvaient se former que dans l'organisme vivant, mais on sait aujourd'hui que cette hypothèse est fausse.

Les composés inorganiques sont tous les autres composés: eau, sulfate de Calcium, ammoniac, silice, acide chlorhydrique, etc. … .

En outre, certains composés très simples du carbone en particulier le CO_2 et les carbonates comme la craie, sont considérés comme des composés inorganiques.

Les éléments d'un composé ne sont pas simplement unis ou liés les uns des autres par des liaisons chimiques. Les atomes d'un composé peuvent être liés ensemble pour former des molécules ou bien se trouver sous forme d'ions.

- ***Une molécule est donc un groupe défini et indépendant d'atomes liés entre eux.***
- ***Un ion est un atome ou un groupe d'atomes liés, chargés positivement ou négativement.***

L'eau (H_2O) est un exemple de composé moléculaire et le Chlorure de Sodium un exemple de composé ionique (NaCl).

Tous les composés gazeux ou liquides à température ambiante sont moléculaires. La plupart des composés organiques sont moléculaires. Les composés ioniques sont plus

faciles à casser. Un bon indice est la température de fusion élevée pour les composés ioniques et peu élevées pour les composés moléculaires.

I.3.2 Molécules et composés moléculaires

Une molécule est un groupe de deux atomes ou plus, unis selon un arrangement spatial déterminé par des forces appelées liaisons chimiques. Les plus petites entités, caractéristiques des liaisons moléculaires sont des molécules et celles-ci déterminent les propriétés du composé.
Les atomes constitutifs des molécules, pris isolement, ne déterminent pas les propriétés d'une substance.

- Une formule empirique est la formule la plus simple qui décrit un composé. Une formule de ce type donne la liste des éléments constitutifs et le plus petit rapport d'entiers indiquant la proportion relative de ceux-ci.

  Exemple: Si on a CH_2O; proportions : 1 :2 :1

- Il existe différents types de formules chimiques. Pour les composés moléculaires, il est courant de donner les formules chimiques moléculaires c'est-à-dire les formules chimiques qui indiquent combien il y a d'atomes dans la molécule.

  Exemples:

H_2O: 2 atomes d'H et 1 atome d'O
CH_4 : 1 atome de C et 4 atomes de H
$C_6H_{12}O_6$ (glucose) : 6 atomes de C, 12 atomes d'H et 6 atomes d'O.

- Une formule moléculaire permet donc de distinguer les composés ayant une même formule empirique parce qu'il contient le symbole et le nombre réel de chaque types d'atome.

Dans la formule moléculaire $C_2H_4O_2$, le nombre total d'atomes est le double du nombre d'atomes que l'on retrouve dans la formule empirique.

$$C_2H_4O_2 \text{ ----------> } CH_2O \text{ (formule empirique)}$$
$$2 \times (1 :2 :1) = 2 :4 :2$$

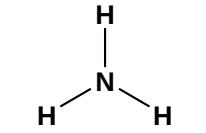
L'eau (H_2O), l'ammoniac (NH_3), le dioxyde de Carbone (CO_2) sont des substances familières dont la formule moléculaire est identique à la formule empirique.
Certains éléments existent sous une forme moléculaire. Ainsi, l'hydrogène n'existe pas dans la nature à l'état isolé mais sous forme de paire d'atomes unis dans une molécule H_2. Les molécules de ce type sont dites ***diatomiques*** (2 atomes). C'est ainsi le cas de l'azote (N_2) et de l'Oxygène (O_2).
Quelques éléments existent sous forme de molécules ***polyatomiques*** (plusieurs atomes). C'est notamment du phosphore et du Soufre. D'autres éléments existent sous forme ***monoatomique*** : c'est le cas des gaz rares (He, Ne, Ar, … .).

Les atomes d'une molécule ne sont pas disposés au hasard. Ils sont liés selon un ordre déterminé:

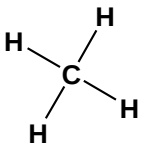
Exemple : **H-O-H** et non **H-H-O**

- Une formule développée est une formule chimique qui indique la façon dont les atomes sont unis les uns aux autres. Les traits d'une formule développée représentent les liaisons entre les atomes.

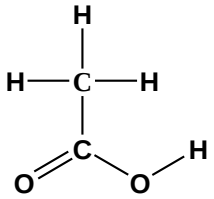
  Exemples :



Ammoniac (NH_3)



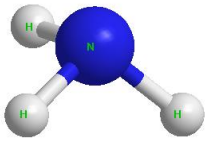
Methane (CH_4)



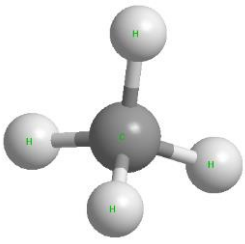
Acide acetique (CH_3COOH)

Un trait simple montre une liaison unique, deux traits une liaison double et trois traits s'il y a une liaison triple.

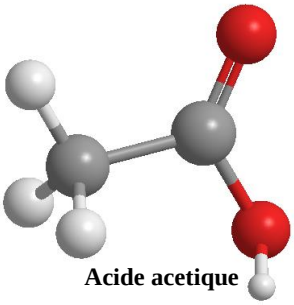
Les molécules ont des formes bien définies mais représenter celles-ci sur papier est souvent une tache difficile. La représentation la plus satisfaisante est le modèle moléculaire.



Ammoniac



Methane



Acide acetique

I.3.3. Ions et composés ioniques

Un atome isolé possède un nombre identique de protons et d'électrons, et il est électriquement neutre. Cependant, autours de certaines réactions chimiques, un atome ou un groupe d'atomes liés peut céder ou recevoir un ou plusieurs électrons : il acquiert ainsi une charge électrique et devient un ion. La formation d'un ion ne s'accompagne pas d'un changement du nombre de protons dans les noyaux d'atomes.
S'il y a perte d'électrons, l'ion porte plus de protons que d'électrons: sa charge est positive.
S'il y a gain d'électrons, l'ion possède plus d'électrons que de protons: sa charge est négative.

Un ion monoatomique se forme lorsqu'un atome cède ou reçoit un ou plusieurs électrons. Quand un atome de Sodium cède un électron, il acquiert une charge positive **(+1) :** on représente l'ion produit par Na^+. Quand un atome de Chlore reçoit un électron, in acquiert une charge négative **(-1**): on représente l'ion produit par Cl^-. On appelle ***cation***, un ion charge positivement et ***anion*** un ion charge négativement.

En général, les atomes des métaux produisent des cations tandis que les atomes des non-métaux forment des anions, les groupes d'atomes liés pouvant former des ions polyatomiques en cédant ou en recevant des électrons.
Si un groupe formé de soufre et d'oxygène reçoit deux électrons, il en résulte un ion SO_4^{2-}.
Un composé ionique est formé d'ions possédant des charges de signes opposés (cation et anion) qui s'associent pour former de larges amas sous l'effet de l'attraction électrostatique.

Exercices

1. Déterminer la masse atomique moyenne pondérée du carbone à l'aide des données fournies dans le tableau ci-dessus.

2. Les isotopes naturels du Néon ont les proportions relatives et les masses atomiques respectives suivantes :
   - 90,51 % pour le ^{20}Ne et 19,99244 uma de masse atomique,
   - 0,27 % pour le ^{21}Ne et 20,99395 uma de masse atomique.
   - 9,22% pour le ^{22}Ne et 21,9 uma de masse atomique
   Calculer la masse atomique moyenne pondérée du Néon.

3. Le Cuivre a deux isotopes naturels :
   - ^{65}Cu dont la masse atomique est de 62,9298 uma
   - ^{67}Cu dont la masse atomique est de 64,9278 uma.
   Quelle est la proportion relative de chaque de chaque isotope en % ?

   Résolution de l'exercice 1 :

   Contribution de ^{12}C = 0,98892 × 12 = 11,86704 uma
   Contribution de ^{13}C = 0,01108 × 13,00335 = 0,144040 uma

   Masse atomique totale = 11,86704 uma + 0,144040 uma = 12,011 uma

4. Quels sont les rapports des atomes de chaque élément dans le minéral *azurite* de formule chimique $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$?
5. Quels sont les rapports des atomes de chaque élément dans le minéral *mica* : $KMgSi_3AlO_{10}(OH)_2$?

CHAPITRE II: LES ASPECTS QUANTITATIFS ET LA STOECHIOMETRIE EN CHIMIE

II.1 Introduction

L'approche quantitative amène le chimiste à chercher à savoir la quantité d'atomes, d'ions ou de molécules que contient un échantillon d'un composé de formule chimique donnée. Le calcul conduit à des nombres astronomiques pouvant être supérieurs à 10^{23}, et il a fallu trouver un moyen efficace de connaître ce nombre et un moyen de notation permettant de l'exprimer de façon concise.

En plus, les chimistes se posent souvent des questions qui appellent des réponses quantitatives. Pour avoir ces réponses, il faut faire recours à des calculs mathématiques parfois avancés, mais aussi, il est souvent possible de répondre à ces questions en faisant appel à l'arithmétique et à l'algèbre élémentaire. L'approche des calculs des quantités de composés chimiques et l'application y relative dans le cas des sciences chimiques seront passés en revue dans ce chapitre.

II.2 Stœchiométrie des composés chimiques

II.2.1 Masse molaire et masse d'une entité formulaire

Un composé chimique étant composé de 2 ou plusieurs, la masse associée à une molécule ou à une entité formulaire d'un composé chimique est une somme des masses atomiques. Les masses atomiques sont données dans le tableau périodique des éléments. On associe à chaque molécule une masse moléculaire qui est la masse que possède la molécule, par rapport à celle d'un atome ^{12}C (servant de référence dans la détermination des masses atomiques). La masse moléculaire d'une substance est donc la somme des masses des atomiques de la formule moléculaire de cette substance.

Exemples:

CO_2: $M_m = 12 + 2 \times 16 = 44$ g
H_2O: $M_m = 1 \times 2 + 1\ 6 = 18$ g
H_2SO_4 :$M_m = 1 \times 2+32+16 \times 4 = 98$ g

La formule d'un composé ionique est élaborée à partir d'une entité artificielle appelée entité formulaire. On emploie alors l'expression masse d'une entité formulaire qui désigne la masse relative d'une entité formulaire par rapport à la masse du ^{12}C. On calcule également la masse d'une entité formulaire à l'aide du tableau périodique des éléments. La masse d'une entité formulaire d'un composé ionique est également la somme des masses des atomes des ions présents dans l'entité formulaire du composé ionique.
Exemple :

NaCl: $M_m = 23$ g + 35,5 g = 58.5 g

$BaCl_2$: M_m = 137,33 g + (2 × 35,5) g = 208,33 g

On n'utilise pas dans les calculs la masse des ions Na^+, Ba^{2+} ou Cl^- du fait que chaque électron cédé par le Ba/Na est gagné par la Cl: on obtient donc la même valeur pour la masse d'une entité formulaire que l'on calcule à l'aide des masses atomiques ou des masses des ions.

Exercice :

Quelle est la masse d'une entité formulaire de :
a) $Ca(H_2PO_4)_2$
b) NH_3
c) NH_4NO_3

II.2.2 La mole et la constante d'Avogadro.

Pour faire face au grand nombre d'atomes, d'ions et de molécules, l'unité utilisée par les chimistes est la mole (en abrégé mol.). Cette unité à été inventée pour disposer d'un moyen simple de rendre compte des nombres énormes d'atomes et de molécules contenus par des échantillons. Une mole est donc une quantité de matière contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans exactement 12 g de l'isotope ^{12}C. Le symbole ou la formule représentant une substance indique généralement de quelles entités élémentaires celle –ci est constituée.
Par exemple, dans l'échantillon de C, Fe ou Na, les entités élémentaires sont des atomes, alors que dans un échantillon de H_2O, CO_2, C_6H_6, etc… les entités élémentaires sont des molécules. Dans un échantillon de NaCl, $Mg(OH)_2$, $NaNO_3$, ce sont des entités formulaires.

Bien que la masse d'une mole de ^{12}C soit exactement de 12g, la masse d'une mole d'origine naturelle est de 12,011 g. En effet, le carbone naturel contient une petite quantité d'~ 1,108% de l'isotope ^{13}C.
La masse d'une mole d'atomes d'O est de 15,9994g: la mole de molécules d'Oxygène correspondra donc a 2 × 15,9994g, soit 31,9988 g. Ayant établi que la masse de l'atome de ^{12}C vaut $1{,}9926.10^{-23}$ g, on déduit que le nombre d'atomes contenus dans exactement 12 g de ^{12}C sera $\frac{12g}{1{,}9926.10^{-23}} = 6.022.10^{23}$

Puisque la mole donne le nombre d'atomes d'un échantillon, une mole d'atomes représente $6.022.10^{23}$ atomes de l'élément. Il en est de même pour une mole d'ions ou de molécules.
Le nombre exact d'entités élémentaires que renferme une mole d'une substance est la constante d'AVOGADRO que l'on symbolise par N_A: il est aussi appelé nombre d'AVOGADRO.
Amedeo AVOGADRO fut le premier à percevoir l'importance du concept de mole. L'unité «mol^{-1}», qui se lit «par mole» signifiera qu'un ensemble d'entités élémentaires N_A est équivalent à une mole à l'échelle macroscopique.

II.2.3 La masse molaire

Le concept clé qui relie la masse et les moles est la masse molaire c'est-à-dire la masse d'une mole de particules. La masse molaire d'un élément est la masse d'une mole de cet élément. La masse molaire d'un composé moléculaire est la masse d'une mole de molécules de ce composé. La masse molaire d'une entité formulaire est la masse d'1 mole de cette entité formulaire. La masse molaire d'une substance est numériquement égale à sa masse atomique, à sa masse moléculaire, ou à la masse d'une entité formulaire exprimée en g pour une mole.

Exercice:
Calculer :

a. la masse de 0,250 mol de Na en g.
b. le nombre de moles de CO_2 dans un échantillon de gaz de 225 g
c. la masse de 0,155 mol de C_3H_8 en g.
d. la masse de $2{,}45.10^{-4}$ mole d'éthane en mg.
e. Le nombre de moles que contiennent 165 kg d'un échantillon de C_4H_{10}.
f. Le nombre de moles que contiennent 76mg kg d'un échantillon de H_3PO_4.
g. la masse d'un atome de Na en g.
h. le nombre d'ions Cl^- que renferment 1,38g d'un échantillon de $MgCl_2$.

II.2.4 La composition en % massique à partir de la formule chimique

La composition en pourcentage massique donne la proportion de chaque élément constitutif d'un composé c.-à-d. le nombre de g que compte chaque élément par 100 g de ce composé. Si l'on a la proportion de chaque élément de ce composé, on peut établir pour chacun le rapport entre la masse et la masse totale de ce composé. On obtient alors, de cette façon la composition de celui-ci sous forme d'une fraction exprimée en décimal puis en multipliant cette fraction par 100%, on obtient la composition de ce composé en % massique que l'on exprime habituellement par deux chiffres qui suivent la virgule.

Exemple :

Déterminer la proportion du C dans C_4H_{10}.

Par définition, la fraction massique = $\frac{masse_{carbone}}{masse_{butane}} = \frac{4\times 12,011g}{4\times 12,011g + 10\times 1,0079g}$

$= \frac{48,044g}{58,123g} = 0,82659$

Pourcentage massique = 0.82659 × 100% = 82,66 %

NB: A partir de la formule chimique d'un composé, on peut tirer deux facteurs de conversion qui permettent de passer d'une masse en g du composé à une masse en g de chaque élément constitutif.

Exemple:

Combien de g d'azote y a -t-il dans 46,34 g de NH_4NO_3?
Le premier facteur de conversion est tiré de la formule chimique tandis que les autres facteurs sont dérivés des masses molaires.

$$\text{? g d'azote} = 46{,}34\text{ g} \times \frac{1 mol NH_4NO_3}{80{,}05 g NH_4NO_3} \times \frac{2 mol N}{1 mol NH_4NO_3} \times \frac{14{,}01 g N}{1 mol N} = 16{,}22\text{ g de N}$$

Exercices:

1. Calculer la composition en % massique de chaque élément constitutif de NH_4NO_3.
2. Calculer le % massique de chaque élément constitutif du:
   a. $(NH_4)_2SO_4$; b. $CO(NH_2)_2$
3. Lequel des composés suivants a le plus grand pourcentage d'azote?
   a. NH_4NO_3 b. $(NH_4)_2SO_4$ c. $CO(NH_2)_2$
4. Calculer le pourcentage massique d'azote du triéthanolamine : $N(CH_2CH_2OH)_3$ qui est utilisé dans la fabrication des produits de nettoyage à sec et des détergents ménagers.
5. Un mélange d'engrais contient 12,5% NH_4NO_3 et 35,3 % de $(NH_4)_2SO_4$ selon la masse. Quelle quantité d'azote en g un sac de 100 kg de ce mélange contient-il ?

II.2.5. La formule chimique d'après la composition en pourcentage massique

Il est important d'être capable de déterminer la formule d'un composé à l'aide de sa composition en pourcentage massique. Toutefois, on obtient seulement une formule empirique alors qu'on désire connaître la véritable formule moléculaire. La détermination de la formule empirique constitue néanmoins une étape importante dans la connaissance de la formule moléculaire.

II.2.5.1. La détermination d'une formule empirique

La détermination expérimentale de la composition d'un composé en pourcentage massique fait intervenir la masse des éléments constitutifs. Pour obtenir la formule empirique du composé, il faut exprimer les rapports entre les éléments en nombre relatif c.à.d en moles. La première étape importante consiste à convertir en moles, la masse de chaque élément dans l'échantillon du composé. Les calculs peuvent être effectués pour un échantillon ayant une masse quelconque mais on se facilite la tache en choisissant un échantillon de 100 g lorsqu'on connaît sa composition massique. La masse de l'élément d'un échantillon peut

alors numériquement être égal au % massique de cet élément. L'élaboration de la formule empirique à l'aide de la composition en % massique se fait alors en 5 étapes :

1º. Convertir le % de chaque élément en masse,
2º. Convertir la masse de chaque élément en mole,
3º. Ecrire une 1ère formule en utilisant le nombre de moles de divers éléments comme indice,
4º. Essayer de transformer en nombres entiers tous les indices en les divisant par le plus petit entier d'entre eux,
5º. Si on a encore des indices fractionnels, on multiplie chaque indice par le plus petit entier qui permette de transformer toutes les fractions en entiers d'où une formule chimique.

Exemple :

Détermination d'une formule chimique du butane (C_4H_{10}).
1º. 100 g d'un échantillon renferment 82,66 % de C et 17,34 % d'H.

2º. Nombre de moles de C = $\frac{82,66g \times 1mol}{12,011g}$ = 6,882 mol

Nombre de mole de H = $\frac{17,34g \times 1mol}{1,0079g}$ = 17,20 mol

3º. $C_{6,882}H_{17,20}$
4º. $C_{6,882}H_{17,20} \longrightarrow CH_{2,5}$
5º. $C_{1\times2}H_{2,5\times2} \longrightarrow C_2H_5$
$C_{2\times2}H_{5\times2} \longrightarrow C_4H_{10}$

Exercice

Le phénol est un désinfectant d'usage courant dont la décomposition en pourcentage massique est la suivante : 76,57% de C, 6,43% d'H et 17,00 % d'O. Déterminer sa formule empirique.
La composition en pourcentage massique du cyclohexanol utilisé dans la fabrication de matières plastiques est la suivante : 71,95 % de C ; 12,08 % d'H et 15,97 % d'O. Déterminer la formule empirique du cyclohexanol.

II.2.5.2. Relation entre la formule moléculaire et la formule empirique

Les indices de la formule moléculaire d'une molécule sont soit identiques à la formule empirique, soit de petits indices multipliés de ces derniers. Pour établir la formule moléculaire d'un composé, il faut connaître sa masse moléculaire et sa masse établie selon la formule empirique. La relation entre les deux entités est la suivante :

Masse selon la formule empirique × Facteur entier = Masse Moléculaire

Autrement dit, facteur entier = $\frac{Massemoleculaire}{Masseselonlaformuleempirique}$

Le facteur entier est le multiplicateur qui permet de calculer les indices de la formule moléculaire à partir des indices de la formule empirique. On établit la masse selon la formule empirique à l'aide de l'équation et la formule empirique est obtenue a partir de la composition en % massique. Pour trouver la formule moléculaire d'un composé, il faut avoir sa masse molaire. Pour trouver la formule moléculaire d'un composé, il faut avoir sa masse molaire. Avec la masse molaire, on peut calculer la masse de formule unité (facteur unité) nécessaire pour l'atteindre.
La masse molaire d'un composé peut-être obtenue par analyse au laboratoire notamment par spectrométrie de masse.

Exemple:

La formule empirique de l'hydroquinone, une substance chimique utilisée en photographie est C_3H_3O et sa masse moléculaire est de 110 u. Quelle est sa formule moléculaire de l'hydroquinone.

Masse moléculaire de l'hydroquinone = (12,011×3) + (1,007×3) + 15,99 = 55,0 uma.

Facteur entier = $\frac{Mm}{Masseselonformuleempirique} = \frac{110uma}{55,0uma} = 2$

Dès lors, la formule moléculaire est $C_{3\times2}H_{3\times2}O_{1\times2}$ soit $C_6H_6O_2$

II.2.6. L'analyse élémentaire : détermination expérimentale de la composition en % massique

Une analyse élémentaire permet d'établir la composition en % massique d'un composé. La méthode employée pour faire l'analyse élémentaire varie en fonction des éléments en présence. Ces notamment les méthodes d'analyses applicables aux composés renfermant de l'hydrogène, du C et de l'O. En effet, plus de 85% des composés sont à base du carbone et presque tous les composés du C renferment aussi des atomes d'H et un grand nombre d'entre eux contiennent en plus des atomes d'O.

Le dispositif suivant montre comment se mène l'expérience de l'analyse élémentaire dans l'échantillon.

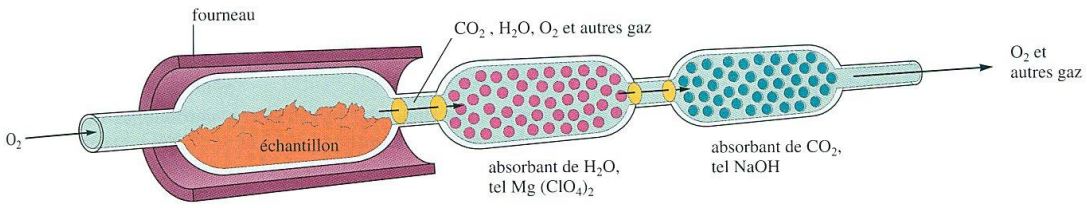


Figure 1 : Dispositif utilisé dans l'expérience de l'analyse élémentaire

L'échantillon préalablement pesé est placé dans un four à combustion. L'échantillon est ensuite brûlé dans un courant d'Oxygène gazeux à l'intérieur du four à très haute température. Les vapeurs de H_2O et de CO_2 produit sont retenues par une substance telle que le perchlorate de Magnésium et le dioxyde de carbone par l'hydroxyde de Sodium. On détermine les masses de CO_2 et de H_2O en mesurant la différence entre les masses des adsorbeurs avant et après la combustion. En déterminant la masse de carbone dans le CO_2 et la masse d'H dans le H_2O, on obtient la masse de C et de l'H présents dans l'échantillon brûlé. A l'aide des valeurs de la masse et de ce composé lui-même, on peut calculer le % massique du carbone et de l'hydrogène dans l'échantillon. Comme les atomes d'oxygène des produits de la combustion proviennent en partie du composé brûlé, et en partie de l'oxygène ayant participé au processus de combustion, on peut déterminer qu'indirectement, le % massique d'O est donné par 100% retranché du % massique du C et de l'H.

% massique d'O = 100% - % massique du C - % massique d'H.

Exemple:

1. La combustion en présence d'oxygène d'un échantillon de 0,1 g d'un composé
2. formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène produit 0,1953 g de CO_2 et 0,1 g de H_2O. Une autre expérience a permis de déterminer que la masse moléculaire de ce composé est de 90 uma.

a) Calculer la composition en % massique du composé.
b) Déterminer la formule empirique du composé.
c) Donner la formule moléculaire du composé.

Résolution

a) ? de g de C = 0,1953g de $CO_2 \times \frac{1mole_{CO_2}}{44,010g_{CO_2}} \times \frac{1mol_C}{1mol_{CO_2}} \times \frac{12,011g_C}{1mol_C}$ =0,0533g de C

% de C = $\frac{0,0533g}{0,1} \times 100\%$ = 53,30 % de C

? de g d'H = 0.1g de $H_2O \times \frac{1molH_2O}{18,075gH_2O} \times \frac{2mold'H}{1molH_2O} \times \frac{1,0079gd'H}{1mold'H}$ = 0,01119g

% d'H= $\frac{0,01119g}{0,1g} \times 100\%$ = 11,19%

% massique de l'O = 100% - 53,30%-11,19% = 35,51%

b) Un échantillon de 100g contient 53,30g de C, 11,19g de d'H et 35,51g d'O.

Quantité de C (en mol) = $\frac{53,30g_C \times 1mol_C}{12,11g_C}$ = 4,438mol de C

Quantité d'H (en mol) = $\frac{11,19gH \times 1mol_H}{1,0079g_H}$ = 11,10 mol d'H

Quantité d'O (en mol) = $\frac{35,51 g_O \times 1 mol_O}{15,999 g_O}$ = 2,22 mol d'O

Formule: $C_{4,438}H_{11,10}O_{2,22}$

$C_{\frac{4,438}{2,22}} H_{\frac{11,10}{2,22}} O_{\frac{2,22}{2,22}} \longrightarrow C_{1,999}H_{5,00}O_{1,00}$

D'où la formule C_2H_5O

c) Formule moléculaire:

Masse de C_2H_5O = (12×2 + 1×5 + 16) uma
= (24+5+16) uma
= 45 uma

Facteur entier = $\frac{Mm}{Masseselonformuleempirique} = \frac{90u}{45u} = 2$

La formule est donc $C_{2\times2}H_{5\times2}O_{2\times2} \longrightarrow C_4H_{10}O_2$

2. La combustion complète d'un échantillon de 0,3629 gr de tetrahydrocannabinol (le principal constituant actif de la marijuana) produit 1,0666g de CO_2 et 0,3120 g de H_2O.

a. Déterminer la composition de l'échantillon en pourcentage massique
b. Déterminer la formule empirique du tetrahydrocannabinol

II.3. La Stœchiométrie des réactions chimiques

II.3.1. L'écriture et l'équilibrage d'une équation chimique

Une équation chimique est une description abrégée d'une réaction chimique formée de symboles et de formules représentant les éléments et les composés en présence. En faisant réagir du C avec un excès d'oxygène, on obtient du CO_2. Cette réaction est représentée par l'équation: C + O_2 -------> CO_2 ou le signe « + » indique que le C réagit avec l'O_2 ou la flèche qui signifie généralement «donne » est dirigée vers le résultat de la combinaison: le CO_2.

On appelle réactif toute substance initiale qui prend part à une réaction chimique et on appelle produit toute substance qui résulte de la réaction.
Dans une équation, les réactifs sont placés à gauche de la flèche, et les produits à droite. Il est parfois nécessaire d'indiquer l'état tant des réactifs que des produits. On emploie à cet effet les symboles suivants que l'on met généralement entre parenthèses: g (gaz), l (liquide) et s (solide).
Mais également, en solution aqueuse, on fait recours au symbole aq. Ces symboles suivent les noms des réactifs et des produits.

Exemple:

$$\mathbf{C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)}$$

Lorsqu'on doit chauffer un mélange de réactifs pour déclencher une réaction chimique, on la note par la lettre grecque Δ en majuscule placée au dessus de la flèche. Il arrive également que l'on note au dessus de la flèche certaines des conditions dans lesquelles la réaction a lieu notamment la température.

Si on a l'équation suivante: $\mathbf{C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)}$, l'interprétation peut être diverse: on peut considérer qu'il s'agit d'une description qualitative d'une réaction. Par exemple, la réaction du C solide et de l'oxygène gazeux donne du CO_2. On peut aussi interpréter l'équation d'un point de vue microscopique: la réaction d'un atome de carbone avec une molécule d'oxygène donne une molécule de CO_2. Cependant, comme on travaille en réalité à l'échelle macroscopique, l'interprétation la plus utile de l'équation est celle qui suppose la présence d'un nombre considérable d'atomes et de molécules sous le nombre contenu dans une mole de substance. La réaction d'une mole de C avec une mole d'O_2 donne une mole de CO_2. Les calculs quantitatifs sont fondés sur cette interprétation molaire de l'équation. Il ne faut pas croire que toutes les équations sont aussi faciles à écrire que celle de la réaction du C et de l'O qui donne le CO_2.
La réaction de l'oxygène sur l'hydrogène qui produit H_2O présente un problème. En effet, l'équation suivante ne respecte pas la loi de la conservation de la masse: elle n'est pas équilibrée.

$$\mathbf{H_2(g)+O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)}$$

Les réactifs contiennent 2 atomes d'oxygènes présents sous la forme d'oxygène tandis que le produit ne contient qu'un seul atome d'O dans la molécule H_2O. Il manque donc un atome d'oxygène dans le produit alors qu'on sait qu'aucun atome ne peut être créé ni détruit au cours d'une réaction chimique. Equilibrer une équation chimique revient à ajouter les proportions de réactif et de produits à l'aide de coefficients stœchiométriques. On appelle coefficient stœchiométrique un nombre placé devant la formule d'une équation chimique afin de l'équilibrer et d'indiquer les proportions relatives des réactifs et des produits. Un coefficient stœchiométrique multiplie chaque élément de la formule qui le précède. Si une formule n'est précédée d'aucun coefficient, on présume qu'il est égal à 1.

Pour équilibrer l'équation: $\mathbf{H_2(g)+O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)}$, on place d'abord le coefficient 2 devant H_2O afin d'équilibrer les atomes d'O: on obtient $\mathbf{H_2(g)+O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)}$.
Dans cette équation, l'O est équilibré mais l'H n'est pas équilibré. Les réactifs et le produit contiennent 2 atomes d'O. Le coefficient 2 placé devant H_2O a non seulement porté le nombre d'oxygène à 2 mais il a aussi eu un effet sur le nombre d'atomes d'H qui sont passé à 4. Comme il n'y a que deux atomes d'H (voir H_2 dans les réactifs), on corrige le

déséquilibre en plaçant le coefficient 2 devant cette molécule d'H_2 : on obtient ainsi l'équation équilibrée $\mathbf{2H_2(g)+O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)}$.

La seule façon correcte d'équilibrer une équation consiste à ajuster les coefficients. On ne doit jamais modifier une formule. La méthode d'équilibrer décrite ci-dessus est appelé EQUILIBRAGE PAR TATONNEMENT. Il existe cependant des techniques simples qui permettent de gagner du temps. Quelle que soit la méthode utilisée, l'étape la plus importante consiste à vérifier que l'équation est effectivement équilibrée. Pour chaque élément en présence, les réactifs ou les produits de l'équation doivent contenir un même nombre d'atomes de l'élément. En effet, les atomes sont conservés au cours d'une réaction chimique.

Exemple:

Equilibrer l'équation suivante :

$$\mathbf{Fe + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3}$$

La méthode la plus simple consiste à équilibrer les atomes de Fe; on obtient ainsi:

$$\mathbf{2Fe + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3}$$

On a les atomes de Fe qui sont équilibrés mais les atomes d'O qui ne le sont pas. Pour équilibrer les atomes d'oxygène, la façon la plus simple est de mettre le coefficient 3/2 devant la molécule d'oxygène et on a une équation équilibrée. Il est possible d'utiliser les coefficients fractionnels dans les équations mais seulement sous forme de demi-entiers. Cependant, il est préférable de les éliminer en multipliant chaque coefficient d'une équation par un même entier. Les coefficients entiers conservés doivent être les plus petits multiples possibles. Ainsi, pour le cas présent, on va multiplier par 2.

$$\mathbf{2\ Fe + 3/2\ O_2 \longrightarrow Fe_2O_3}$$

$$\mathbf{4\ Fe + 3\ O_2 \longrightarrow Fe_2O_3}$$

Exercice

Equilibrer les équations suivantes:

a) $\mathbf{SiCl_4 + H_2O \longrightarrow SiO_2 + HCl}$

b) $\mathbf{CaO + P_4O_{10} \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2}$

c) $\mathbf{C_2H_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O}$

d) $\mathbf{C_4H_{10} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O}$

e) $\mathbf{H_3PO_4 + NaCN \longrightarrow HCN + Na_3PO_4}$

II.3.2 L'équation stœchiométrique et la stœchiométrie des réactions

Dans des calculs courants, le chimiste doit tenir compte des relations qui existent entre les moles et les masses dans les réactions chimiques. Ces relations sont des équations

chimiques. Un facteur de conversion établie à l'aide des coefficients stœchiométriques d'une équation chimique est appelée facteur stœchiométrique.

$$\mathbf{CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O}$$

Facteur stœchiométrique = $\frac{3 moles H_2}{1 mole_{CO}}$

Bien que la mole soit une unité essentielle pour les calculs faits à partir des équations chimiques, il est impossible de mesurer de petites quantités directement en moles. Il faut donc établir une relation avec des quantités mesurables comme la masse en g ou en kg, le volume en ml, ou en l, etc.

Exemple:

L'une des étapes de la production d'acide nitrique (HNO_3) comprend la réaction du dioxyde (NO_2) avec l'eau (H_2O) qui donne également du monoxyde d'azote (NO). Combien de g d'acide nitrique la réaction produit-elle par 100 gr de dioxyde d'azote?

$$\mathbf{3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO}$$

100 g de NO_2 correspondent à combien de moles de cette substance ?

$\frac{100 g \times 1 mol_{NO_2}}{46 g}$ = 2,17mol de NO_2

On établit ensuite l'équivalence stœchiométrique entre le NO_2 et l'acide nitrique à l'aide des coefficients de l'équation équilibrée.

3 moles de NO_2 conduisent à la formation de 2 moles de HNO_3.

Etant donné qu'il faut convertir le nombre de mol de NO_2 en mole nitrique, on utilise cette équivalence pour trouver le facteur stœchiométrique $\frac{2 mol HNO_3}{3 mol NO_2}$. Ce facteur permet d'effectuer la conversion.

? de mol de HNO_3 forme : 2,17 mol $\times \frac{2}{3}$ = 1,45 mol de HNO_3

Masse de HNO_3 = $\frac{1,45 mol \times 63 g}{1 mol}$ = 91,3g de HNO_3

II.3.3. Le réactif limitant

On fait réagir des composés en prenant des quantités de réactifs de façon que les nombres de moles soient dans le même rapport que les coefficients stœchiométriques de l'équation équilibrée. C'est ce que l'on appelle ***faire réagir des composés selon les coefficients stœchiométriques.*** La réaction est alors complète quand les réactifs sont entièrement consommés. Cependant, on fait souvent réagir en pratique une quantité limitée d'un des réactifs avec un excès du ou des autres réactifs. Le réactif entièrement consommé au cours d'une réaction chimique limite la quantité des produits obtenus d'où l'appellation

«réactif limitant». Les autres réactifs sont qualifiés de réactifs en excès. C'est la masse du réactif limitant utilisée dans la réaction qui permet de calculer la quantité du produit qui va se former.

Exemple:

Combien obtiendra t-on de CdS, si on met en présence 2g de Cd et 2g de S?

Résolution:

$Cd(s) + S(s) \longrightarrow CdS(s)$

Nombre de moles de Cd = $1mol \times \frac{2gCd}{112,3g} = 0,0178mol$

Nombre de moles de S = $1mol \times \frac{2g_S}{32g} = 0,062\ mol$

D'après l'équation, 1 mol de Cd réagit avec 1 mol de S, c'est-à-dire que 0,0178 mol de Cd réagit avec 0,062 mol. Il restera 0,062 mol – 0,0178 mol, soit 0,044 mol de S. Le Cd réagit donc complètement et c'est la quantité consommée qui déterminera la quantité de CdS produit. Ainsi, le Cd est le réactif limitant, S est le réactif en excès.

D'après l'équation, 0,0178 mol de Cd réagit avec 0,062 mol de S pour former 0,0178 mol de CdS.

Ainsi, la masse de CdS formée = $\frac{0,0178mol \times 144g}{1mol} = 2,57$ g du CdS

Exercice

L'une des méthodes utilisées pour produire du Sulfure d'hydrogène consiste à faire réagir du Sulfure de fer II avec de l'acide Chlorhydrique selon l'équation suivante:

$FeS(s) + 2HCl(g) \longrightarrow FeCl_2(g) + H_2S(s)$

a. Quelle quantité en g du H_2S produite si l'on ajoute 10,2 g de HCl à 13,2 d de FeS?
b. Quelle est la masse du réactif en excès qui n'a pas pu réagir?

II.3.4. Le rendement d'une réaction chimique

La quantité calculé d'un produit est appelée rendement théorique de la réaction. Dans tous les exemples de calculs, on suppose que la quantité des substances à obtenir peut être calculée a partir de la consommation exhaustive du réactif limitant au cours d'une réaction chimique. Il arrive toutefois fréquemment que l'on obtienne moins de produit que ce que prévoit ce rendement théorique, et cela pour trois raisons principales:

1º. La réaction pourrait ne pas être complète
2º. Des réactions secondaires pourraient donner naissance à des produits parasites
3º. Une partie du produit désiré pourrait être difficile à récupérer ou serait perdu au cours des techniques de purification. Dans ces cas, la masse des produit qu'on obtient réellement

est appelée le rendement effectif et l'efficience de la transformation des réactifs en produits isolés s'explique généralement par le rendement en pourcentage.

$$\text{Rendement en \%} = \frac{\text{Re}\,ndement_{effectif}}{\text{Re}\,ndement_{theorique}} \times 100$$

Exemple:

L'acétate d'éthyle est un solvant entrant dans la composition du dissolvant pour vernis à ongle. On synthétise ce composé par condensation de l'acide acétique et de l'éthanol à la suite de laquelle le groupement OH de l'acide et l'hydrogène de l'éthanol s'unissent pour former l'eau. Quelle masse d'acide acétique faut-il pour préparer 252 g d'acétate d'éthyle si le % de rendement est de 85%? On suppose qu'il y a un excès d'éthanol. Cette réaction à lieu en présence d'acide sulfurique et elle se fait selon l'équation suivante :

$$\mathbf{CH_3COOH + CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O}$$

II.3.5. Les solutions et la stœchiométrie

Etant donné qu'une réaction entre des solides est généralement lente, les chimistes dissolvent habituellement les solides dans les liquides pour que la réaction ait lieu dans un milieu liquide, où la surface de contact et le mouvement moléculaire sont plus grands. Une solution est en mélange moléculaire, même à l'échelle moléculaire. Sa composition est ses propriétés tant physiques que chimiques ne varient pas d'une partie à l'autre du mélange. Les composantes d'une solution sont le ou les soluté(s) (= la ou les substances dissoute(s)) et le solvant (= la substance dans laquelle le soluté est dissout). La quantité de soluté est généralement moins grande que la quantité de solvant.

L'eau est le solvant le plus répandu car il dissout de nombreuses substances d'usage courant. On appelle solution aqueuse une solution dont le solvant est l'eau. La concentration d'une solution est la quantité de soluté contenue dans une quantité donnée de solvant ou de solution. Une solution diluée est formée d'une quantité relativement petite de soluté compte tenu de la quantité de solvant.

Dans le cas des gaz et des solides disponibles dans les milieux commerciaux, le qualificatif concentré s'applique généralement à la solution ayant la plus forte concentration et qu'on exprime généralement en % massique.

Exemples:

1. Le HCl concentré offert commercialement contient environ 38% de HCl selon la masse, le reste étant l'eau.

3. Le H_2SO_4 concentré contient entre 93 et 98 % d'acide sulfurique selon la masse, le reste étant l'eau.

II.3.5.1. La concentration molaire volumique

La composition en % massique (par ex. 38 % de H_2SO_4) n'est que l'une des différentes méthodes pour décrire la concentration d'une solution. Les chimistes préfèrent généralement travailler avec la concentration molaire volumique aussi appelée molarité pour deux raisons:

1º. Les proportions des substances qui participent à une réaction correspondent à un rapport molaire facilement calculable.
2º. Il est plus pratique de mesurer le volume d'une solution que sa masse.

On appelle concentration molaire volumique (C) d'une solution, le quotient de la quantité de soluté en moles par volume de solution.

$$C = \frac{moles_{solute}}{litres_{solution}}$$

Par exemple, pour préparer une solution dont la concentration molaire volumique en $KMnO_4$ est de 0,01 mol/l, on met 1,58 g de $KMnO_4$ dans une fiole d'une capacité de 1 litre partiellement remplie d'eau.
Lorsque le solide est entièrement dissout, on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour que le volume de la solution soit d'1L. Une fiole conçue pour contenir un volume donné de solution est appelée FIOLE JAUGEE.

Il arrive que l'on ait à déterminer le nombre de moles d'un soluté nécessaires pour préparer un volume précis d'une solution ayant une concentration molaire volumique donnée. Dans d'autres cas, on doit déterminer le volume d'une solution de concentration molaire volumique donnée dont on a besoin pour obtenir un nombre donné de moles de soluté.

Les étiquettes posées sur les bouteilles de certaines solutions commerciales d'un acide ou d'une base indiquent souvent uniquement la concentration en % massique du soluté. Pour calculer la concentration molaire volumique d'une solution de ce type, il faut connaitre ou mesurer la masse volumique de la solution qui fournit le facteur de conversion permettant de passer de la masse d'une solution à un volume. On doit ensuite transformer le volume obtenu (qui est en ml), en litre(s) et utiliser les facteurs de conversions dérivés du % massique et de la masse molaire.

Exemple:

On veut préparer une solution de NaOH ayant une concentration molaire volumique de 6,68 mol/L.
a. Combien de moles de NaOH faut-il pour préparer 0,5 L de la solution
b. Combien de litres de la solution peut-on préparer avec 2,35 kg de NaOH?

II.3.5.2. La Normalité

Certains problèmes peuvent être simplifiés par l'utilisation du concept de masse équivalente au lieu de la masse atomique ou moléculaire. La masse équivalente est la

fraction de la masse de l'ion ou de la molécule qui correspond à une unité définie, relative à une réaction chimique particulière. Son unité est l'équivalent-gramme. Ce concept est utile dans deux types de réaction: les réactions acide-base et les réactions d'oxydo-réduction.

Exemple: Un composé de formule brute A réagit avec deux formules-unités B pour donner deux formules-unités du produit C: $A + 2\ B \rightarrow 2\ C$
On peut définir un équivalent pour cette réaction égal à une mole de B. Une mole de A correspondra donc dans ce cas à 2 équivalents réactifs. Un équivalent-gramme de A réagira complètement avec 2 équivalent-gramme de B pour produire 2 équivalents-gramme de C.

Définition : La normalité d'une solution est le nombre d'équivalents-grammes de soluté contenus dans un litre de solution. Cette mesure de la concentration est indissociable d'une réaction chimique particulière (réaction acide-base ou d'oxydo-réduction) qui est implicitement considérée.

L'unité de normalité est l'équivalent-gramme par litre, représenté par le symbole N:
$1\ N = 1\ eq\ g.l^{-1}$. Compte tenu de la définition de la masse équivalente, la normalité d'une solution sera toujours un multiple entier (1, 2, 3, ...) de sa molarité.

II.3.5.3. La molalité

La molalité d'une solution, dont l'unité est représentée par le symbole m, est le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant. La molalité (m) ne peut pas être calculée à partir de la molarité (M) ou de la normalité (N) à moins de connaître la densité de la solution. Cette concentration a l'avantage de ne pas dépendre du volume de la solution et donc de la température et de la pression.

NB. La fraction molaire x_A d'un constituant A d'une solution est le rapport du nombre de moles de ce constituant au nombre total de moles de tous les constituants de la solution. La somme des fractions molaires de tous les constituants d'une solution est 1.

II.3.6. La dilution d'une solution

L'entrepôt d'un laboratoire de Chimie contient généralement des solutions concentrées dont un bon nombre sont offertes dans le commerce. Si on a besoin d'une solution de concentration plus faible, on la prépare en mettant du solvant à la solution concentrée : cette opération est appelée DILUTION. L'addition du solvant à une solution ne modifie pas la quantité du soluté, mais elle change la concentration de la solution. Ceci constitue un principe fondamental de la dilution.
On représente par $C_{conc.}$ et $C_{dil.}$ les concentrations d'une solution concentrée et d'une solution diluée et par $V_{conc.}$ et $V_{dil.}$ les volumes de ces solutions. Puisque le produit de la concentration (en mol/l) et du volume en l est égale au nombre de moles de soluté que

contient la solution, et que la quantité de soluté ne change pas si on dilue une solution, on peut poser la simple équation suivante :

$$\mathbf{C_{conc.} \times V_{conc.} = \text{nombre de moles de soluté} = C_{dil.} \times V_{dil.}}$$
$$\mathbf{\Rightarrow \quad C_{conc.} \times V_{conc.} = C_{dil.} \times V_{dil.} : \text{équation de la dilution}}$$

Exemple:

Combien de ml d'une solution de sulfate de Cuivre ($CuSO_4$) à 2 mol/l faut-il pour préparer 0,25 l d'une solution de sulfate de Cuivre à 0,40 mol/l ?
Combien de ml d'une solution de NaOH à 10,15 mol/l faut-il pour préparer 15l d'une solution de NaOH à 0,315 mol/l.

II.3.7. Les réactions chimiques en solution

La concentration constitue un outil additionnel permettant d'effectuer des calculs stœchiométriques à partir d'une équation chimique. Plus précisément, elle fournit le facteur de conversion. Le 1er sert à transformer, en nombre de litres de solution en nombre de moles de soluté et le second le nombre de moles de soluté en nombre de mole de solution.
Le calcul repose sur le facteur stœchiométrique dérivé d'une équation chimique.

Exemple:

La réaction du HCl sur le calcaire forme en grande partie le CO_2, qui se manifeste par un phénomène d'effervescence, soit le dégagement du CO_2 selon la réaction suivante :

$$\mathbf{CaCO_3\,(s) + 2HCl\,(aq.) \longrightarrow CaCl_2(aq.) + H_2O(l) + CO_2(g)}$$

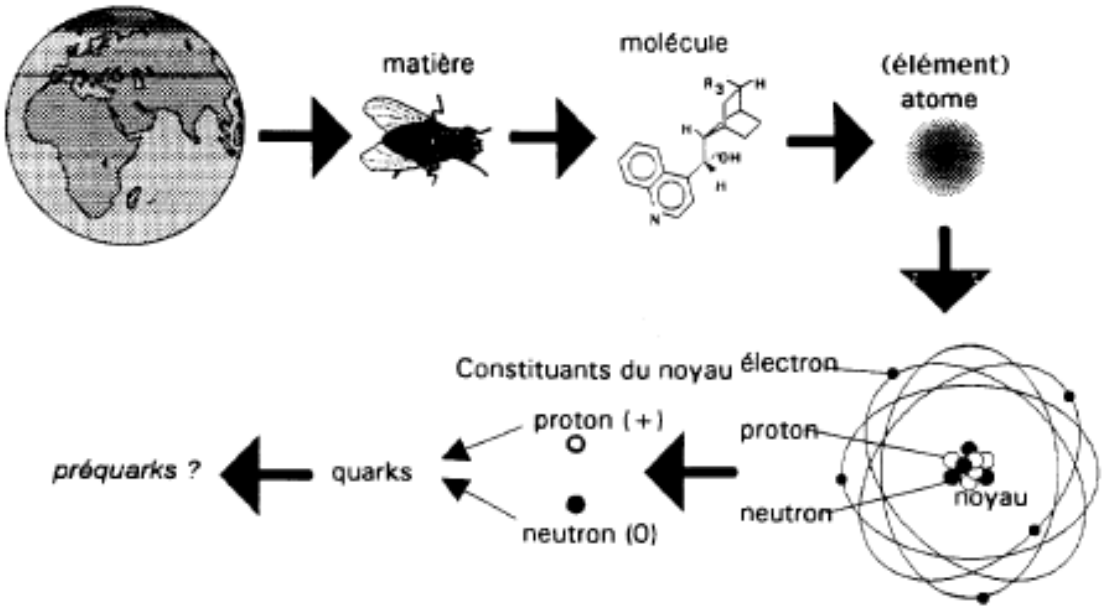
Quelle quantité de $CaCO_3$ en mol est-elle consommée au cours de la réaction?
Quelle quantité en ml d'une solution à 3,25 mol/l est-elle consommée au cours de la réaction effectuée avec un excès de $CaCO_3$ qui produit une mole de CO_2.
Combien de moles de CO_2 obtient-on en faisant réagir 175 ml d'une solution de HCl à 3,25 mol/l avec 45 g de $CaCO_3$?

CHAPITRE III: STRUCTURE ATOMIQUE

III.1. Introduction

L'atome est la plus petite partie d'un élément que l'on puisse envisager. Les atomes sont les "pièces de base d'un jeu de construction" qui s'assemblent pour créer de nouvelles substances appelées molécules, constituant la matière.

Ce chapitre traite de l'évolution des connaissances sur la structure de l'atome. On se concentrera sur la solution qui se trouve au centre de la conception moderne de la structure atomique. La découverte de l'électron et la détermination de ses propriétés seront passées en revue.



III.2. La conception classique de la structure atomique

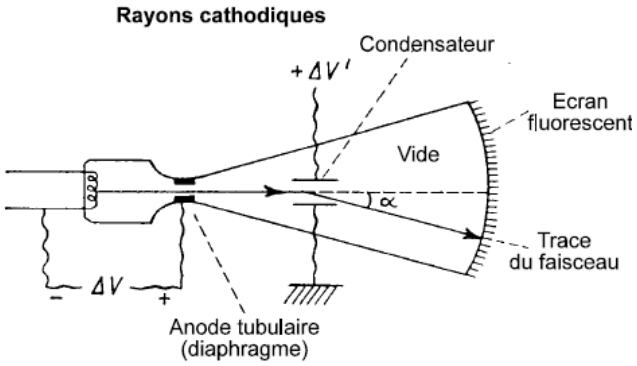
La conception classique de la structure atomique repose sur un ensemble de connaissances accumulées en physique, avant le 20ème siècle. Cet ensemble de connaissances est appelée Physique classique.

III.2.1 Les expériences de Thomson et de Millikan

Les recherches effectuées à partir du milieu du 19ème siècle ont mené à la découverte d'électrons. A cet état, on avait déjà une bonne compréhension de l'électricité et du magnétisme.

a. Les rayons cathodiques

En 1838, Michael Faraday, étudia le courant électrique dans l'air et d'autres gaz à pression, à l'aide du dispositif que l'on pourrait présenter comme suit:



L'air renferme très peu d'ions et les particules chargées que les électrodes ne peuvent pas diffuser facilement dans les molécules de gaz. Donc, si on remplit le tube d'air, le courant électrique ne pourrait pas y circuler librement. Par contre, si on fait le vide dans le tube il serait possible d'observer un courant électrique dans le tube. Les faisceaux des charges électriques voyageant de la cathode à l'anode des tubes employés pour l'expérience ont été appelés ***rayons cathodiques***.

Les rayons cathodiques sont déviés de leur trajectoire électrique lorsqu'ils passent à proximité d'un aimant. L'effet de la force exercée par l'aimant sur les rayons cathodiques est très semblable à celui d'un vent latéral qui saurait dévier une petite balle de sa trajectoire rectiligne.

b. Expériences de Thomson

Au cours de sa première expérience, Joseph Thomson (1856-1940) démontra en mesurant la déviation des rayons cathodiques dans des champs magnétiques et électriques que ces rayons sont formés de particules chargées négativement. Des expériences ultérieures également très importantes, lui permirent de montrer que la déviation qui se produit dans un champ magnétique est la même quelque soit le gaz résiduel que l'on trouve dans le tube cathodique ; H_2, air, CO_2, etc… .

Cette observation force fortement à croire que les rayons cathodiques étaient formés de matière. Pour renforcer cette hypothèse, Thomson conçut une expérience visant à mesurer une propriété des rayons cathodiques; soit le rapport entre la masse (m_e) et les charge e^-

$$\frac{\textbf{Masse des particules des rayons cathodiques}}{\textbf{charge de particules des rayons cathodiques}} = \frac{m_e}{e^-}$$

Dans un dispositif approprié, un faisceau de rayons cathodiques passe par une fente pratiquée dans l'anode puis entre les plaques dans un condensateur électrique portant des charges de signes opposés. Ils sont en plus du champ électrique créés devant le tube et l'autre derrière. Les rayons cathodiques sont déviés vers le haut c'est-à-dire la plaque (+) de condensateur par le champ électrique et ils sont déviés par le bas par le champ électrique. Si on ajuste convenablement les charges électriques et les charges magnétiques, les rayons

de faisceau des rayons cathodiques frappant un éclat fluorescent sans être déviés. Les intensités respectives des 2 champs qui produisent ces conditions servent à calculer le rapport entre la masse des rayons cathodiques.

Les mesures les plus précises donnent le rapport suivant m_e/e^- = -5.686. 10^{-12} kg/C. Cette valeur est d'environ 2000 fois plus petite que la plus petite valeur mesurée jusque là, soit le rapport de la masse et la charge d'ions obtenu par l'électrolyse de l'eau *i.e.* + 1,045. 10^{-8} kg/C.

Cette observation porte à croire que l'une ou l'autre des trois hypothèses suivantes est vérifiées:

1) Si la charge de la particule d'un rayon cathodique est comparable à celle d'un ion H^+, alors la masse m_e d'une particule d'un rayon cathodique est beaucoup plus grande que celle d'un ion H^+.
2) Si la masse d'une particule d'un rayon cathodique est comparable à celle d'un ion H^+, alors, la charge e^- d'une particule d'un rayon cathodique est beaucoup plus grande que celle d'un ion cathodique.
3) Les valeurs réelles se situent entre les extrêmes décrits dans les deux premiers énoncés.

Thomson était convaincu qu'il arriverait à prouver la 1ère hypothèse mais il ne disposait d'aucun moyen pour déterminer précisément soit m_e, soit e^-. S'il avait mesuré l'une des ces deux grandeurs, il aurait été capable de calculer la seconde a l'aide de la valeur de m_e/e^-.

En s'appuyant sur les études menées par Faraday, le physicien Hollandais Georges Stoney supposa en 1874 l'existence d'une unité fondamentale de charge électrique qu'il appela par la suite électron. Après la publication des travaux de Thomson, on a désigné les particules des rayons cathodiques « électrons ».

c. La charge électrique de l'électron

En 1909, Robert Millikan conçût une expérience ingénieuse visant à déterminer la charge de l'électron. Il s'agissait de produire de fines gouttelettes d'huile, de donner une charge à celles-ci, puis de mesurer la vitesse d'une gouttelette au cours de sa chute en présence d'un champ électrique, puis en l'absence d'un tel champ. On mesurait la vitesse en enregistrant le temps qu'elle mettait une gouttelette, la distance entre deux traits fins dans un oculaire a un télescope. En l'absence de champs électrique, la gouttelette tombe sous l'effet de la force gravitationnelle et elle atteint rapidement une vitesse finale constante. Cette situation est analogue à celle d'un parachutiste qui est en chute libre.

Si on applique un champ électrique, la vitesse de la gouttelette qui porte une charge électrique prend une autre valeur tout comme un parachutiste est ralenti dans sa chute par un courant d'air ascendant. En analysant les résultats de cette expérience, Millikan découvrit que les gouttelettes portaient une charge identique à l'unité fondamentale de charge égale à un multiple de e^-.

L'unité fondamentale de charge est la charge (-) est la charge portée par un électron et par conséquent, la charge portée par un ion (-) ayant une seule charge. La charge d'un électron

est e^-= -1,602.10^{-19} C. A l'aide de cette valeur et de la valeur du rapport m_e/e^- déterminé par Thomson, on peut calculer la masse de l'électron m_e :

$$m_e = m_e/e^- \times e^- = -\ 5.686.\ 10^{-12}\ \text{kg/C} \times (-\ 1{,}602.10^{-19}\ \text{C})$$
$$= \ 9{,}109.10^{-31}\ \text{kg}/e^-$$

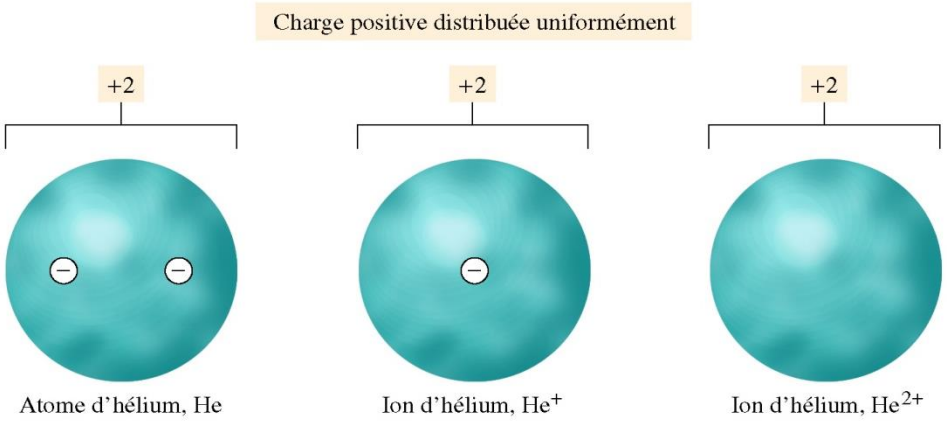
III.2.2 Les modèles atomiques de Thomson et de Rutherford

Un ***modèle*** est en fait une ***représentation de la réalité*** que l'on élabore en veillant à ce qu'il concorde avec toutes les connaissances que l'on a. Chaque nouvelle découverte peut soit confirmer le modèle d'actualité, soit le remettre en doute.

III.2.2.1. Le modèle atomique de Thomson

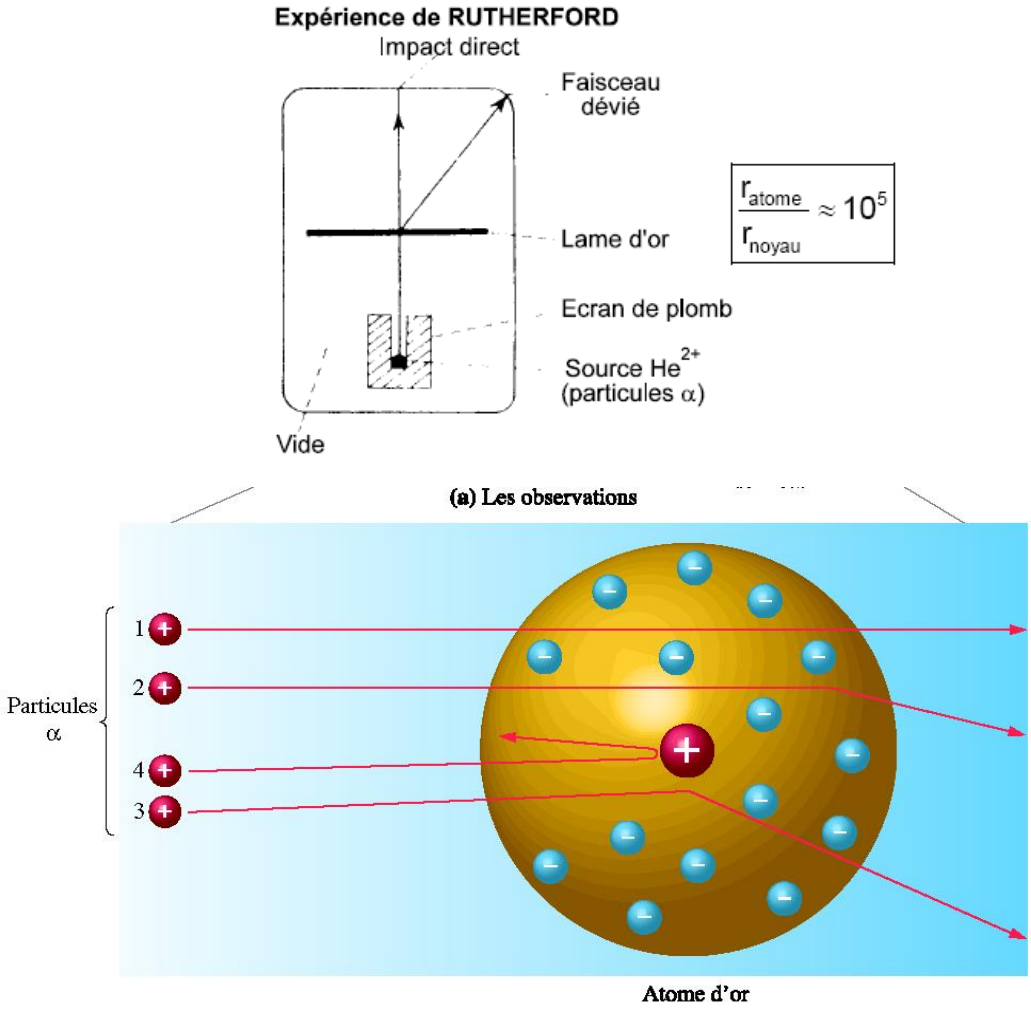
Après avoir montré que l'électron est une particule fondamentale de la matière, Thomson comprit qu'un atome ne peut pas être constitué uniquement d'électrons. Les charges négatives doivent être neutralisées par un nombre égal de charges positives. Thomson élabora un modèle Dans lequel la charge positive est distribuée uniformément dans une sphère, et les électrons sont insérés dans la sphère, de manière que leur attraction pour les charges positives contrebalance exactement leur répulsion mutuelle. Cette structure évoque un pain aux raisins et cela, du fait que le modèle atomique de Thomson soit du pain aux raisins. Concernant l'atome d'hydrogène, Thomson émit l'hypothèse q'un électron occupe exactement le centre de la sphère.

Dans le cas de l'Hélium, les deux électrons seraient situés sur une droite passant par le centre, chaque électron se trouvant à mi-distance entre le centre et la surface de la sphère. Thomson, en analysant de la même façon, alla jusqu'à 100 électrons.



III.2.2.2. Le modèle atomique de Rutherford

Ernest Rutherford fut l'un des pionniers de l'étude de la radioactivité. Ce phénomène par lequel des atomes lourds et instables émettent un rayonnement lorsqu'ils se désintègrent. Il découvrit qu'un type de rayons qu'on appelle particules □□sont identiques à des atomes d'He doublement ionises He^{2}□□□Le modèle de Thomson prédit que la plus grande portion d'un faisceau de particule □□traversent deux atomes sans être déviés. Cependant, Rutherford s'attendait à ce que toute particule □□chargée positivement qui s'approcherait d'un électron serait plus ou moins dévié. Il espérait obtenir des informations sur la distribution des électrons dans un atome en mesurant la déviation des particules, en bombardant de feuilles en Or, en Argent en Platine, … très mince à l'aide des particules □□□La plupart des particules n'étaient pas déviées, d'autres sont déviées en traversant la feuille et quelques particules revenaient directement vers la source du faisceau (cfr fig. ci-dessous).



Rutherford conclut que toute la charge (+) d'un atome est concentrée au centre de celui-ci, dans une infine partie de l'atome appelée NOYAU. Lorsqu'une particule □□chargée positivement s'approche d'un noyau portant lui aussi une charge positive, le

noyau la repousse directement, étant donné que quelques particules □□étaient déviées. Rutherford en conclut que le noyau ne représente qu'une infine fraction de l'espace occupé par l'atome. La majorité des particules □□ont poursuivi leur trajectoire sans être déviées parce que, à l'exception d'un minuscule noyau et d'un petit nombre d'électrons, autour de celui-ci, l'espace occupé par l'atome est vide.

Après avoir découvert l'électron, Thomson avait suggéré de considérer l'atome comme une balle, chargée d'électricité positive et fourrée d'électrons. Pour expliquer les collisions avec la matière, qui montraient que l'atome était fait essentiellement de vide, Rutherford proposa un modèle planétaire avec une partie centrale très dense (de l'ordre de 10^{-15} m de rayon) et chargée positivement (le noyau) entourée d'un nuage peu épais et plus étendu (d'environ 10^{-10} m de rayon), de charge négative (atmosphère électronique). Selon ce modèle, l'électron décrit un mouvement circulaire uniforme autour du noyau sous l'influence de l'attraction coulombienne.

III.2.3 Modèle de Bohr-Sommerfeld

Selon l'hypothèse de Bohr (modifiée par Sommerfeld pour tenir compte des orbites elliptiques), contrairement aux planètes, qui peuvent circuler à n'importe quelle distance de leur étoile, les électrons ne peuvent graviter que sur des orbites particulières, stables. En s'appuyant sur la théorie des quanta, Bohr postule que seuls sont permis certains états de mouvements cinétiques de l'électron (et donc certaines énergies de liaison avec le noyau) tels que la circonférence des orbites stationnaires vaut un nombre entier de fois la longueur d'onde associée (longueur d'onde de De Broglie) :

$$2\pi \cdot r = \frac{n \cdot h}{p} = n \cdot \lambda$$

avec: r = rayon de l'orbite stable ; n = nombre quantique principal (numéro de l'orbite, entier positif non nul).

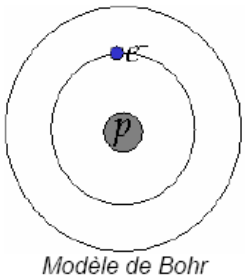
Comme le moment angulaire orbital L vaut :

$$L = p \cdot r$$

nous avons :

$$L = n \cdot \frac{h}{2\pi} = n \cdot \overline{h}$$

$\overline{h}$, constante de Planck "réduite"

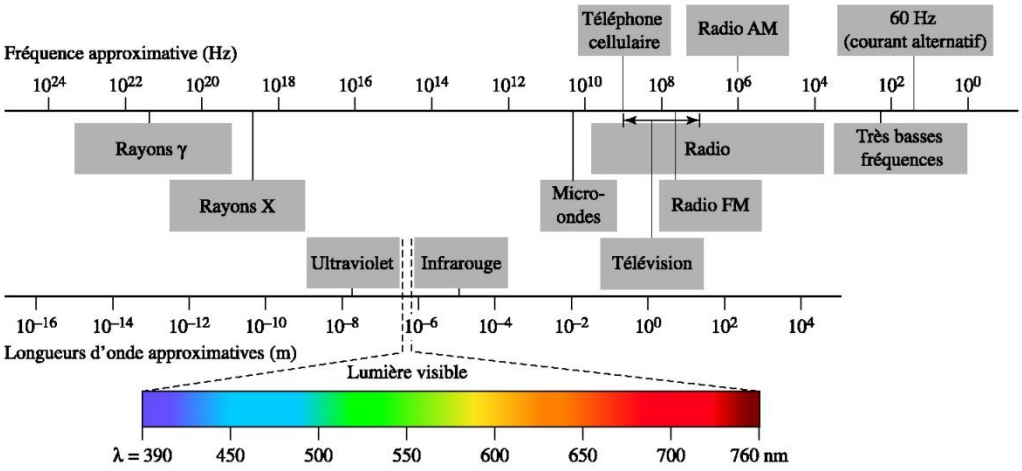


Modèle de Bohr

Ainsi, chaque orbite est caractérisée par une certaine valeur d'énergie, d'autant plus grande que l'orbite est plus loin du noyau. A l'état fondamental, les électrons se trouvent sur l'orbite fondamentale, ou de niveau 1 (n = 1). Les orbites intermédiaires n'existent pas puisqu'elles exigeraient une quantité fractionnée d'énergie. Le processus d'absorption ou d'émission d'énergie avec l'extérieur n'est alors possible que lorsque l'électron change d'orbite: cet échange s'effectue de façon discontinue sous forme de photons d'énergie (hν).

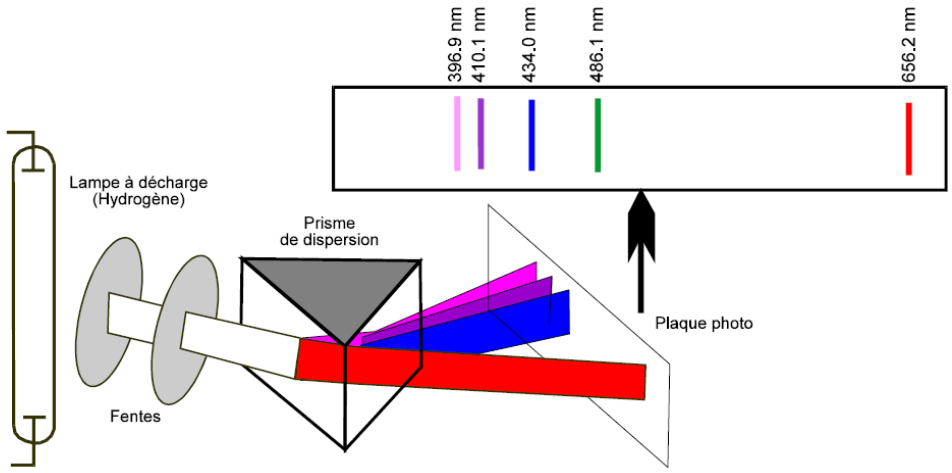
III.2.4 Spectres atomiques

III.2.4.1 Spectre électromagnétique

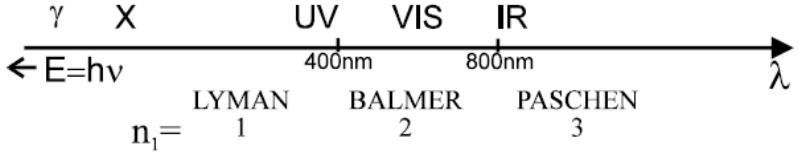


A l'état stable, l'électron est dit à l'état fondamental. Si on lui apporte de l'énergie, il prend alors un état excité. Quand il retourne dans son état fondamental, l'énergie excédentaire est restituée sous forme d'énergie lumineuse. La dispersion de l'énergie lumineuse par un prisme montre un spectre continu, de raies de longueurs d'ondes définies.

III.2.4.2. Cas de l'hydrogène



Pour l'hydrogène par exemple, les raies ont été rassemblées en série (domaine de longueurs d'ondes ou d'énergie).



RITZ (en 1908) a montré que les valeurs des longueurs d'ondes expérimentales s'ajustaient sur une loi numérique de type :

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad \bar{\upsilon} \text{ est le nombre d'ondes}$$

Avec R_H = 109737,3 cm^{-1} (R_H : est la constante de Rydberg, n_1 et n_2 des entiers tels que $n_1 > n_2$)

III.2.4.1. Théorie de Bohr

On traite l'atome d'hydrogène (1 électron /1 proton) ou hydrogénoïde (1 électron /Z protons). On suppose une trajectoire circulaire (de rayon **r** et une vitesse **v** de l'électron de masse $\mathbf{m_0}$). L'énergie totale E de l'électron est la somme de son énergie cinétique et son énergie potentielle :

$E = \frac{1}{2}m_0v^2 + Ep$ **(1)** où $\frac{1}{2}m_0v^2$: est l'énergie cinétique

Le terme d'énergie potentielle est d'origine électrostatique (charge q = - e à la distance **r** du noyau de charge **q'** = **+e**). On obtient donc :

$Ep = -\frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{e^2}{r}$ **(2)**

En liant les relations (1) et (2) on a :

$E = \frac{1}{2}m_0v^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{e^2}{r}$

III.2.4.2 Aspect ondulatoire

En 1925, DE BROGLIE postule qu'à tout mouvement de particules (notamment l'électron) est associée une onde, telle que □□= *h/mv (m* étant la masse de la particule, et *v* sa vitesse).

Dès 1926, DAVISSON et GERMER font diffracter les électrons. La nature ondulatoire de l'électron de (DE BROGLIE) et reliée à la quantification de son énergie (BOHR) en énonçant le principe suivant :

Dans un mouvement périodique (circulaire oscillant autour d'un point d'équilibre) sous l'action d'un champ de force duquel la particule ne peut pas s'échapper, une onde doit retourner dans son premier état, au bout d'un nombre entier de longueur d'onde (onde stationnaire): il en vient alors que □□r = n□

Comme □□= *h/mv,* on retrouve la quantification de BOHR. Chaque électron du système voit son état représenté par une fonction d'onde □□qui est solution de l'équation de Schrödinger qui régit l'énergie du système (avec E comme énergie totale du système, et V, l'énergie potentielle).

$$\frac{\delta^2\Psi}{\delta x^2}+\frac{\delta^2\Psi}{\delta x^2}+\frac{\delta^2\Psi}{\delta x^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\Psi=0$$

L'équation peut être résolue pour certaines valeurs propres de E et donne les différentes fonctions d'onde représentant le système d'électrons. Une propriété importante de cette fonction réside dans le fait que toute combinaison linéaire des solutions est aussi solution. C'est une vision statistique du système électronique. En fait, la quantité □□ est proportionnelle à la probabilité de présence de l'électron dans un volume donné par:

$$P=\int_0^{\infty}\Psi^2 dv=1$$

La fonction d'onde va dépendre de la valeur des nombres quantiques «**n, l, m**».

III.2.5. Les protons et les neutrons

Les charges positives sont portées par des particules appelées «Protons». La charge du proton est l'unité fondamentale de charge positive. Le noyau d'un atome d'H est constitué d'un proton unique. Les électrons sont tellement légers qu'ils ne contribuent pas de façon remarquable à la masse d'un atome.

Le noyau atomique contient également des particules dont la masse est à peu près identique à celui de protons, mais qui ne portent pas de charge électrique. James Chaduick a découvert des particules de ce type en 1932 dans des rayons produits par bombardement d'un atome d'He avec des particules □: ces particules furent appelées «Neutrons».

III.3. Modèle quantique moderne

III.3.1. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Un corps est caractérisé par sa masse, sa position dans l'espace et sa vitesse. D'après le déterminisme de la mécanique classique, à partir de ces données initiales, il est possible de prévoir le comportement ultérieur du corps c'est-à-dire la trajectoire dans l'espace et dans le temps. Heisenberg a montré que dans le monde subatomique, il est impossible de déterminer simultanément la position dans l'espace et la quantité de mouvement d'une particule. En effet, la mesure précise de l'une entraîne une imprécision sur l'autre, le produit des deux indéterminations étant limité par la constante de Planck (limitation de principe, non liée à une imperfection des systèmes de mesure): $\Delta x.\Delta p \geq h/4\pi$ où Δx : incertitude associée à la position, Δp : quantité de mouvement et h : constante de Planck.

III.3.2. Orbitales

Une orbite doit être parfaitement définie à chaque instant, en position et vitesse. D'après le principe d'Heisenberg, on ne peut pas connaître les deux à la fois, avec une grande précision. Il s'ensuit que dans le modèle moderne de l'atome, les électrons sont situés dans des volumes dont la densité représente la probabilité de présence de l'électron: ce sont les orbitales. Sur une orbitale, la position de l'électron peut être bien connue, mais alors sa vitesse l'est moins, ou réciproquement. Le modèle classique de l'orbite de Bohr n'est donc plus valable mais il garde, en première approximation, des propriétés didactiques séduisantes.

III.3.3. Nombres quantiques

Chaque électron atomique est caractérisé par les 4 nombres quantiques suivants :
Nombre quantique principal n : caractérise le niveau d'énergie (la taille de l'orbitale). On associe une "couche" électronique à chaque valeur de n :
· si n = 1 couche K
· si n = 2 couche L
· si n = 3 couche M
· si n = 4 couche N

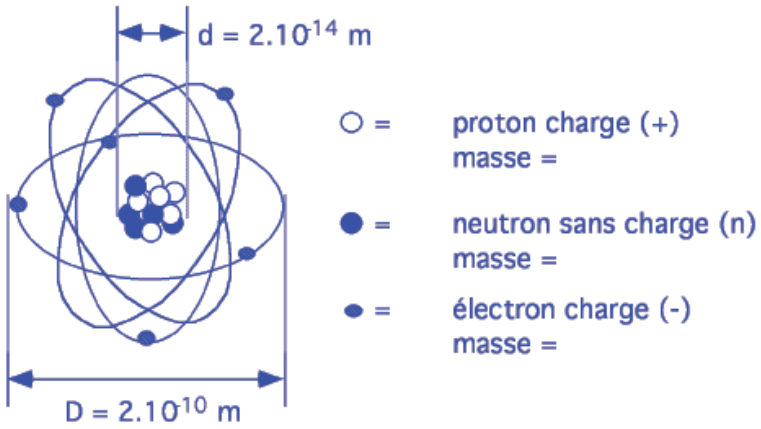
Nombre quantique azimutal l : caractérise la forme de l'orbitale (la sous-couche). Avec le précédent, il est en rapport avec la distribution probable des électrons dans l'orbitale. Il vaut l = 0, …, n-1 par valeurs entières, soit n valeurs. Pour les différentes valeurs de l, les électrons sont appelés :
· si l = 0 électron s (sharp)
· si l = 1 électron p (principal)
· si l = 2 électron d (diffus)
· si l = 3 électron f (et ainsi de suite par ordre alphabétique)

Nombre quantique magnétique m: caractérise l'orientation de l'atome dans le champ magnétique créé par l'électron et correspond au moment cinétique (sens de rotation de l'électron autour du noyau). Il vaut : m = - l,…0,…+ l par valeurs entières, soit (2 l + 1) valeurs

Nombre quantique de spin s: correspond à la rotation de l'électron sur lui-même. Il vaut s = ± ½ -

Résumé schématique de l'organisation de l'atome dans le modèle actuel

Le modèle actuel porte le nom d'Atome de Bohr, où l'atome est représenté par une forme sphérique avec des électrons qui se déplacent, selon leur énergie, sur des orbites situées à des distances bien définies par rapport au noyau. Ces orbites ou couches électroniques sont désignées par les lettres K, L, M, N, O, P, Q ou par les chiffres 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7.



III.4. Les ions positifs et la spectrométrie de masse

L'étude des rayons cathodiques a révélé l'existence des particules qui révèlent la source du rayonnement en présence d'un champ magnétique. Ces particules chargées positivement sont des ions puisque le rapport entre leurs masses et leurs charges,

a) Est sensiblement plus grande que celui qui existe entre la masse et la charge des particules constituant les rayons cathodiques.
b) Varie en fonction de la nature du gaz.

Il y a production d'ions lorsque des atomes ou des molécules de gaz résiduel contenu dans un tube cathodique sont frappes par des rayons cathodiques (ou les électrons).
Au cours de ces collisions, un atome ou une molécule neutre perd un ou plusieurs électrons et deviennent ainsi des ions positifs. Un spectromètre de masse est un appareil qui permet de séparer des ions plus gazeux en fonction du rapport entre leur charge et leur masse. Comme la majorité des ions d'un faisceau portent une charge de +1, on considère que la séparation se fait uniquement par la masse.

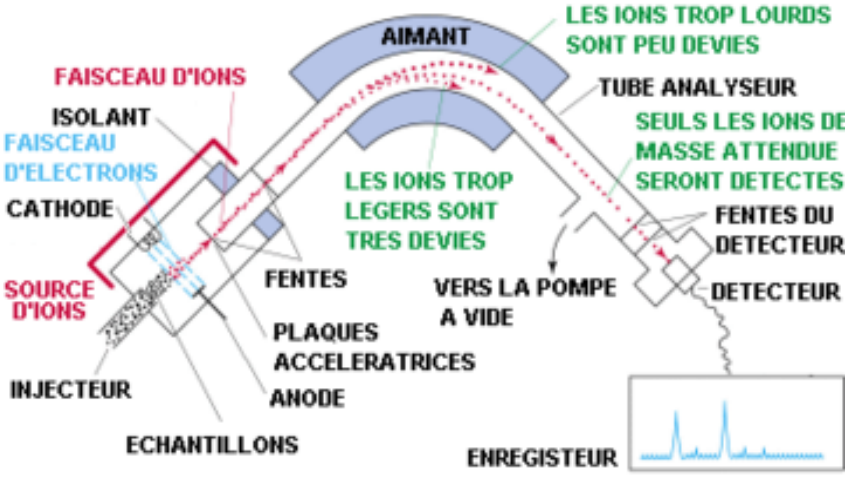
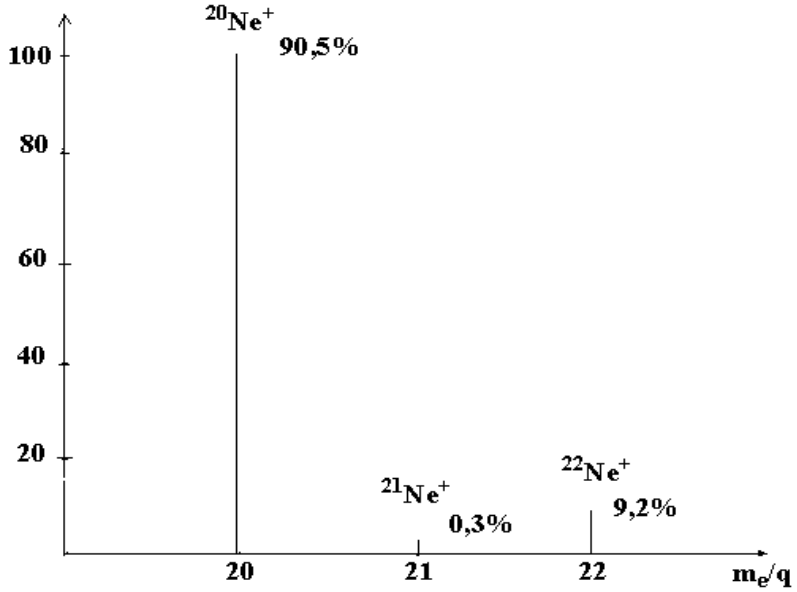


Schéma simplifié d'un spectromètre de masse.

Lorsqu'on applique un champ magnétique à un faisceau d'ions positifs ayant une même vitesse,

a) tous les ions sont soumis à une force qui les fait dévier de leur trajectoire et les entraîne sur une trajectoire circulaire.
b) plus un ion est léger, plus sa déviation est importante et plus il est lourd, plus sa déviation est petite. Chaque trajectoire représente donc des ions dont le rapport entre la masse et la charge est caractéristique.
   Il existe une relation entre le point ou les ions frappent de détecteur et le rapport entre la masse et la charge. L'image résultant de la séparation des ions au moyen d'un spectromètre de masse est appelée spectre de masse.

Exemple : Spectre de masse du Néon (Ne)



NB : q dans (me/q) sur l'axe des abscisses représente la charge de l'ion.

RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS IMPORTANTES :

H: écriture symbolique représentant 1 atome d'hydrogène ou l'élément hydrogène.

4 H: 4 atomes d'hydrogène, les atomes sont indépendants c'est-à-dire non liés entre eux.
H_2: ensemble, formé de 2 atomes d'hydrogène liés entre eux qu'on appelle molécule.

H_2O: écriture symbolique d'1 molécule d'eau. Cette molécule se compose de 2 atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, ces trois atomes étant liés.

3 H_2O: 3 molécules d'eau (9 atomes en tout), ces 3 molécules sont indépendantes c'est-à-dire qu'elles ne sont pas liées entre elles.

2 $Fe(OH)_3$: 2 molécules d'hydroxyde de fer (chaque molécule est formée de 4 atomes liés; il y a donc 8 atomes).

CHAPITRE IV : CONFIGURATIONS ELECTRONIQUE - PROPRIETES DES ATOMES-TABLEAU PERIODIQUE

IV.1. Introduction

A la suite de la découverte de DE BROGLIE, **Schrödinger** formula une équation appelée équation d'onde qui décrit l'atome d'hydrogène et y proposa une solution: la fonction d'onde. Une telle fonction, désignée par □, représente un état d'énergie de l'atome. Cette façon de voir l'atome est moins précise que le modèle planétaire proposé par Bohr, i.e. avec ses orbites bien définies. On ne parle plus de positions exactes de l'électron, mais de la probabilité, que l'électron se trouve dans une région donnée de l'atome: ψ^2 = probabilité de trouver l'électron. De plus, ce modèle atomique est le seul qui soit acceptable selon un important principe scientifique démontré par Heisenberg un an auparavant: le principe d'incertitude. Ce principe stipule essentiellement qu'il est impossible de connaître simultanément la position et la vitesse exacte d'une particule aussi petite que l'électron.

VI.2. Rappels sur nombres quantiques

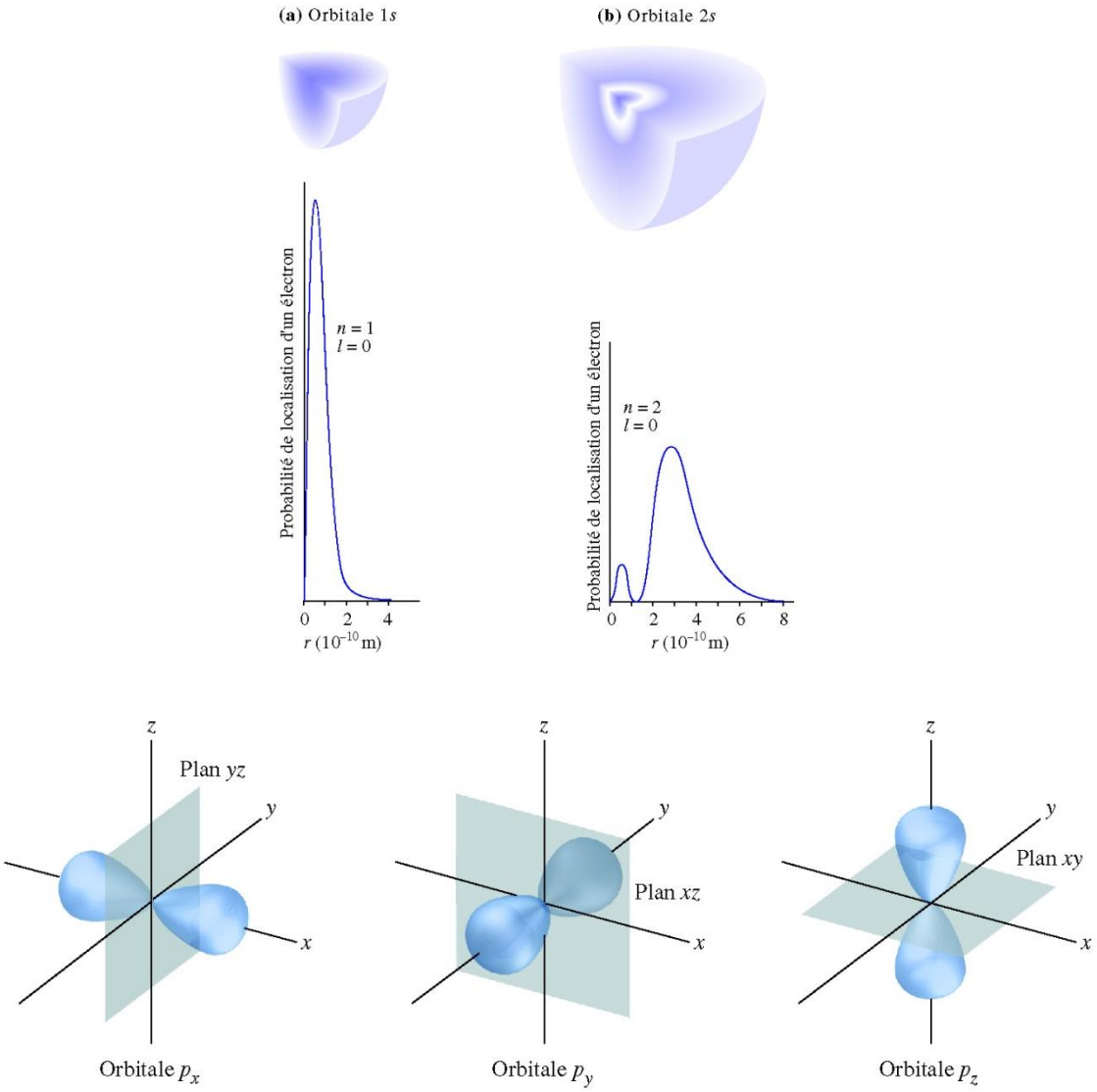
Nombre	**Symbole**	**Valeurs possible**	***Signification***
Nombre quantique principal	***N***	1, 2, 3, 4, 5 ...	*Indique la couche où se trouve l´électron. C´est le facteur principal pour déterminer l´énergie de l´électron (plus grand est n, plus grande est l´énergie) et aussi pour indiquer la distance de l´électron au noyau (plus grand est n, plus l´électron est éloigné du noyau).*
Nombre quantique angulaire	***L***	0, 1, 2, 3, ..., (*n* - 1)	*Indique la sous-couche qui contient l´électron. Il correspond aux sous-couches ou orbitales: s, p, d, f (0 correspond à s, 1 à p, etc. Il peut prendre les valeurs 0 à n - 1).*
Nombre quantique magnétique	m_l	*-l* ... -2, -1, 0, +1, +2 ... *+l*	*Indique dans quelle orbitale se trouve l´électron. Par exemple, il y a trois orbitales p, le nombre quantique magnétique indique dans laquelle des trois orbitales se trouve l´électron. Il peut prendre les valeurs de -l à +l.*
Nombre quantique de spin	m_s	*+½, -½*	*Indique le spin de l´électron. Il ne peut prendre qu´une des deux valeurs et ne dépend pas des autres nombres quantiques.*

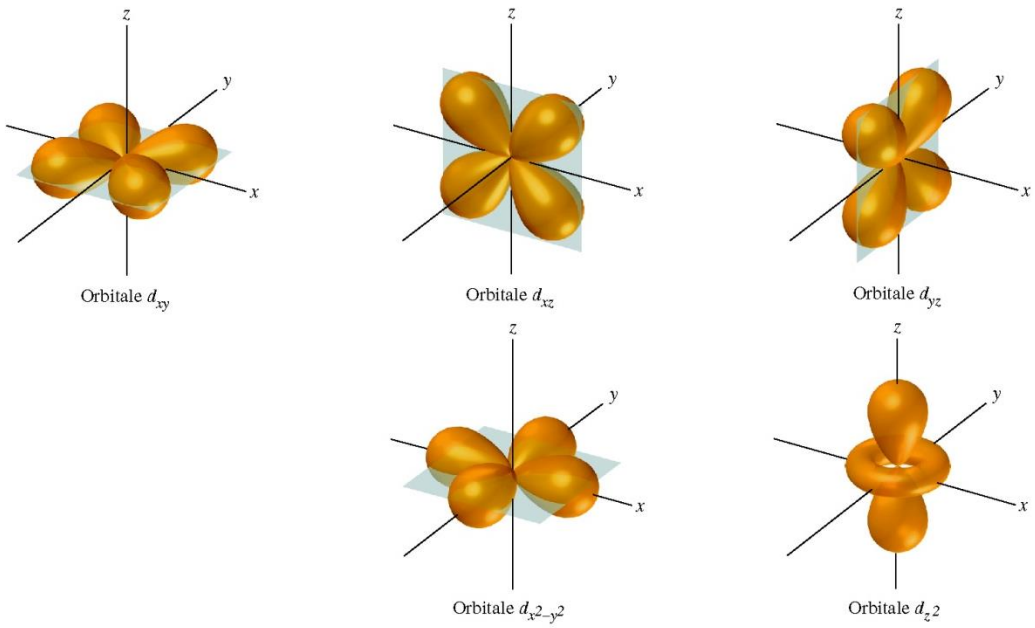
La fonction d'onde de l'atome d'hydrogène contient quatre paramètres auxquels il faut assigner une valeur entière bien définie, appelée **nombre quantique**. On appelle orbitale atomique une fonction d'onde à laquelle correspond un ensemble de quatre

nombres quantiques. Les orbitales atomiques permettent de représenter en trois dimensions une région de l'atome où il existe une probabilité élevée de trouver des électrons. On considère donc généralement les orbitales aussi bien comme des régions géométriques que comme des expressions mathématiques.

IV.3. La forme des orbitales

À quoi les régions décrites par les orbitales atomiques i.e. où il existe une forte probabilité de trouver un électron ressemblent-elles? Il est évidemment impossible de voir une telle région mais on peut représenter l'expression mathématique d'une orbitale par une forme géométrique. Vu la complexité de ces équations, on peut représenter environ 90 % de la probabilité de trouver l'électron dans une région donnée. On considère donc une orbitale comme un « nuage de charges ».Voici la forme des orbitales s, p, d:





IV.3. 1. L´orbitale s

$$l = 0$$
$$m_l = 0$$
$$m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

Schéma stylisé des orbitales s

L´orbitale la plus simple dans un atome est l´orbitale 1s. C'est simplement une sphère de densité d´électron. Comme le nombre quantique de moment angulaire est zéro, il n´y a qu´une orbitale s par coque. L´orbitale *s* peut contenir deux électrons qui devront avoir des spins différents.

IV.3.2. L´orbitale p

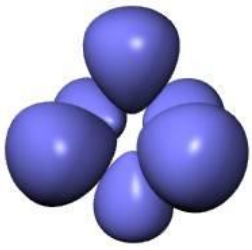


Schéma stylisé des orbitales p

A partir de la 2èmecouche, il y a plusieurs orbitales *p*. Il n´y a qu´un nombre quantique de moment angulaire dans une orbitale *p*. Il y a trois possibilités de nombre

magnétique quantique qui indiquent trois possibilités d´orientations des orbitales p. Finalement, chaque orbitale peut recevoir deux électrons (de spins opposés) donnant une capacité totale de 6 électrons. Les orbitales *p* ont deux lobes de densité d´électrons situés sur chacun des axes. Chacune est symétrique sur son axe. La notation des orbitales *p* indique sur quel axe se trouve l´orbitale c´est-à-dire que p_x pointe le long de l´axe des x, p_y le long de l´ axe des y et p_z le long de l´axe des z.

IV.3.3. Les Orbitales d

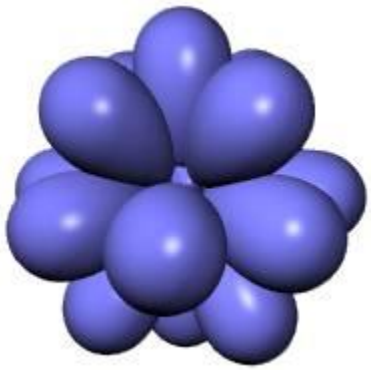


Schéma stylisé de toutes les orbitales atomiques d

Il y a cinq possibilités pour le nombre quantique magnétique, ce qui donne cinq orbitales différentes. Chaque orbitale peut contenir deux électrons (de spins opposés) donnant une capacité de 10 électrons. Notons que toutes les orbitales d ont quatre lobes de densité d´électrons sauf d_{z2}, qui a deux lobes opposés. Les orbitales d peuvent être classées en deux petits groupes. Les orbitales d_{x2-y2} et d_{z2} pointent tous dans la direction des axes des x, y et z et forment un groupe. D´un autre coté, les lobes des orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} n´ont pas de densité électronique sur les axes.

IV.4. Remplissage du nuage électronique

La règle de l'octet se réfère à la tendance qu´ont les atomes d´ avoir huit électrons dans leur couche de valence. L´exception la plus importante est l´hydrogène qui a son plus bas niveau d´énergie quand il a deux électrons dans sa couche de valence. D´autres exceptions notables sont l´aluminium et le bore qui peuvent avoir seulement 6 électrons de valence et quelques atomes du groupe trois de la table périodique qui peuvent en avoir plus que huit dont le soufre. Une autre tendance des atomes est de maintenir la neutralité de la charge totale. Seuls les gaz rares ont une charge nulle avec l´octet réalisé. Tous les autres éléments ont une charge quand ils ont huit électrons. Le résultat de ces deux tendances (octet et neutralité) est la réactivité des atomes qui cherchent à partager des électrons afin de minimiser la charge tout en réalisant l´octet.

IV.5. Configurations électroniques

En physique des particules comme en chimie quantique, la configuration électronique est la répartition statistique dans l'espace des électrons (d'un atome, d'une molécule ou de tout autre corps) suivant leur énergie et leur spin. Comme les autres particules élémentaires, l'électron est soumis aux lois de la mécanique quantique et peut avoir un comportement décrit suivant les situations comme particulaire ou comme ondulatoire. De manière formelle l'état quantique d'un électron peut-être décrit par une fonction d'onde, de valeur complexe, fonction de l'espace et du temps. D'après l'interprétation de Copenhague de la mécanique quantique, la position dans l'espace d'un électron particulaire n'est pas définie tant qu'une mesure de cette position n'est pas effectuée et, lors de la mesure, la probabilité de trouver l'électron en un endroit donné de l'espace est proportionnelle au carré du module de la fonction d'onde. C'est sur cette probabilité que repose la notion d'orbitale électronique. La connaissance de la répartition des électrons dans les différentes orbitales, conjointement à la connaissance de leurs spins permet de définir des spins-orbitales déterminant complètement la configuration électronique du corps étudié. La connaissance de la configuration électronique des atomes permet une interprétation de l'évolution des propriétés chimiques dans la classification périodique des éléments. Le concept est également important pour l'établissement de la notion de liaison chimique dans les molécules, ou pour expliquer les propriétés des semi-conducteurs. Nous avons vu que *chaque électron d'un atome peut être caractérisé par 4 nombres quantiques : m, l,* m_l, m_s. Regardons, maintenant, grâce à ces coordonnées et à quelques règles simples, comment se placent les électrons autour du noyau.

IV.5.1. Principe d'édification

1º) La description des électrons d'un atome dans l'état fondamental fait appel aux orbitales atomiques suivant un ordre déterminé par l'énergie de ces orbitales.

2º) Principe d'exclusion de PAULI: «La probabilité de rencontrer, dans le même petit domaine de l'espace, deux électrons avec la même projection du spin est nulle. Les électrons de même spin tendent à s'éloigner l'un de l'autre.»

3º) Règle de HUND: «Lorsque des orbitales de même énergie peuvent être utilisée, l'état de plus basse énergie correspond à la description des électrons par le nombre maximal d'orbitales.»

4 º) Règle de STONER: «Le nombre maximal d'électrons dans une couche de nombre quantique n est $2n^2$».

IV.5.2. Configuration électronique des atomes

IV.5.2.1. Principe d'exclusion de Pauli

De manière simple, dans un atome, 2 électrons ne peuvent posséder les 4 nombres quantiques identiques (n, *l*, m, s) $\Rightarrow$ Ils diffèrent par au moins un des nombres quantiques. Par conséquent chaque orbitale atomique $\psi_{n, l, m}$ ne peut contenir que 2 électrons; de plus à condition qu'ils soient de spins différents, antiparallèles. Ils sont dits appariés. On représente souvent une orbitale atomique (caractérisée par *n, l* et *m*) par une case quantique: ↑↓

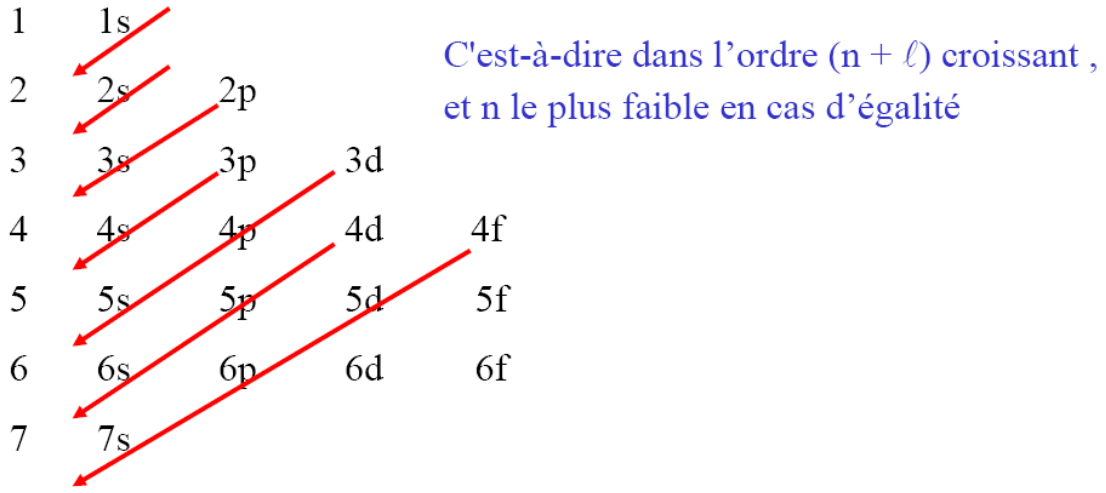
IV.5.2.2. Principe de stabilité

Un atome est dans son état fondamental lorsque son énergie totale est la plus basse possible. Il est atteint pour une certaine répartition de ses électrons dans les sous-couches.

a) **Règles de construction (Aufbau)**

Utiliser en premier la règle de Klechkowski: placer les électrons dans les OA des sous-couches classées par ordre de (n + *l*) croissant. A (n + *l*) identiques, on les classe par n croissant. *Dans la plupart des cas*, ce classement permet de déterminer la configuration électronique.

Le Tableau de Kletchkovski permet de construire la configuration électronique de l'atome, dans son état fondamental. Il indique l'ordre de remplissage des OA par les électrons à utiliser lors de la construction de la configuration électronique, dans son état fondamental de moindre énergie.



C'est-à-dire dans l'ordre (n + l) croissant, et ***n*** le plus faible en cas d'égalité

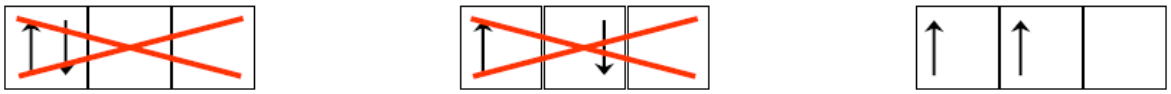
Règle de Hund:

Pour répartir les électrons dans les OA d'une même sous-couche (OA de même énergie):

* former le moins de paires possible,

* la configuration la plus stable est celle qui possède le maximum d'électrons de même spin.

Exemple: sous-couche p (3 OA)



⇒ Lors du remplissage, on doit trouver un maximum d'électrons non appariés (électrons célibataires).

Notation et symboles

Nous avons maintenant réuni toutes les règles pour pouvoir détailler la structure électronique de n'importe quel atome. Voyons maintenant comment l'écrire.

Ex : Carbone C (6 électrons)

Sa structure électronique est : **1**s^2 **2**s^2 **2**p^2 où les 1, 2 et 2 représentent la couche, la lettre la sous-couche et l'exposant le nombre d'électrons contenus dans la sous-couche. La somme des exposants donnant donc le nombre total d'électrons.

Attention ! Pour pouvoir entamer le remplissage d'une nouvelle couche, il faut que toutes celles de niveaux d'énergies inférieurs soient remplies !

Notation abrégée :

Ex : Calcium - Ca ($20e^-$) ; sa structure électronique peut se noter: [Ar] $4s^2$

Ce qui signifie que l'atome de calcium possède la même configuration que le gaz rare Argon + $4s^2$. Cette notation abrégée fonctionne comme ceci: l'on donne entre crochet le symbole du gaz rare (He, Ar, Kr, Xe, Rn) et l'on indique ensuite ce qu'il y a en plus de cette configuration du gaz rare.

Attention ! Pour les éléments de numéro atomique 1 à 10, la notation abrégée n'existe pas !

Exemples: Cu ($29e^-$): structure complète: $1s^2\ 2s^2\ 2p6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$

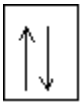
notation abrégée: [Ar] $3d^{10}\ 4s^1$

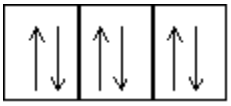
He ($2e^-$): $1s^2$

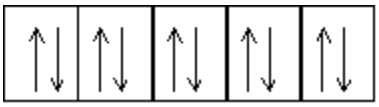
O ($8e^-$): $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

Cl ($17e^-$): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ | [Ne] $3s^2\ 3p^5$

L'on représente également les orbitales et les couches par des "cases atomiques". Chaque case représentant une orbitale (donc 2e⁻ de spin antiparallèle) et l'ensemble de cases accolées la couche.

 : Case de la couche 1s avec ces deux électrons représentés chacun par une flèche dont le sens symbolise le spin de l'électron. Les orbitales s peuvent accueillir au maximum 2 électrons.

 : cases de sous couche p. Les orbitales p peuvent accueillir au maximum 6 électrons.

 : cases de sous couches d. Les orbitales d peuvent accueillir au maximum 10 électrons.

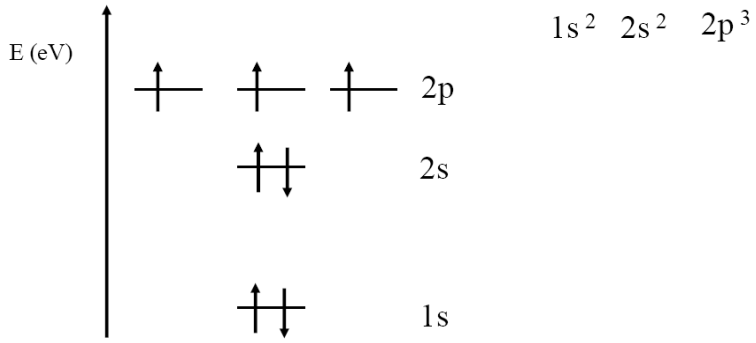
Pour chaque sous couche, le nombre de cases augmente de 2, et chaque couche peut contenir au maximum **$2n^2$** électrons. Compte tenu de toutes les règles énoncées ci-dessus, voici la configuration électronique de l'atome de :

- Soufre (S) composé de $16e^-$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$

- Silicium (Si) $14e^-$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$

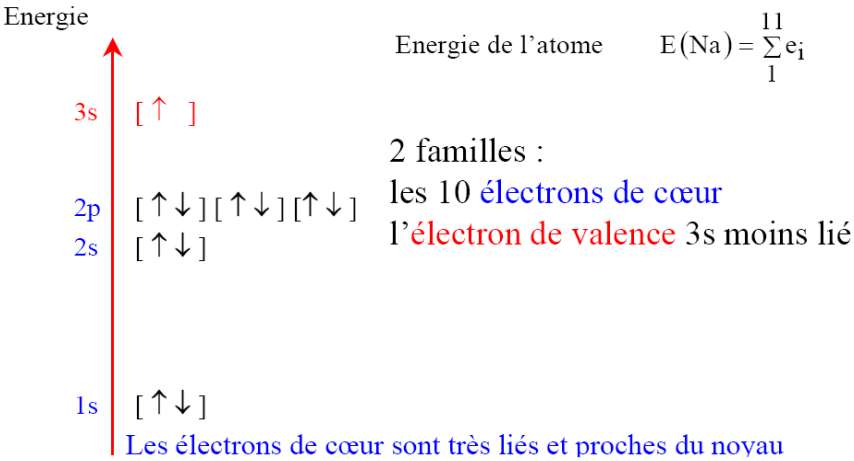
Exemples :

1) Azote (N: Z = 7 $\rightarrow$ 7 électrons).



2) Sodium (Na : Z = 11 → 11 électrons)

$_{11}Na$ $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1$ [↑↓] [↑↓] [↑↓] [↑↓] [↑↓] [↑]



IV.6. Configurations électroniques et lois périodiques

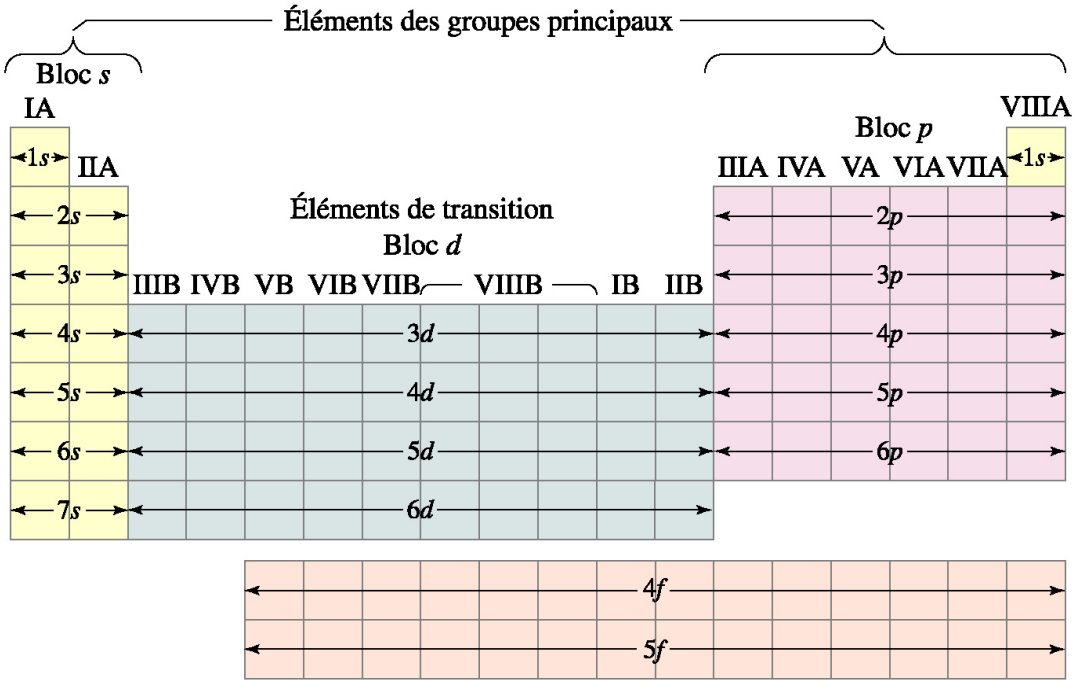
Configurations électroniques et tableau périodique

IA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1 H $1s^1$	IIA																2 He $1s^2$
3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$											5 B $2s^22p^1$	6 C $2s^22p^2$	7 N $2s^22p^3$	8 O $2s^22p^4$	9 F $2s^22p^5$	10 Ne $2s^22p^6$
11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	13 Al $3s^23p^1$	14 Si $3s^23p^2$	15 P $3s^23p^3$	16 S $3s^23p^4$	17 Cl $3s^23p^5$	18 Ar $3s^23p^6$
19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^14s^2$	22 Ti $3d^24s^2$	23 V $3d^34s^2$	24 Cr $3d^54s^1$	25 Mn $3d^54s^2$	26 Fe $3d^64s^2$	27 Co $3d^74s^2$	28 Ni $3d^84s^2$	29 Cu $3d^{10}4s^1$	30 Zn $3d^{10}4s^2$	31 Ga $4s^24p^1$	32 Ge $4s^24p^2$	33 As $4s^24p^3$	34 Se $4s^24p^4$	35 Br $4s^24p^5$	36 Kr $4s^24p^6$
37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^15s^2$	40 Zr $4d^25s^2$	41 Nb $4d^45s^1$	42 Mo $4d^55s^1$	43 Tc $4d^55s^2$	44 Ru $4d^75s^1$	45 Rh $4d^85s^1$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $4d^{10}5s^1$	48 Cd $4d^{10}5s^2$	49 In $5s^25p^1$	50 Sn $5s^25p^2$	51 Sb $5s^25p^3$	52 Te $5s^25p^4$	53 I $5s^25p^5$	54 Xe $5s^25p^6$
55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 *La $5d^16s^2$	72 Hf $5d^26s^2$	73 Ta $5d^36s^2$	74 W $5d^46s^2$	75 Re $5d^56s^2$	76 Os $5d^66s^2$	77 Ir $5d^76s^2$	78 Pt $5d^96s^1$	79 Au $5d^{10}6s^1$	80 Hg $5d^{10}6s^2$	81 Tl $6s^26p^1$	82 Pb $6s^26p^2$	83 Bi $6s^26p^3$	84 Po $6s^26p^4$	85 At $6s^26p^5$	86 Rn $6s^26p^6$
87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 †Ac $6d^17s^2$	104 Rf $6d^27s^2$	105 Db $6d^37s^2$	106 Sg $6d^47s^2$	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112						

Éléments du bloc *s*
Éléments du bloc *d*
Éléments du bloc *p*
Éléments du bloc *f*

*	58 Ce $4f^26s^2$	59 Pr $4f^36s^2$	60 Nd $4f^46s^2$	61 Pm $4f^56s^2$	62 Sm $4f^66s^2$	63 Eu $4f^76s^2$	64 Gd $4f^75d^16s^2$	65 Tb $4f^96s^2$	66 Dy $4f^{10}6s^2$	67 Ho $4f^{11}6s^2$	68 Er $4f^{12}6s^2$	69 Tm $4f^{13}6s^2$	70 Yb $4f^{14}6s^2$	71 Lu $4f^{14}5d^16s^2$
†	90 Th $6d^27s^2$	91 Pa $5f^26d^17s^2$	92 U $5f^36d^17s^2$	93 Np $5f^46d^17s^2$	94 Pu $5f^67s^2$	95 Am $5f^77s^2$	96 Cm $5f^76d^17s^2$	97 Bk $5f^97s^2$	98 Cf $5f^{10}7s^2$	99 Es $5f^{11}7s^2$	100 Fm $5f^{12}7s^2$	101 Md $5f^{13}7s^2$	102 No $5f^{14}7s^2$	103 Lr $5f^{14}6d^17s^2$

Tableau périodique et ordre d'occupation des orbitales



Il ne faut pas oublier que lorsqu'un élément possède des orbitales d, même non remplies, cela lui permet de faire des promotions d'électrons dans cette dernière orbitale et par le fait même de faire plus de liaisons que ce qui est attendu. Pour ce qui est de la configuration électronique des ions, il s'agit de retrancher (cation) ou ajouter (anion) le nombre d'électrons correspondant à la charge de l'ion.

IV.7. Propriétés magnétiques ; électrons appariés et électrons non appariés

Chaque électron d'un atome induit un champ magnétique comme dans le cas du spin électronique. Dans le cas d'une paire d'électrons ayant des spins opposés, les champs magnétiques induits s'annulent mutuellement de sorte que la paire ne crée pas un champ magnétique. La majorité de substances n'ont pas de propriétés magnétiques à moins qu'elles se trouvent dans un champ magnétique. Dans ce dernier cas, elles présentent l'un ou l'autre des comportements suivants:

a) Pour une substance donnée, si tous les électrons des atomes, des ions ou des molécules sont appariés, celle-ci est soumise à une légère force de répulsion lorsqu'elle se trouve dans un champ magnétique. Cette répulsion associée aux électrons appariés est appelée **diamagnétisme**.

b) Les atomes, des ions ou des molécules ayant des électrons non appariés sont soumis à une force d'attraction lorsqu'ils se trouvent dans un champ magnétique. Cette

attraction associée aux électrons non appariés et appelée **paramagnétisme** est beaucoup plus grande que le faible diamagnétisme des électrons appariés.

c) L'attraction particulièrement intense exercée par un champ magnétique sur quelques autres substances constituent un troisième type de comportement appelé **ferromagnétisme**.

IV.8. Propriétés atomiques périodiques des éléments

Une loi périodique stipule que certains ensembles de propriétés physiques et chimiques se répètent à un ensemble régulier (ou périodique) lorsqu'on dispose les éléments par ordre croissant de leur numéro atomique. Les propriétés atomiques telles que le rayon atomique, l'énergie d'ionisation, et l'affinité électronique sont définis pour des atomes individuels.

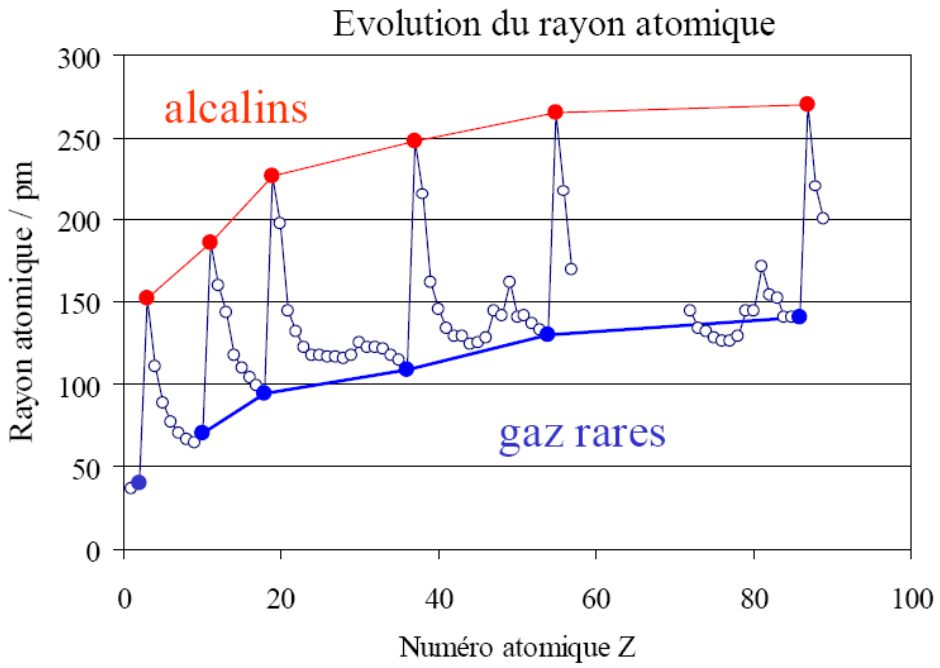


Figure 4.1: Rayon atomique en fonction du numéro atomique Z

IV.8.1. Le rayon atomique

• Dans une colonne, le rayon atomique croit de haut en bas.

• Le long d'une ligne, le rayon atomique décroît de gauche à droite dans les blocs s et p

• Il n'y a pas d'évolution nette dans le bloc d.

• Les éléments de la famille des gaz rares présentent le plus faible rayon atomique de la période.

• l'élément alcalin de la période suivante présente le plus grand rayon de la période

IV.8.2. Le rayon ionique

C'est la distance entre les noyaux des ions. Un cation (ion +) est obtenu par perte d'un électron: donc son rayon diminue par rapport à l'atome neutre. Un anion (ion -) est obtenu par gain d'électron: donc son rayon augmente par rapport à l'atome neutre. Ainsi, plus la charge du noyau est grande, plus l'ion est petit pour des ions isoélectriques (même charge) ayant une même configuration électronique. Dans une même famille,

• soit la charge du cation est donnée par le numéro de colonne

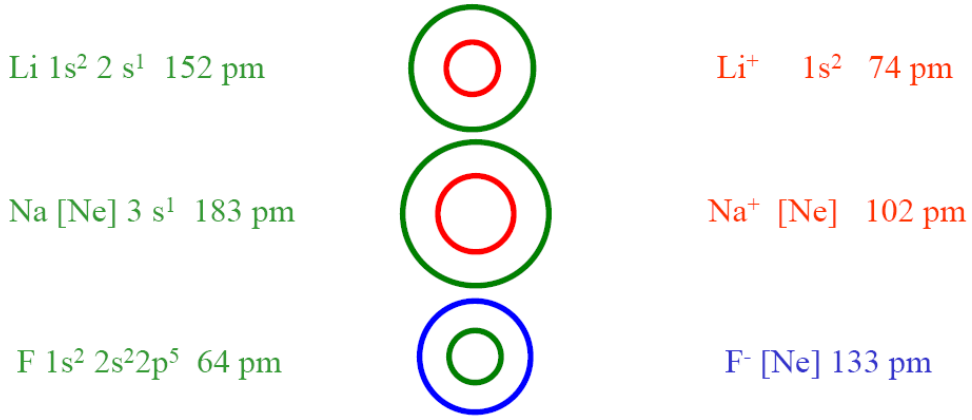
• soit la charge de l'anion est donnée par 8 - le numéro de colonne (des éléments peu nombreux dans la partie droite du Tableau périodique).

• la taille des ions de même charge croit de haut en bas de la colonne

Les cations des éléments du groupe d sont de tailles similaires.

Dans une période, le rayon ionique est dominé par la charge de l'ion

Les cations sont de rayon plus faible que l'atome



Plus la charge du cation est élevée, plus la taille est petite, (même nombre d'électrons, mêmes OA externes), la taille des ions diminue fortement du dianion au trication.

IV.8.3. Energie d'ionisation

L'énergie de première ionisation d'un atome A est, par définition, la différence d'énergie standard à 0 K. $\Delta_r U^0_{0K}$ (notée aussi EI_1) associée à la réaction (endothermique) :

$$\mathbf{A(g) \longrightarrow A^+(g) + e^-(g)}$$ (g): Etat gazeux

La courbe $EI_1 = f(Z)$ (figure 5. 2) présente l'allure périodique attendue. Dans une période donnée, EI_1 augmente avec Z. A la fin de cette période, EI_1 diminue brutalement jusqu'à la valeur correspondant à l'alcalin de la période suivante.

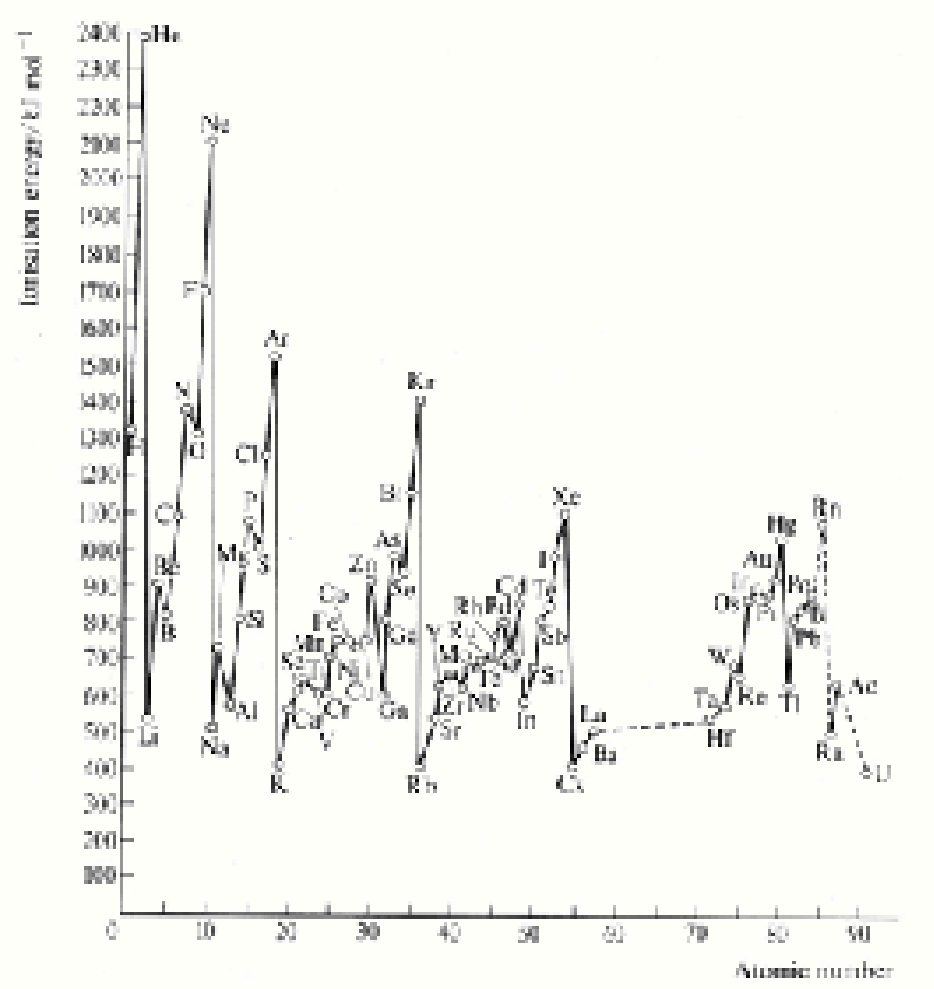


Figure 4.2:*Energies de première ionisation EI_1 en fonction de Z*

IV.8.4. Affinité électronique

L'énergie de première fixation électronique d'un atome A est la différence d'énergie standard à 0K, $\Delta_r U^0_{0K}$ associée à la réaction:

$$\mathbf{A(g) + e^- (g) \longrightarrow A^-(g)}$$ (g) : Etat gazeux

Les énergies de première fixation électronique correspondent le plus souvent à des processus exothermiques (E < 0). L'affinité électronique, AE est par définition l'opposé de l'énergie de fixation électronique elle est donc en général positive et une valeur élevée signifie que l'élément est électronégatif.

Li	B	C	O	F	AE
60	75	122	141	328	($kJ.mol^{-1}$)

La fixation d'un deuxième électron est le plus souvent endothermique à cause de la répulsion électrostatique:

$O(g) + e^-(g) \longrightarrow O^-(g)$	-141,1 kJmol^{-1}
$O^-(g) + e^-(g) \longrightarrow O^{2-}(g)$	798.0 kJmol^{-1}
Bilan	653.9 kJmol^{-1}

Les ions oxydés étant de formation endothermique, ne peuvent exister que grâce à la stabilisation par leur environnement, dans un milieu cristallin par exemple.

IV.8.5. Electronégativité – Effet d'écran

1º) Electronégativité:

L'électronégativité est un concept qualitatif ne permettant pas de mesures directes. Elle se définit comme **l'aptitude d'un atome dans une molécule à attirer vers lui les électrons de la liaison** (supposée covalente). Autrement dit, si un atome A est lié chimiquement à un atome B, les électrons de la liaison sont drainés vers le plus électronégatif des deux atomes. Si l'électronégativité de A est supérieure à celle de B, la liaison devient polarisée avec un supplément de charge négative sur A et un déficit égal sur B. La notion d'électronégativité a donné naissance à un grand nombre de méthodes indirectes d'évaluation conduisant à des échelles variées; de Pauling, d'Allred-Rochow, de Mulliken. L'expérience montre que les méthodes utilisées, bien que différentes, conduisent à des classements sensiblement identiques pour les électronégativités et à des valeurs qui peuvent être rendues numériquement voisines si l'on adopte une valeur de référence identique, généralement 2.2 pour l'hydrogène. Ces valeurs sont sans unité.

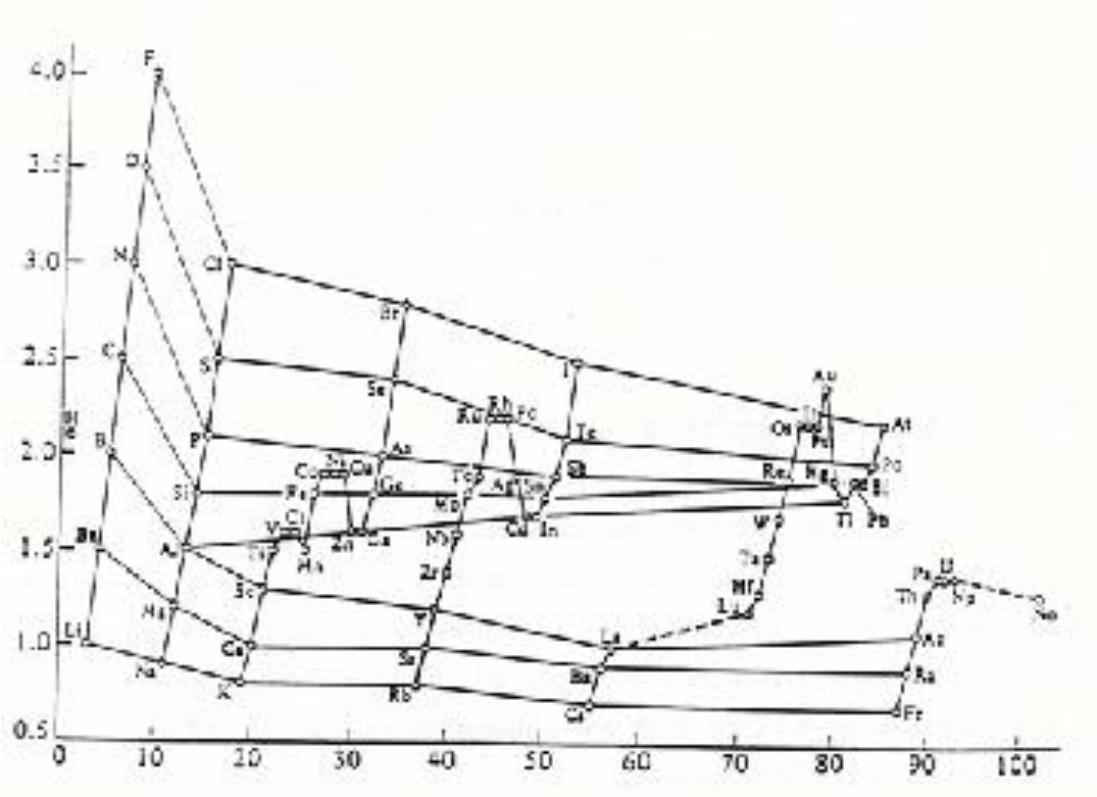
Pauling a défini la différence d'électronégativité pour deux atomes A et B en termes de déviation de l'énergie de liaison de AB par rapport à celles de AA et BB. Plus cette déviation est grande, plus la différence d'électronégativité entre A et B est grande.

La définition de Mulliken est attachée étroitement aux concepts d'énergies d'ionisation et d'affinité électronique. Mulliken définit donc l'électronégativité comme proportionnelle à la moyenne arithmétique des valeurs numériques de ces deux énergies.

La définition d'Allred et Rochow est liée aux niveaux énergétiques calculés dans le modèle de l'atome polyélectronique. La force agissant sur un électron de valence d'un atome est une bonne mesure de l'aptitude de cet atome à attirer les électrons. Cette force est définie par :

$$\left|F\right| = e^2 r \frac{Z^*}{r^2}$$

On considère que la force est exercée par la charge nucléaire effective Z* à une distance correspondant à celle des électrons de valence, donc $r = r_{cov}$.



Electronégativité selon l'échelle de PAULING en f(Z)

Figure 4.3: *Electronégativité en fonction de Z selon PAULING*

On peut noter sur la figure (échelle de Pauling = f(Z)) que l'on retrouve bien la périodicité déjà constatée pour les paramètres précédents. **Les valeurs de l'électronégativité augmentent avec Z dans chaque période** avec quelques irrégularités, notamment dans les séries de transition. **Dans un groupe donné, on constate une diminution avec Z croissant**. Les valeurs élevées pour les éléments Ga à Se dans le bloc 4p reflètent la forte charge nucléaire effective Z* des électrons pour des éléments suivant la saturation des orbitales 3d. On retrouve le même phénomène pour les blocs 5p (In à Te) et 6p (Tl à Po).

2 º) Effet d'écran

Dans un système à plusieurs électrons, un électron particulier ne ressent plus que la charge Z du noyau diminuée par la présence «l'écran» de tous les autres électrons. Il

ressent la charge effective Z* plus faible que Z: on dit que les électrons exercent un effet d'écran sur l'électron considéré i.

$$Z_i^* = Z - \sigma_i = Z - \sum_{j \# i} \sigma_{ij}$$

IV.8.6. Niveaux d'énergie

L'atome a une énergie totale égale à la somme des énergies de chaque électron $E = \sum_i e_i + Correction$

Variation expérimentale des niveaux d'énergie monoélectroniques de sous couche dans les atomes.

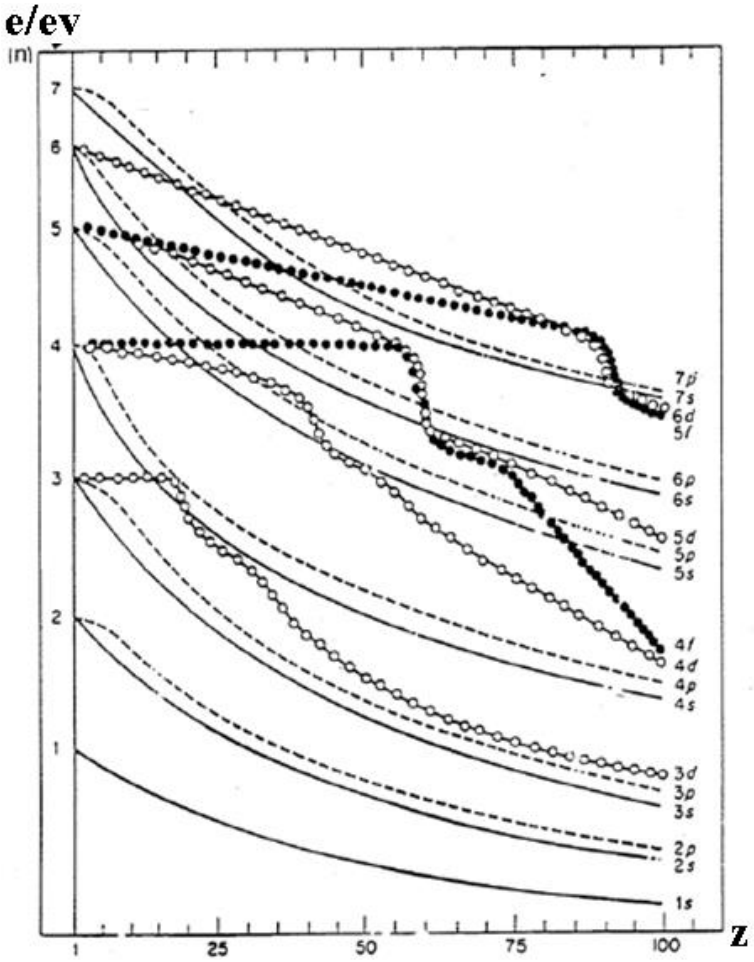
Double influence :

- du noyau (Z)

- des autres électrons

Pour chaque électron $e_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2} eV$

La figure suivante montre l'évolution des niveaux d'énergie avec Z



Niveau d'énergie en fonction de Z.

Figure 4.4: Niveau d'énergie en fonction de Z.

CHAPITRE V: LES LIAISONS CHIMIQUES

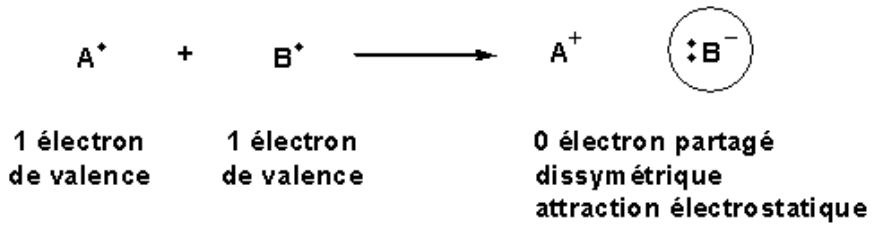
V.1. Introduction

La formation spontanée de liaisons chimiques entre les atomes pour donner des molécules trouve sa force motrice dans l'énergie de l'agencement des atomes dans la molécule, qui doit être inférieure à celle des atomes pris séparément. Cette énergie peut varier considérablement car **la liaison chimique est assurée par l'interaction entre les électrons de la couche la plus externe des atomes (électrons de valence)** dont les énergies et les propriétés varient de façon systématique dans le tableau périodique. La connaissance de **la structure électronique des atomes** permet d'expliquer et de prédire la nature et la force des liaisons chimiques.

On reconnaît **trois modèles de liaisons chimiques** entre deux atomes qui dépendent de leurs électronégativités relatives: **les liaisons ioniques, les liaisons covalentes et les liaisons covalentes polarisées**.

V.2. La liaison ionique

Dans le modèle de la liaison ionique, un atome cède un électron de valence à l'autre, conduisant à une paire localisée sur l'atome le plus électronégatif (B) qui porte alors une charge entière négative. L'atome qui a cédé un électron (A) porte une charge entière positive. On obtient des ions A^+ et B^- entre lesquels la liaison est **essentiellement électrostatique.**



Le modèle ionique décrit une liaison entre deux atomes A et B possédant des électronégativités très différentes telles que la différence d'électronégativité $\Delta\chi = |\chi(A) - \chi(B)| \geq 1.7$ (en général 1.7□□Δ□ □2.5).

Les cations des groupes I_A, II_A, III_A et du bloc d (Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+} , Mg^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, etc…) forment des liaisons ioniques avec les anions des groupes VI_A et VII_A (F^-, Cl^-, Br^-, O^{2-}, S^{2-}, etc…) ou les oxo-anions (OH^-, , etc…).

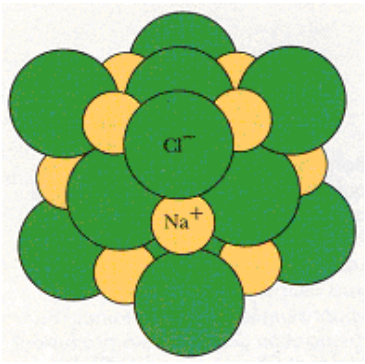
Exemples : NaCl, K_2S

Les ions n'existent que fugitivement de façon isolée. Etant soumis à des actions électriques, ils s'associent soit à des molécules polaires par exemple dans les solvants, soit entre eux dans les cristaux ioniques.

V.2.1. Le dispositif cristallin

Lorsque des atomes sont liés par des liaisons ioniques, il ne se forme pas de molécules diatomiques, mais des **composés ioniques constitués d'un assemblage infini de cations et d'anions**. Des forces attractives (entre anion et cation) et des forces répulsives (entre anion et anion et entre cation et cation) prennent naissance. L'ensemble va se disposer de manière à respecter l'une des lois fondamentales de la nature, celle de l'énergie minimale. Ces ions sont ainsi empilés régulièrement en trois dimensions de manière à mettre en présence des partenaires de charges opposées: **pas de voisins directs de même signe**. **Un réseau cristallin** se forme tel que l'ensemble soit **électrostatiquement neutre**.

Exemple : le chlorure de sodium Na^+Cl^-



Remarques:

1) la disposition d'équilibre étant réalisée (celle correspondant à l'énergie minimale), un changement qui lui serait apporté dans la position d'un ou plusieurs ions nécessiterait un apport d'énergie. Au contraire, si la disposition d'équilibre n'est pas réalisée, il est possible de trouver des modifications qui s'effectuent avec libération d'énergie, donc spontanément.
2) la cohésion d'un cristal n'est pas nécessairement due à des forces de type électrostatique et tous les cristaux ne sont pas ioniques.

La structure du cristal

Pour représenter plus simplement un cristal, on assimile les anions et les cations à des sphères qui s'alternent sur une ligne. A partir d'un ion quelconque, cette alternance va se reproduire dans trois directions de l'espace et on définit dans cet ensemble **un motif dont la reproduction par translation permet d'atteindre la totalité des ions constituant le réseau du cristal**.

Mais, pour qu'à partir d'une translation élémentaire, on retrouve un ion identique, on définit **une maille constituée par adjonction de plusieurs motifs élémentaires**. Une autre donnée importante du cristal est **la coordinence ou nombre de coordination** (noté NC) qui détermine le nombre de voisins immédiats qu'un ion possède.

V.2.2. Energie de la liaison ionique

C'est l'énergie nécessaire pour former, à partir des atomes gazeux, une liaison ionique.

Exemple :

$$K_{(g)} + Cl_{(g)} \longrightarrow K^+Cl^-_{(g)} \qquad \Delta H_{liaison} = -374\ kJ/mol$$

La molécule diatomique $KCl_{(g)}$, même si elle est instable dans les conditions normales, peut être considérée comme un modèle simple pour déterminer l'énergie de la liaison ionique $\Delta H_{liaison}$ à l'aide d'un cycle thermodynamique.

Remarques:

- la formation d'une liaison ionique est favorable ($\Delta H_{liaison} < 0$)

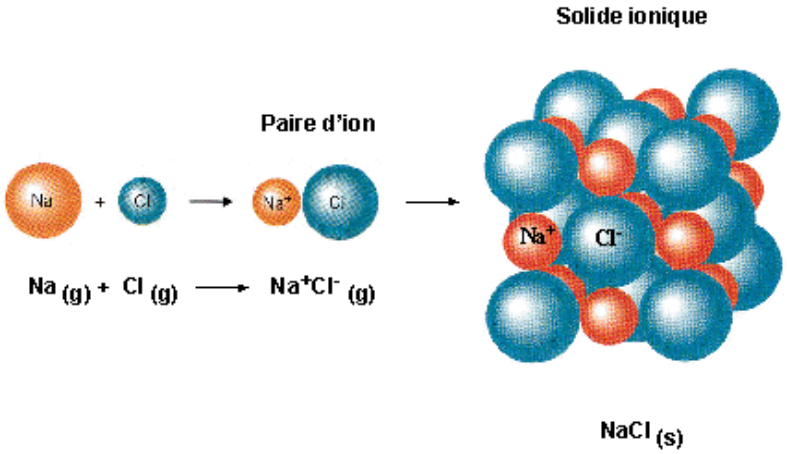
- le terme d'attraction électrostatique est responsable de la liaison ionique

- une grande différence d'électronégativité correspond à un terme I_1 (métal) – Ae (non-métal) seulement faiblement défavorable qui est plus que compensé par le terme d'attraction $\Delta H_{attraction}$.

- la force d'une liaison ionique est comparable à celle d'une liaison covalente ou covalente polarisée

V.2.3 Energie réticulaire

L'énergie associée aux interactions électrostatiques dans un solide ionique $\Delta H_{attraction}$ résulte de toutes les interactions attractives (entre ions de signes opposés) et répulsives (entre ions de signes identiques) entre les ions.



On définit alors l'énergie de formation du solide ionique à partir de ces ions gazeux, qui est une grandeur expérimentale:

$$A^+_{(g)} + B^-_{(g)} \longrightarrow AB_{(s)} \qquad \Delta H_{formation} < 0$$

On appelle énergie réticulaire (ΔH_{ret}), la variation d'enthalpie pour la réaction inverse, soit **la variation d'enthalpie pour la dissociation du cristal ionique en ses ions gazeux** :

$\Delta H_{ret} = - \Delta H_{formation}$ et $\Delta H_{ret} > 0$

Exemple :

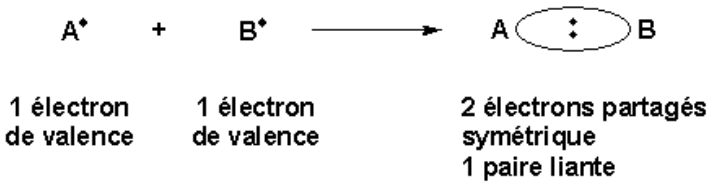
$$KCl_{(s)} \longrightarrow K^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \qquad \Delta H_{ret} = +717\ kJ/mol$$

L'énergie réticulaire mesure la force de la liaison ionique dans un solide ionique. Elle peut être calculée théoriquement, et permet de déterminer la stabilité d'un solide ionique par rapport à ses constituants grâce à un cycle thermodynamique: le cycle de Born-Haber.

V.3. Les liaisons covalentes

V.3.1. Définition

La notion de force électrostatique s'appliquant à des ions est insuffisante pour expliquer, par exemple l'association de deux atomes d'hydrogène pour former une molécule d'hydrogène alors que leurs cortèges électroniques devraient, au contraire, les amener à se repousser. Il est donc nécessaire d'introduire un autre type de phénomène pour expliquer une telle association.



Dans le modèle de la liaison covalente, deux atomes apportent chacun un électron de valence. Ils forment **une liaison chimique assurée par le partage des deux électrons de valence soit une paire d'électrons liante** distribuée de manière **équiprobable** entre les atomes.

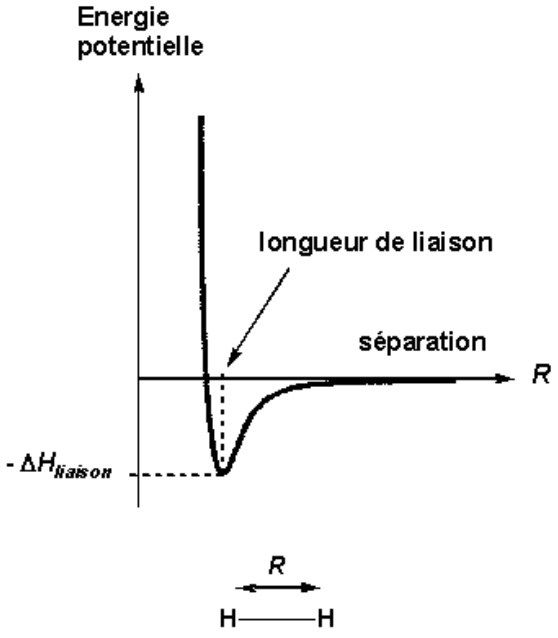
V.3.2. Energie de la liaison covalente

Lorsque les deux atomes interagissent, **chacun apporte un électron** qu'il va partager avec l'autre atome pour former **une paire d'électrons liante**. Comme la différence d'électronégativité entre les 2 atomes est nulle, les électrons sont essentiellement **distribués symétriquement** entre les 2 atomes.

Exemple:

$$H^{\bullet}_{(g)} + H^{\bullet}_{(g)} \longrightarrow H_{2\,(g)} \qquad \Delta H_{formation} = -436\ kJ/mol$$

La stabilisation accompagnant la formation de la liaison provient de l'attraction que chaque électron de la paire liante dans H_2 subit de la part des deux noyaux positivement chargés (par rapport à l'attraction d'un seul noyau dans le réactif). On symbolise une liaison chimique covalente par un trait d'union horizontal. L'énergie du système varie avec la distance *R* séparant les noyaux dans la molécule :



Il y a un minimum d'énergie correspondant à l'opposé de l'énergie de liaison. Par exemple pour H_2, cette énergie est de - 436 kJ/mol et la distance d'équilibre qui maximise l'interaction covalente est de R = 0.7414 Å.

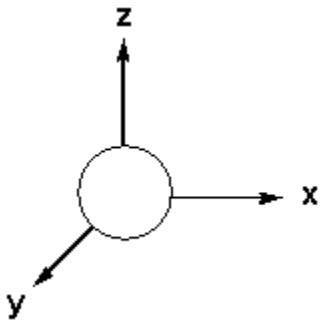
V.3.3. Théorie des orbitales

Rappels:

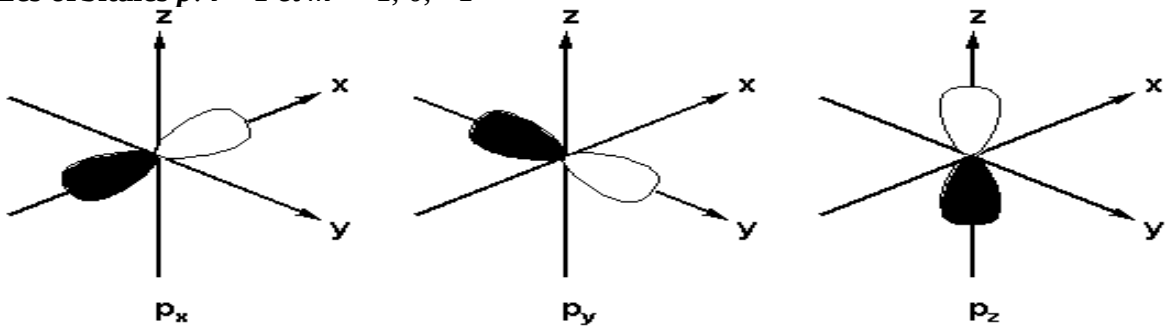
1) Autour d'un noyau existe des régions appelées orbitales dans lesquelles un électron a une probabilité de 95 % de se trouver. Les orbitales ont des formes différentes selon le nombre quantique l qui les caractérise (orbitales *s*, *p*, *d*, *f*). Le nombre quantique magnétique m détermine la direction de l'orbitale.

Les orbitales *s* :

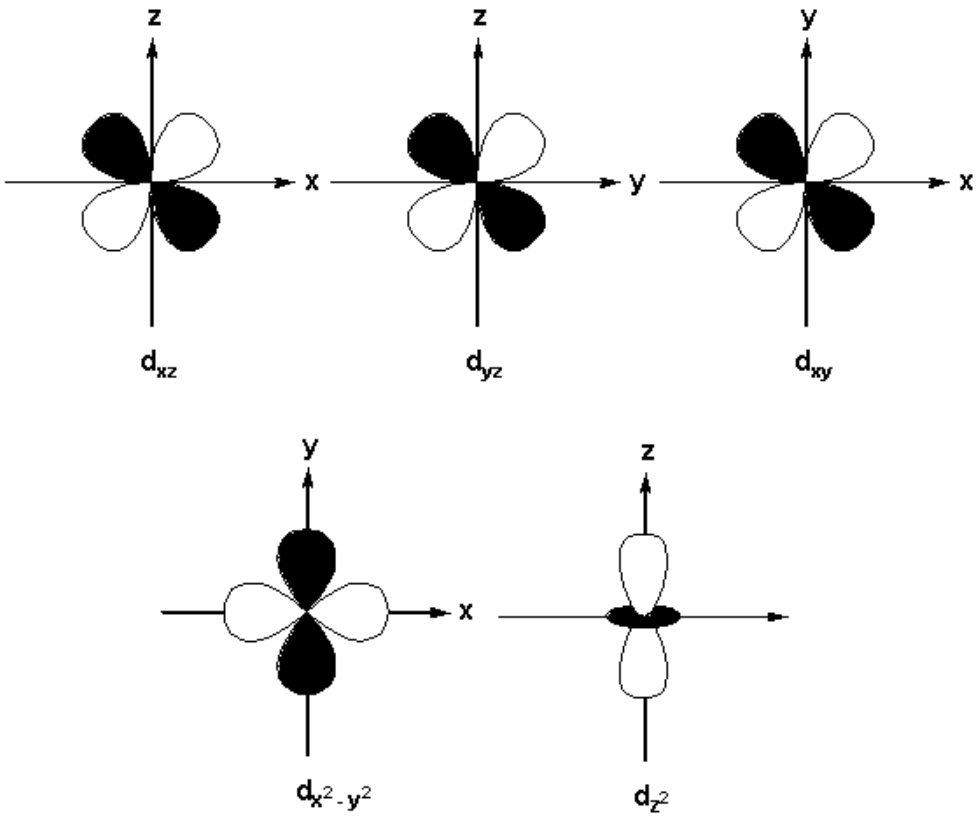
l = 0 et m = 0



Les orbitales *p*: l = 1 et m = -1, 0, +1



Les orbitales *d* : $l = 2$ et $m = -2, -1, 0, +1, +2$

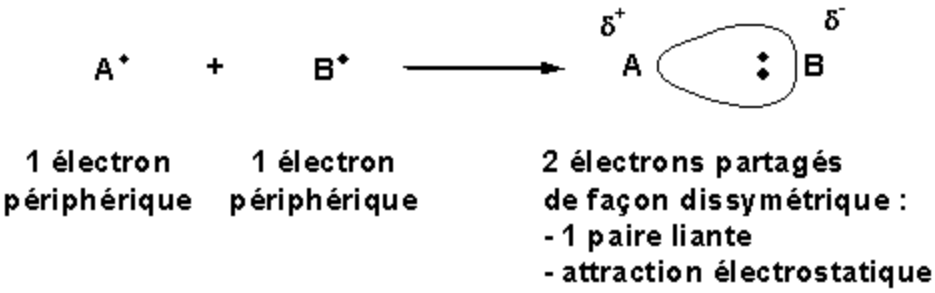


2) Dans une orbitale, seulement deux électrons peuvent coexister, celui de spin +1/2 et celui de spin -1/2

V.4. Liaison covalente polarisée

V.4.1. Définition

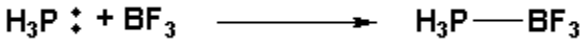
Dans une liaison covalente polarisée, les deux atomes A et B partagent les deux électrons de valence de façon dissymétrique. Il en résulte un excès de charge négative sur l'atome le plus électronégatif et une fraction de charge positive sur l'atome le moins électronégatif. La liaison covalente est **polarisée** et possède donc une **contribution covalente** due au partage des électrons et une **contribution électrostatique** due à l'attraction des charges.



Exemples : CO_2, $C_6H_{12}O_6$ (glucose), CH_4

Une liaison covalente polarisée se forme dès que les atomes A et B possèdent des électronégativités différentes. Néanmoins si cette différence est très faible ou négligeable, on parle de liaison covalente.

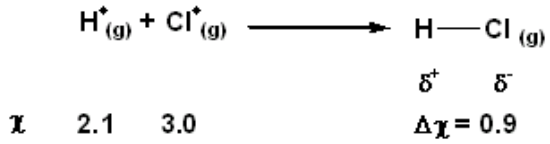
Remarque: Il arrive qu'un seul atome fournisse les deux électrons assurant la liaison comme dans H_3P-BF_3 où les deux électrons proviennent de l'atome de phosphore.



V.4.2. Energie de la liaison covalente polarisée

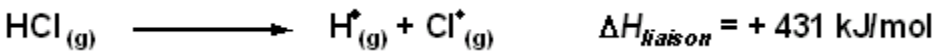
La différence d'électronégativité $\Delta\chi$ est suffisante ($0.5 \leq \Delta\chi \leq 1.5$) pour produire une répartition non-symétrique de la paire liante entre A et B. **Si χ(A) < χ(B), B attire d'avantage les électrons** responsables de la liaison chimique et **on observe une polarisation de cette liaison conduisant à la formation d'une fraction de charge négative sur B (δ^-) et une fraction égale et opposée (δ^+) sur A**. La liaison entre A et B est constituée de deux contributions: covalente et électrostatique.

Exemple :



Les enthalpies de liaisons sont comparables à celles observées pour la covalence pure.

Exemple :



V.4.3. Modèle des orbitales moléculaires

Le principe de combinaison des orbitales atomiques pour produire des orbitales moléculaires s'applique, mais on doit tenir compte des électronégativités différentes des atomes qui se lient.

Règles pour la construction des orbitales moléculaires :

1) plus un atome est électronégatif, plus ses orbitales atomiques sont basses en énergie.

L'électronégativité étant définie par $\chi = \frac{I_1 - Ae_1}{2}$, elle augmente donc avec l'augmentation de l'énergie d'ionisation de l'atome (I_1)

2) seules les orbitales atomiques d'énergie proche interagissent efficacement.

3) les orbitales moléculaires liantes d'une molécule diatomique sont constituées majoritairement de l'orbitale atomique d'énergie la plus proche.

V.5. Formule de Lewis

La **formule de Lewis** a été créée par Gilbert Newton Lewis au début du XX^{e} siècle. Elle permet de représenter les liaisons assemblant les atomes entre eux (liaisons covalentes et ioniques), mais aussi les électrons de valence ne participant pas aux liaisons. Le modèle de Lewis permet de représenter la structure d'une molécule, mais ne permet pas de montrer la forme de la molécule dans l'espace.

La représentation de Lewis est basée sur des règles simples. De ce fait, elle ne permet pas de décrire toutes les molécules, notamment les complexes de métaux (comme la rouille).

V.5.1. Formule de Lewis de l'atome

La méthode décrite ci-dessous fonctionne globalement pour les éléments des trois premières périodes (ligne du tableau) du tableau périodique des éléments

Pour établir la formule de Lewis d'un atome, il faut établir sa configuration électronique. Pour cela il existe une méthode simple:

- Définir le nombre d'électrons de la couche de valence de l'élément. Pour cela on compte la place de l'élément en partant de la gauche du tableau. L'hydrogène a ainsi un électron dans sa couche de valence, le carbone en a quatre, l'azote cinq et le chlore sept.
- Définir le nombre d'électrons célibataires et de doublets non-liants de l'élément. Il suffit pour cela de savoir que:

- si un élément a au plus quatre électrons dans sa couche de valence, alors ils sont tous célibataires; ainsi l'hydrogène a un électron célibataire, le carbone en a quatre,

- lorsqu'il y a plus de quatre électrons de valence, tous les électrons se rajoutant aux quatre célibataires forment un doublet non-liant; le chlore a trois doublets non-liants et un électron célibataire et l'azote un doublet non-liant et trois électrons célibataires.

Une fois la configuration électronique de l'atome établie, on représente sa formule de Lewis. L'élément est représenté par son symbole. Autour de ce symbole, on place les électrons célibataires, représentés par un point, et les doublets non-liants, représentés par un trait.

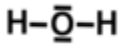
V.5.2. Formule de Lewis de la molécule

Pour les molécules, la formule de Lewis est basée sur des règles empiriques simples (qu'il n'est pas toujours possible de respecter), notamment la règle de l'octet ou du duet.

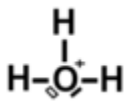
La règle de l'octet implique que chaque atome, de la deuxième et troisième période, doit s'approcher de la configuration électronique des gaz rares (de grande stabilité) en ayant huit électrons dans sa couche de valence. La règle du duet ne s'applique qu'à l'atome d'hydrogène, celui-ci doit avoir deux électrons dans sa couche de valence.

Pour établir le modèle de Lewis d'une molécule il faut d'abord établir la formule de Lewis de chacun de ses atomes. Ensuite on relie ces atomes de manière à ce que chacun d'eux respecte la règle de l'octet ou du duet. Pour cela on met d'abord en commun les électrons célibataires de chaque atome. Puis si cela ne suffit pas, on utilise des liaisons de covalence dative ou on divise certains doublets non liants pour obtenir deux électrons célibataires. (Voir les exemples)

Exemples

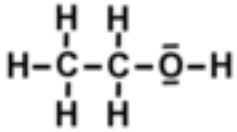
- 

Ici, les électrons célibataires sont simplement mis en commun, une seule possibilité.

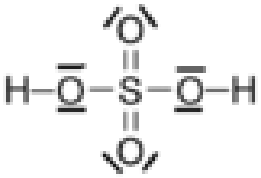
- 

Cet ion est chargé positivement, il lui manque donc un électron, d'où le rectangle vide sur l'oxygène qui représente un électron manquant. Pour former cet ion, un des deux doublets non liant de l'oxygène a été cassé, en résulte deux électrons célibataires, l'un forme un doublet avec le troisième hydrogène, l'autre est absent ce qui correspond à la charge positive. Une molécule dont la formule de Lewis comporte un électron célibataire est appelée "radical". Cette configuration est très instable, les radicaux sont donc très réactifs.

- Molécule d'éthanol (exemple de composé organique):



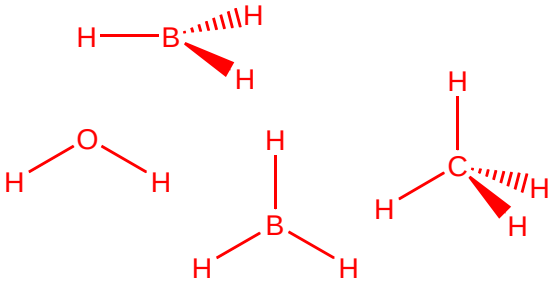
- Molécule d'acide sulfurique (exemple de composé inorganique):



V.6. Géométrie moléculaire déduite de la théorie RPECV

Peu de molécules, à l'exception des molécules diatomiques (comme H — F), adoptent un arrangement spatial des atomes (ce que l'on appelle configuration) qui soit bidimensionnel et simple. La plupart des molécules adoptent au contraire une configuration qui ne pourrait être valablement décrite que dans un espace à trois dimensions. Mais comment représenter de telles configurations tridimensionnelles dans un espace réduit à deux dimensions ?
La convention de CRAM est un des moyens utilisés. Encore appelée convention "coin volant" ou "coin tiret", cette convention représente en traits normaux les liaisons qui sont considérées être dans le plan de travail (le plan d'une feuille de papier ou le plan de projection du transparent). Les liaisons en triangle gras représentent les liaisons se trouvant devant le plan de travail et donc dirigées vers le lecteur. Les liaisons en pointillé, enfin, sont celles qui se trouvent derrière le plan de travail et donc qui s'éloignent du lecteur.

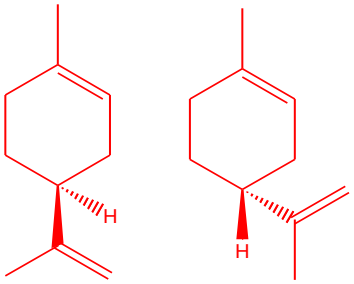
Les molécules d'eau et de borane (BH_3) sont planes. Par contraire, la molécule de méthane (CH_4) ne l'est pas. Dans la molécule de méthane, deux des atomes d'hydrogène et l'atome de carbone sont évidemment capables de former un plan (le plan de projection par exemple). Par rapport à ce plan, la cristallographie a montré que les liaisons entre l'atome de carbone et les deux autres atomes d'hydrogène se situent dans un plan perpendiculaire au premier et donc la situation sera décrite de la manière suivante :



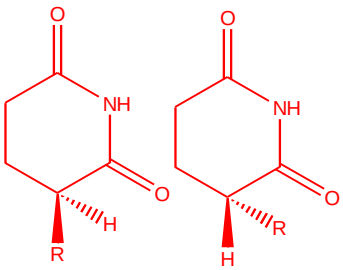
Les configurations des molécules exercent une influence considérable sur les propriétés physiques, chimiques et biologiques de celles-ci. La réactivité chimique mais aussi l'odeur, le goût et l'activité pharmacologique sont des exemples de propriétés qui peuvent être profondément affectées par le type de configuration adoptée.
Exemples:

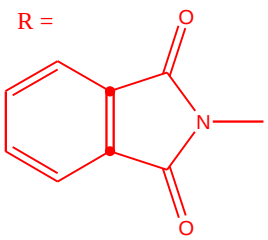
1) Lorsque l'on examine, dans le détail, la molécule de limonène (nom trivial), on s'aperçoit que cette molécule peut adopter les deux configurations illustrées ci-contre.
La molécule de gauche est présente dans les fruits des conifères et leur confère une odeur de type térébenthine.

La molécule de droite donne aux oranges leur parfum caractéristique.



2) La thalidomide est un puissant sédatif, obtenu par synthèse et commercialisé en 1960, sous la forme d'un mélange (50/50) de ses deux configurations représentées ci-dessous :





Ce sédatif, prescrit notamment à des femmes enceintes en Europe, a provoqué la naissance de centaines de bébés atteints de très graves anomalies. Des études subséquentes ont démontré que l'une des configurations conférait à la molécule des propriétés tératogènes pour certains animaux de laboratoire alors que l'autre était inoffensive de ce point de vue.
Il va de soi que ce médicament a aussitôt été retiré du marché mais, bien sur trop tard, pour les enfants qui ont dû vivre quelques années avec un sérieux handicap.

La prédiction des configurations des molécules relève globalement de ce que l'on appelle "la théorie de la répulsion des paires d'électrons de la couche de valence", en abrégé la théorie RPECV qui, en dépit de son appellation plutôt imposante, est facile à appliquer et, de surcroît, remarquablement fiable.

Selon la théorie RPECV, formulée par Gillepsie, les formes géométriques adoptées par les molécules et les ions moléculaires sont essentiellement dictées par les répulsions entre électrons localisés sur les doublets qu'ils soient liants ou non liants. Lesdits doublets, que l'on peut prédire d'une manière fiable grâce aux structures de Lewis, constituent donc une donnée essentielle du problème posé.

La théorie RPECV s'applique tout aussi bien aux molécules qui ne contiennent que des liaisons simples qu'à celles qui contiennent des liaisons multiples. Dans ce dernier cas, on comptabilise une liaison double et une liaison triple comme un ensemble unique d'électrons qui relient un atome à l'atome central.

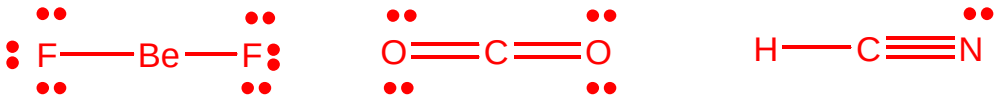
Lors des prédictions des configurations, il y a lieu de tenir compte des densités électroniques sur les différents doublets et donc de l'importance des répulsions entre les différentes paires électroniques.

L'importance des répulsions entre paires électroniques diminue selon les séquences suivantes : répulsions entre deux doublets non liants > répulsions entre doublet non liant et doublet liant > répulsions entre deux paires liantes > répulsions entre triples liaisons > répulsions entre doubles liaisons > répulsions entre liaisons simples.

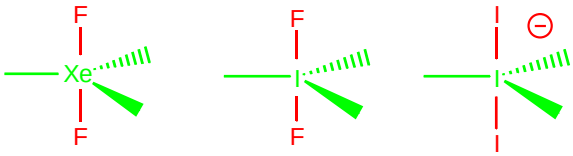
Les doublets non liants présents sur certains atomes dans une molécule exercent donc une influence considérable sur la configuration adoptée par la molécule. Cependant, la dénomination de la dite configuration tire uniquement son nom de la position des doublets liants.

1) Configuration linéaire

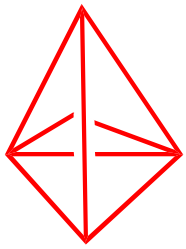
Deux cas de figure conduisent à ce genre de configuration. Le cas de figure le plus simple est celui des molécules triatomiques dans lesquelles l'atome central ne contient pas de doublets non liants. C'est le cas de: fluorure de béryllium, du dioxyde de carbone, du cyanure d'hydrogène mais aussi des ions cyanates NCO^-, …



Dans un tel arrangement, l'angle de 180° est celui qui permet d'éloigner au mieux les deux doublets liants et, le cas échéant, les doublets non liants localisés sur les atomes situés aux extrémités de la molécule. Les molécules triatomiques dans lesquelles l'atome central est porteur de trois doublets non liants conduisent aussi à une structure linéaire. C'est le cas de molécules ou d'ions moléculaires comme XeF_2, IF_2^-, I_3^-, …



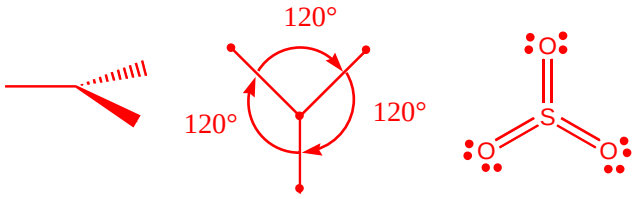
L'éloignement maximal des doublets électroniques implique l'adoption d'une forme bi-pyramidale à base triangulaire.



Les répulsions électroniques entre doublets non liants étant les plus fortes, ces derniers sont donc placés dans le plan de la base de la bi-pyramide, à 120° les uns des autres. Les trois atomes se retrouvent alors alignés parfaitement.

2) Configuration trigonale

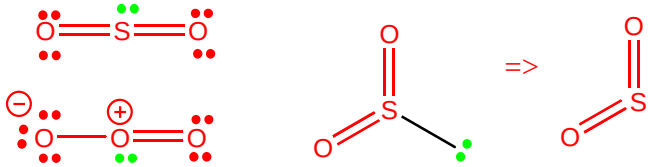
Encore appelée configuration triangulaire, ce type de configuration n'est observée que dans le cas de molécules tétra-atomiques dans lesquelles l'atome central n'est porteur d'aucun doublet non liant. Cette configuration est celle adoptée par des molécules ou des ions moléculaires comme : SO_3, BH_3, BF_3, NO_3^-, CO_3^{2-}, …



Ces molécules sont donc coplanaires, les trois atomes situés à l'extérieur formant avec l'atome central trois liaisons situées à 120° les unes des autres. Cet arrangement procure à la molécule une stabilité maximale dont l'origine est due à la minimisation des répulsions électroniques.

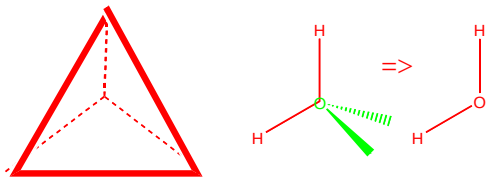
3) Configuration coudée

C'est une configuration observée dans deux circonstances. Un premier cas concerne les molécules triatomiques dans lesquelles l'atome central est porteur d'un doublet non liant. C'est la situation rencontrée pour SO_2, O_3 ou encore PbX_2 et SnX_2 où X représente n'importe quel halogène.



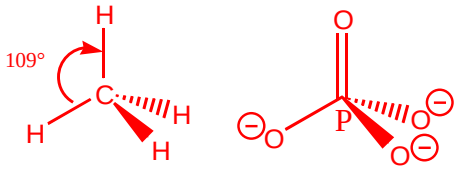
Lorsque l'on dispose les deux paires liantes et la paire non liante de l'atome central, on choisit naturellement de les disposer selon une configuration trigonale. L'élimination

ultérieure de la paire non liante de l'atome centrale aboutit à l'obtention d'une molécule coudée.
Le même genre de configuration est obtenu lorsque l'on traite les molécules triatomiques dans lesquelles l'atome central est porteur de deux doublets non liants comme dans H_2O, H_2S, OF_2 ou SF_2, …
Dans ce cas, il s'agit de disposer quatre orbitales, deux liantes et deux non liantes, de manière à réduire au maximum les répulsions électroniques. La configuration qui répond le mieux à ce problème est la configuration tétraédrique, une configuration dans laquelle l'atome central occupe le centre d'un tétraèdre et les atomes externes occupent les sommets de ce tétraèdre.



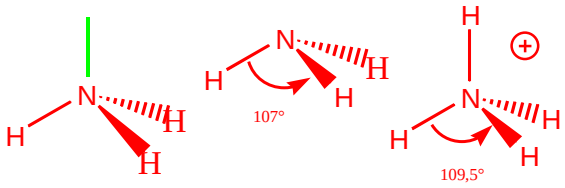
L'enlèvement des deux paires non liantes présentes sur l'atome d'oxygène de la molécule d'eau conduit donc aussi à conclure que la molécule d'eau opte pour une structure coudée.

4) Configuration tétraédrique
C'est le cas des molécules et des ions moléculaires qui contiennent cinq atomes et dans lesquelles l'atome central n'est porteur d'aucun doublet non liant. CH_4, SiH_4, XeO_4, NH_4^+, ClO_4^-, SO_4^{2-} et PO_4^{3-} adoptent tous et toutes une structure tétraédrique.



Dans une configuration tétraédrique, toutes les liaisons menant à l'atome central forment des angles égaux à 109 °28 min.

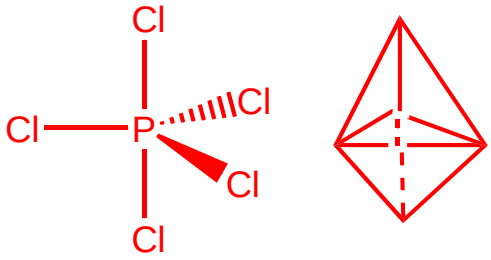
5) Configuration pyramidale à base triangulaire
C'est la configuration adoptée par les molécules et ions moléculaires tétra-atomiques dans lesquels l'atome central est porteur d'un doublet non liant. C'est donc le cas de NH_3, PF_3, XeO_3 et des ions chlorate (ClO_3^-) et hydronium (H_3O^+) encore appelé ion oxonium en chimie inorganique.



Les trois orbitales liantes dans NH_3 et l'orbitale non liante sur l'atome d'azote adoptent une configuration tétraédrique. Ce tétraèdre est légèrement déformé car l'orbitale non liante exerce plus de répulsions sur les orbitales liantes que les orbitales liantes entre elles. L'enlèvement de l'orbitale non liante aboutit à une structure pyramidale à base triangulaire où les angles entre les différentes liaisons sont de 107°. L'ion ammonium adopte lui une structure tétraédrique avec des angles qui, quant à eux, ne sont pas déformés.

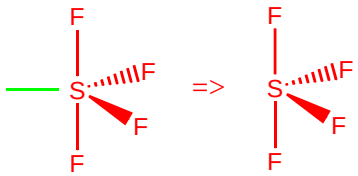
6) Configuration bi-pyramidale à base triangulaire

Cette configuration est adoptée par les molécules contenant six atomes et dans lesquelles l'atome central n'est porteur d'aucun doublet non liant. C'est par exemple le cas de PCl_5 ou de SOF_4.



7) Configuration en forme de bascule

C'est une configuration observée pour des molécules comme SF_4 ou XeO_2F_2 et des ions moléculaires comme IF_4^+ ou $IO_2F_2^-$. Tous et toutes contiennent cinq atomes et un doublet non liant présent sur l'atome central. Au total donc cinq doublets sont disposés en configuration bi-pyramidale à base triangulaire, la paire non liante pointant vers un des sommets équatoriaux de la bi-pyramide.



9) Configuration en forme de T

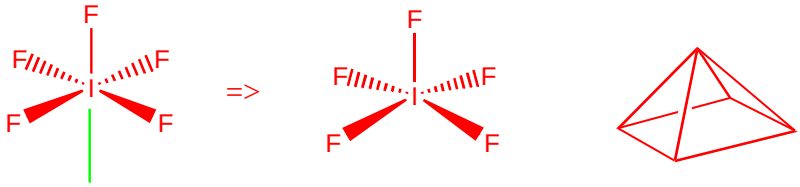
Cette configuration est adoptée par les molécules contenant quatre atomes et dans lesquelles l'atome central est porteur de deux doublets non liants. C'est le cas par exemple de ClF_3 et de BrF_3.

10) Configuration octaedrique

Cette configuration est observée dans les molécules comme SF_6 ou IOF_5 qui donc contiennent sept atomes et dans lesquelles l'atome central n'est porteur d'aucun doublet non liant. Dans cette configuration, l'atome central occupe le centre d'un octaèdre (huit faces).

11) Configuration pyramidale à base carrée

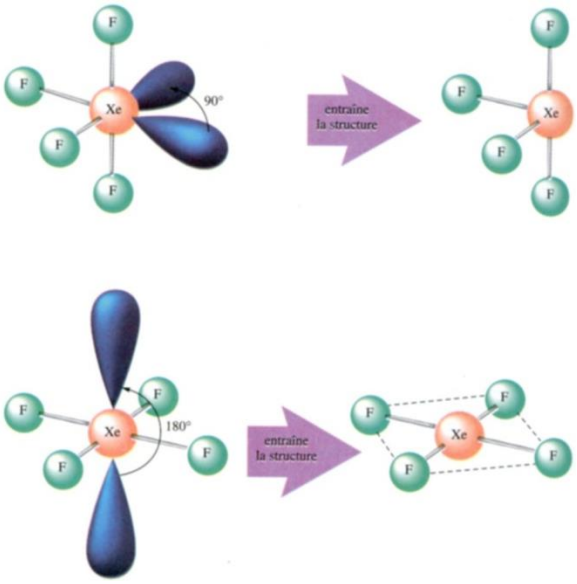
Cette configuration est celle adoptée par les molécules contenant six atomes et dans lesquelles l'atome central est porteur d'un doublet non liant orienté vers l'un des deux sommets axiaux de la bi-pyramide à base carrée pour réduire au maximum les répulsions électroniques. $XeOF_4$ et IF_5 tombent dans cette catégorie.



12) Configuration quadrangulaire plane

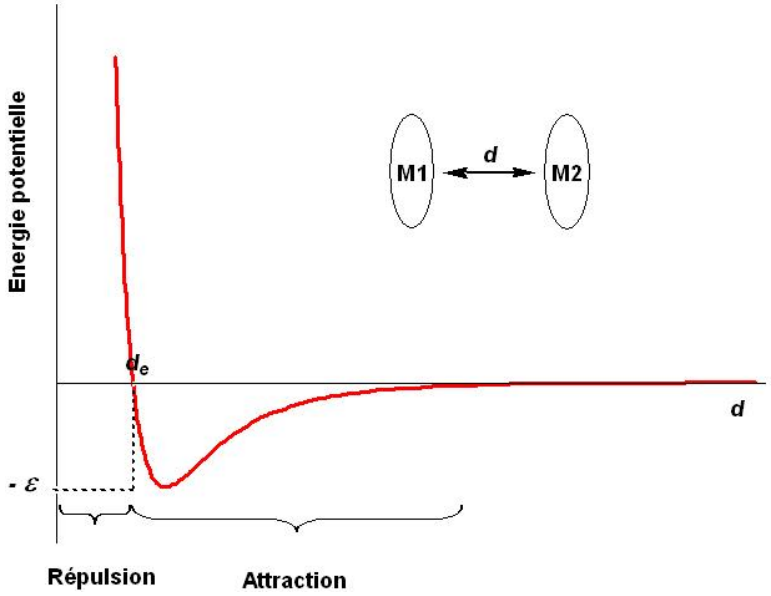
Cette dernière configuration est observée dans le cas de molécules contenant cinq atomes et dans lesquelles l'atome central est porteur de deux doublets non liants. L'ensemble est disposé sous la forme d'une bi-pyramide à base carrée. Les deux doublets sont orientés vers les deux sommets axiaux de la bi-pyramide pour réduire les répulsions électroniques. XeF_4 et ICl_4^-, par exemple, adoptent ce genre de configuration.

En résumé, pour prédire la structure 3-D d'une molécule ou d'un ion moléculaire, il convient :
1) d'écrire le diagramme de Lewis relatif à la molécule ou à l'ion moléculaire en question,
2) d'établir le nombre total de paires d'électrons situés autour de l'atome central,
3) de disposer les doublets liants et les doublets non liants autour de l'atome central de façon à ce que les répulsions électroniques soient minimales,
4) de déterminer la position des atomes situés aux extrémités en fonction de la position des paires liantes autour de l'atome central et
5) de nommer la structure moléculaire en se rappelant qu'elle tire uniquement son nom de la position des atomes indépendamment de la position des doublets non liants



V.7. Forces intermoléculaires et orbitales moléculaires

V.7.1 Forces intermoléculaires
Les forces intermoléculaires (ou forces de van der Waals) correspondent à des interactions entre molécules à courtes distances (0.3-0.8 nm) qui ne modifient pas la nature des molécules, mais qui produisent, en moyenne, une force totale d'attraction intermoléculaire responsable de la cohésion de la matière dans les milieux condensés. A très courte distance (< 0.3 nm), ces interactions deviennent répulsives et elles empêchent les molécules de se rassembler pour atteindre des densités atteignant celles des noyaux. Il existe donc une distance optimale qui correspond au maximum d'attraction entre deux molécules M1 et M2.



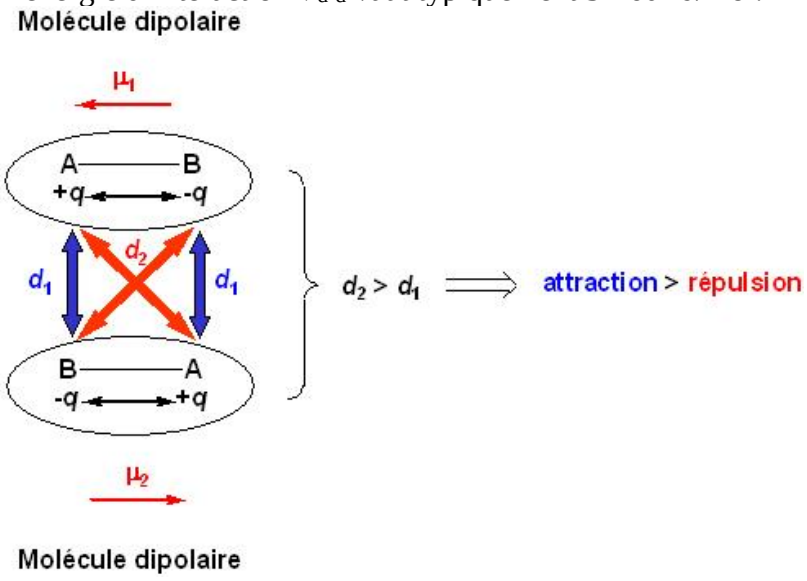
L'origine de ces interactions est électrique et nous allons les présenter par ordre d'énergie décroissante

V.7.1.1. Dipôle – dipôle

Deux molécules polaires possédant des moments de dipôles non-nuls μ_1 et μ_2 peuvent trouver des orientations favorables pour maximiser l'attraction entre elles. L'énergie d'interaction n'est efficace qu'à courte distance ($1/d^3$) et vaut:

$$V_{d\text{-}d} = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{d^3}$$

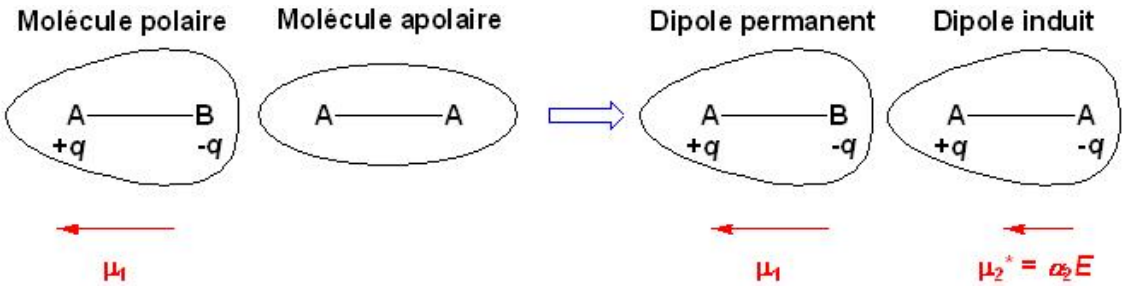
(unité: J, il faut multiplier par $10^{-3} \cdot N_A$ pour obtenir des kJ/mol).
L'énergie d'interaction $V_{d\text{-}d}$ vaut typiquement 5-160 kJ/mol.



Exemple numérique: deux molécules de HCl séparées par 200 pm dans l'air.

V.7.1.2. Dipôle – dipôle induit

Une molécule polaire (moment dipolaire □$_1$) crée un champ électrique autour d'elle qui peut produire un dipôle induit □$_2$* dans une molécule polarisable voisine.



Ce dipôle induit interagit avec le dipôle permanent de la première molécule et les deux molécules s'attirent. L'énergie d'interaction moyenne $V_{d\text{-}di}$ a la même forme que celle provenant de l'interaction de deux dipôles permanents et dépend de $1/d^6$ où α'_2 est le volume de polarisabilité (unité: m^3).

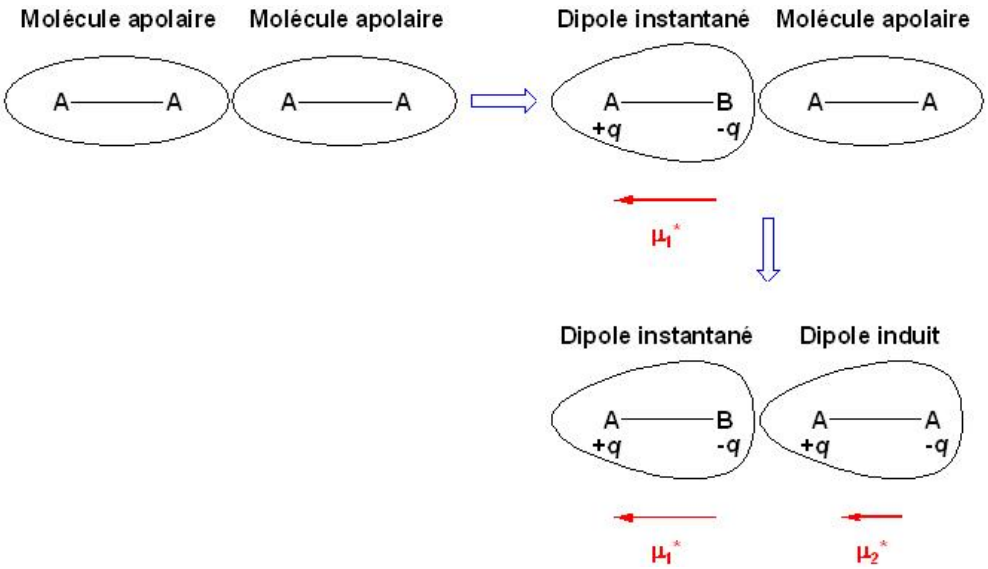
$$V_{d\text{-}di} = -\frac{4(\mu_1)^2\alpha_2}{(4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0)^2}\cdot\frac{1}{d^6} = \frac{4(\mu_1)^2\alpha'_2}{4\pi\varepsilon_r^2\varepsilon_0}$$

Cette interaction est faible ($V_{d\text{-}di}$ vaut typiquement 1-10 kJ/mol) et elle n'opère qu'à très courte distance.

Exemple numérique: une molécule de HCl située à 300 pm d'une molécule de benzène (C_6H_6) dans le vide

V.7.1.3. Dipôle induit – dipôle induit

Dans une molécule non-polaire, la circulation des électrons peut créer un moment de dipôle instantané μ_1* qui peut polariser les molécules adjacentes et produire un moment de dipôle induit μ_2*.



Ces deux dipôles transitoires interagissent et les deux molécules s'attirent. L'énergie d'interaction moyenne V a une forme similaire à celle associée à l'interaction de deux dipôles permanents et dépend également de $1/d^6$.

$$V_{\text{di-di}} = -\frac{2\alpha_1\alpha_2 I_1 I_2}{3(4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0)^2(I_1+I_2)}\cdot\frac{1}{d^6} = -\frac{2\alpha'_1\alpha'_2 I_1 I_2}{3\varepsilon_r^2(I_1+I_2)}\cdot\frac{1}{d^6}$$

(unité: kJ/mol si I_1 et I_2 sont exprimées en kJ/mol).
L'énergie d'interaction $V_{\text{di-di}}$ vaut typiquement 2-50 kJ/mol. α_1' et α_2' sont les volumes de polarisabilité (unité: m^3) et I_1 et I_2 sont les énergies d'ionisation des deux molécules (unité: kJ/mol).

Exemple numérique: deux molécules de benzène situées à 350 pm dans le vide

V.7.2. La liaison hydrogène

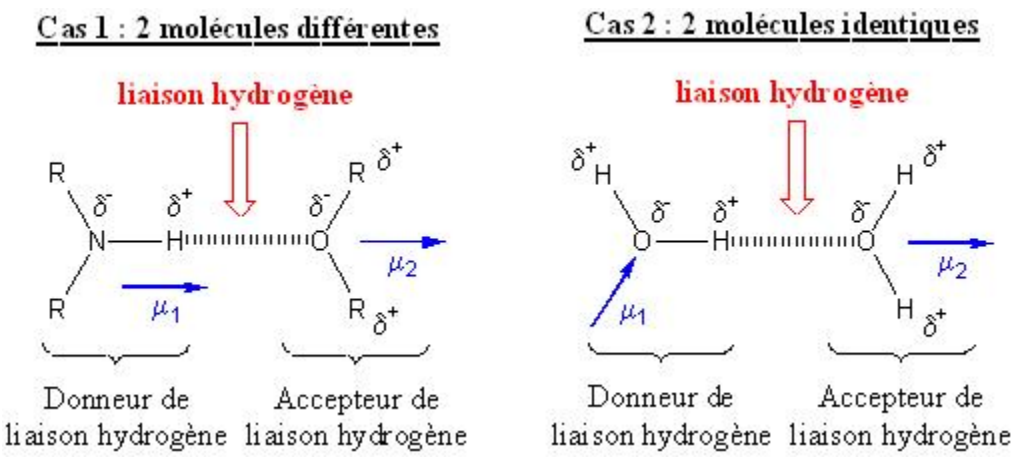
Considérons la variation du point d'ébullition des hydrures suivants classés par masse moléculaire croissante.

Composé	*H_2O*	*H_2S*	*H_2Se*	*H_2Te*
Nombre d'électrons	**8**	**16**	**34**	**52**
Point d'ébullition	**373**	**212**	**232**	**271**
□□	**1.4**	**0.4**	**0.3**	**0**

Même si l'on attend des interactions intermoléculaires dipôle-dipôle maximales pour H_2O (□□ est maximum), la température d'ébullition exceptionnellement élevée de l'eau implique l'existence d'une interaction intermoléculaire particulière: la liaison hydrogène. Cette interaction provient du partage d'un atome d'hydrogène entre deux atomes très électronégatifs (O, N, F).

Pour pouvoir former une liaison hydrogène, il faut:

1) un atome électronégatif lié à l'atome d'hydrogène par une liaison covalente polarisée de type σ pour former le groupe X-H (X = O, N, F) qui est appelé: groupe donneur de liaison hydrogène.
2) un second atome électronégatif qui doit posséder une fraction de charge négative et une paire d'électron libre, il est appelé accepteur de liaison hydrogène.



L'origine de la liaison hydrogène est essentiellement électrostatique et de type dipôle-dipôle. L'hydrogène lié à un atome électronégatif porte une fraction de charge positive très localisée qui interagit fortement avec le dipôle produit par l'autre atome électronégatif fonctionnant comme accepteur.

Remarques:
a) En général, un accepteur de liaison hydrogène possède une paire libre ce qui produit une faible contribution covalente qui contribue à stabiliser la liaison hydrogène.
b) une liaison hydrogène correspond à une énergie de liaison de 2-60 (kJ/mol).
c) l'énergie de la liaison hydrogène est maximum lorsque les trois atomes impliqués X-H…Y sont colinéaires

V.7.3. L'orbital sigma et liaisons pi - Hybridation des orbitales

V.7.3.1. Liaison sigma et pi (π)

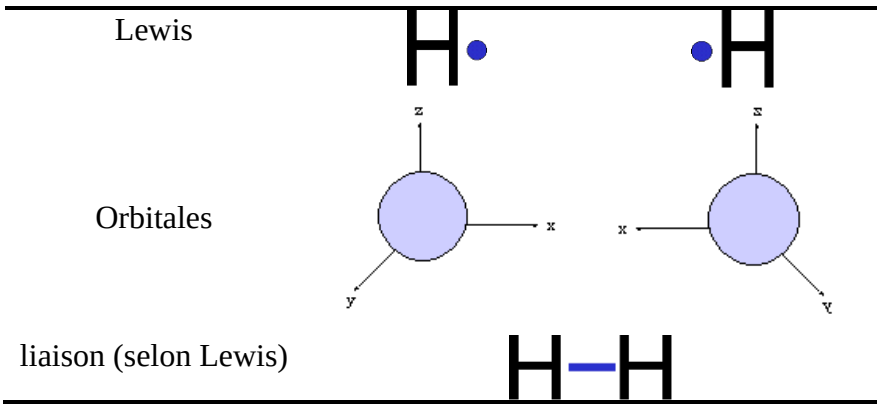
Il existe des liaisons simples, appelées liaison sigma (σ), et des liaisons multiples, notamment dans le cas du carbone: ces liaisons supplémentaires à la liaison sigma, sont appelées pi (π).

Les liaisons sigma sont des liaisons plus fortes que les liaisons pi. Nous verrons à la fin de ce chapitre quel en est la cause.

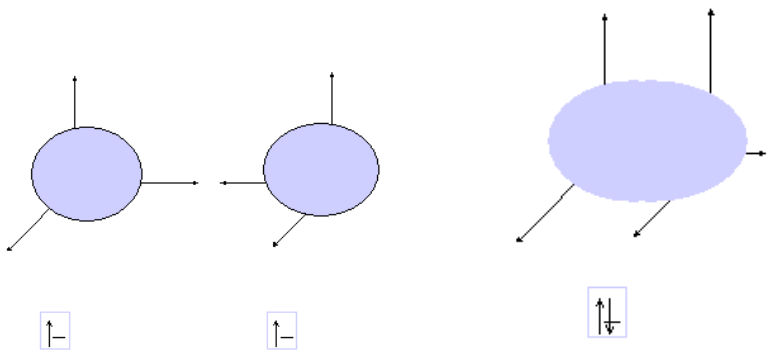
Le cas de la molécule d'hydrogène (H_2) :

La configuration de l'atome d'hydrogène est la plus simple: $1s^1$. L'orbitale d'un atome d'hydrogène est sphérique (s).

Prenons deux atomes d'hydrogène:



Sachant que les orbitales sont des fonctions d'ondes, on peut se demander quel va être le nouveau volume qui se crée lors de la liaison, en assemblant ces deux volumes? Autrement dit, à quoi ressemblera l'orbitale moléculaire de H_2?

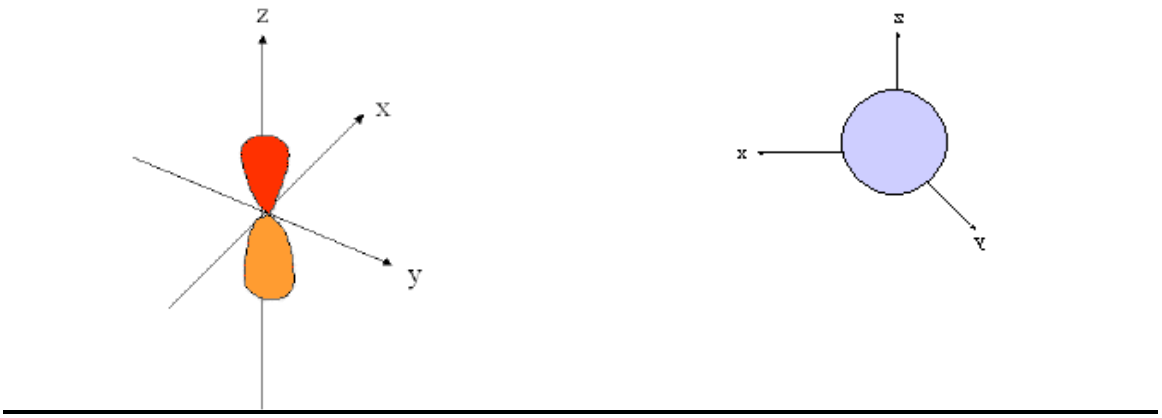


La molécule d'hydrogène a un nuage électronique composé de l'addition des deux volumes.

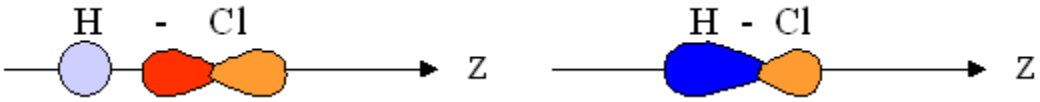
Regardons maintenant cette molécule sous un autre angle. La liaison a nécessité une certaine énergie pour s'établir. De même, cette liaison renferme une certaine quantité d'énergie (que nous définirons ici comme pouvant être négative ou positive).

liaison sigma p + s: la molécule d'HCl

Orbitale de liaison du Chlore	Orbitale de liaison de l'hydrogène

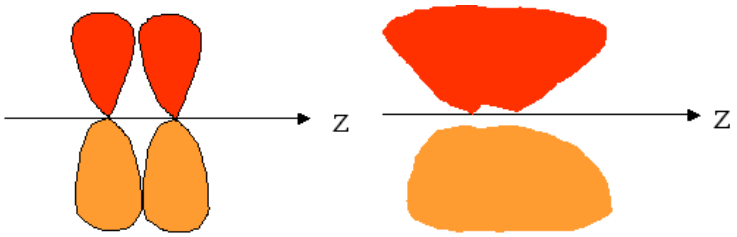


Définissons, par convention, l'axe sur lequel se fait la liaison comme étant l'axe **Z**:



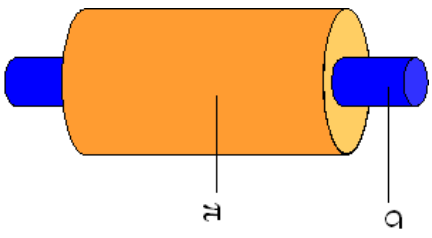
Il s'agit bien ici de liaison sigma, celle-ci se fait par **recouvrement sur l'axe z**.

Passons maintenant aux liaisons π, c'est à dire lorsqu'il y a plus qu'une liaison entre deux atomes. Les liaisons π sont des liaisons moins fortes que les liaisons σ. Cela s'explique par le fait que le recouvrement des orbitales n'est pas tout à fait complet. Il s'agit pour les orbitales de liaisons π d'un recouvrement latéral, moins complet et moins efficace qu'un recouvrement sur l'axe z.



Les liaisons π sont donc moins fortes, voici un tableau de ces valeurs et une représentation schématique des liaisons sigma et pi:

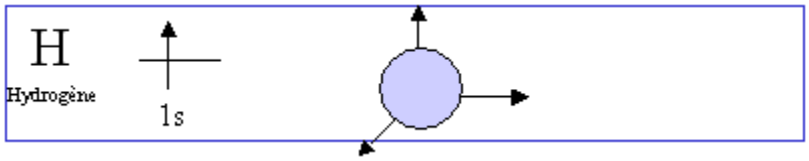
Energie des liaisons carbone-carbone	
C-C (σ)	348 kj.mol^{-1}
C=C (σ + π)	612 kj.mol^{-1}
=> énergie liaison **π** = 264 kj.mol^{-1}	



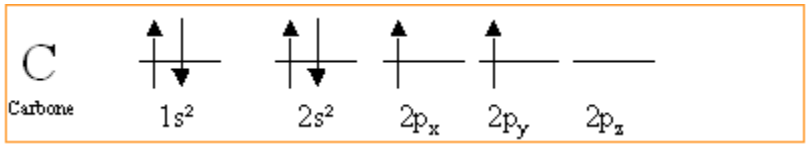
V.7.3.2. Hybridation des orbitales

Le cas de la molécule de méthane (CH_4) est intéressant, il s'agit d'un atome de carbone lié à 4 atomes d'hydrogène. Regardons cette molécule au niveau des orbitales et de ses liaisons.

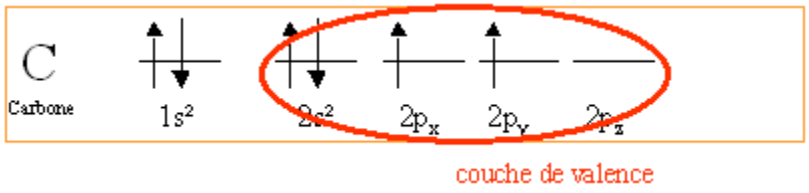
Les atomes d'hydrogène possèdent 1 électron placé sur l'orbitale s (sphérique).



Regardons maintenant la configuration électronique du carbone:



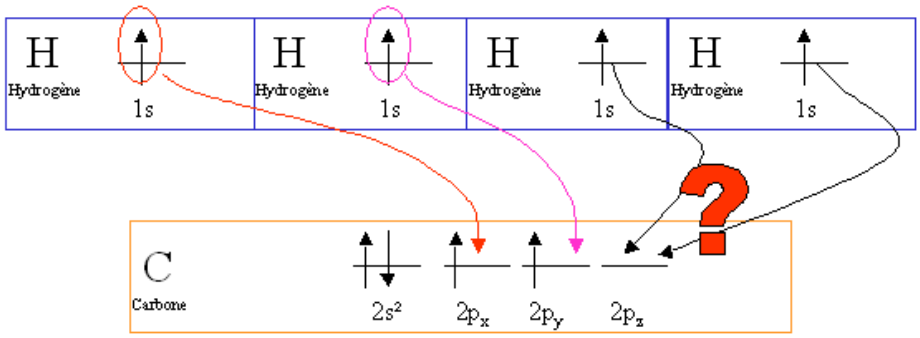
Pour rappel, ce sont les électrons les plus externes (ceux de la couche de valence) qui sont concernés par la chimie. Par conséquent, pour le carbone il s'agit des 4 électrons situés dans la couche 2.



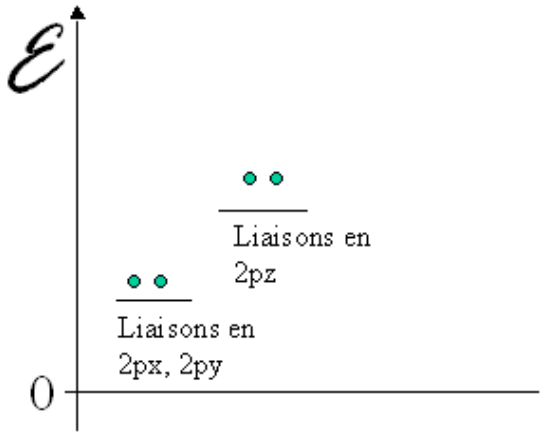
Nous voyons qu'à priori, il reste suffisamment d'orbitales vacantes (ou non complètes) pour accueillir les électrons provenant des atomes d'hydrogène et devant faire des liaisons carbone-hydrogène.

Cet accouplement d'électrons se ferait alors comme ceci pour les 2 premières liaisons C-H:

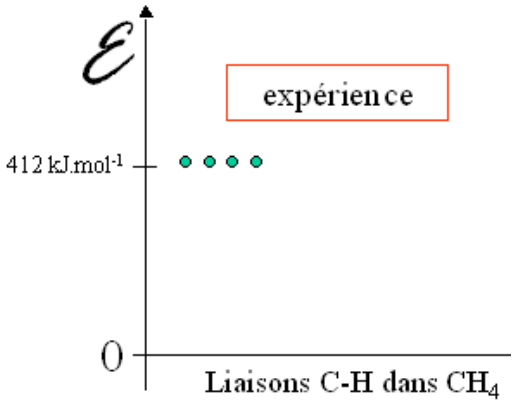
CH_4 - création des liaisons carbone-hydrogène



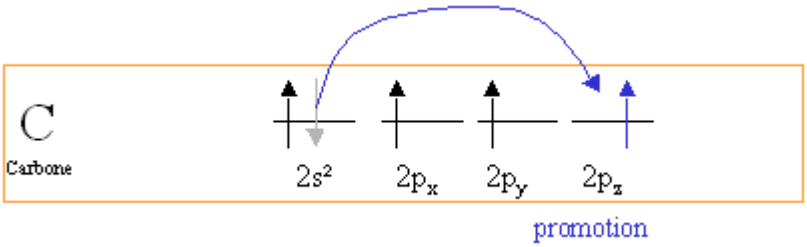
Pour les deux suivantes, nous voyons qu'il reste encore une orbitale p complètement vide ($2p_z$). "Nous pourrions y placer les deux électrons des deux hydrogènes restants pour former nos quatre liaisons". Mais nous voyons que nous ne réalisons pas le même assemblage que pour les deux premières liaisons. Les deux liaisons en p_x et p_y auront chacune la même énergie. Mais les liaisons en p_z seraient différentes et donc auraient une énergie différente.



Or, l'expérience montre que dans la molécule de méthane CH_4, les quatre atomes d'hydrogène sont liés avec les mêmes énergies. Il s'agit de 4 liaisons strictement identiques. En effet, l'énergie d'une liaison Carbone-Hydrogène est de 412 $kJ.mol^{-1}$.

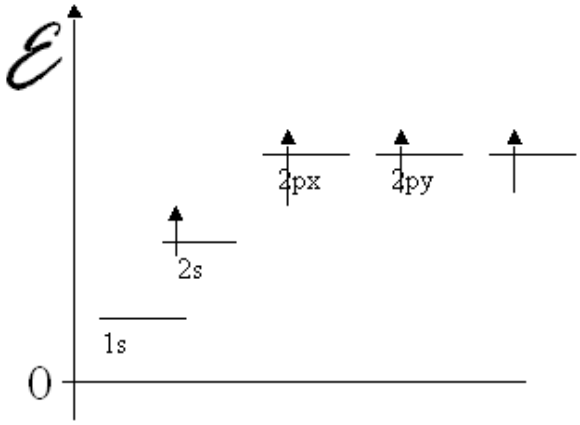


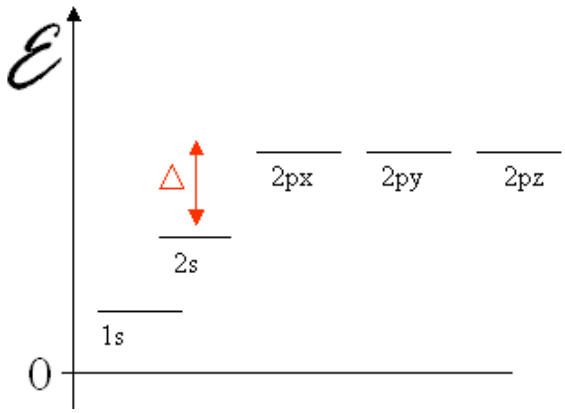
La solution est donc un réarrangement des orbitales du carbone afin de pouvoir accueillir de façon identique les atomes d'hydrogène. Il y a une recombinaison des orbitales vides et pleines de la couche de valence du carbone, cette recombinaison se nomme **hybridation**.



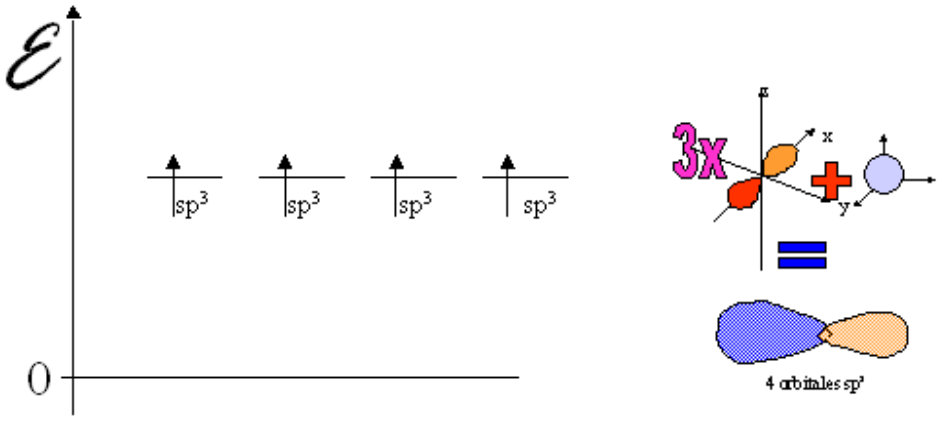
Il y a d'abord la promotion d'un ou plusieurs électrons des orbitales pleine vers une orbitales vide en suivant la règle de HUND.

Ce qui donne sur un graphe montrant les énergies des orbitales ceci:

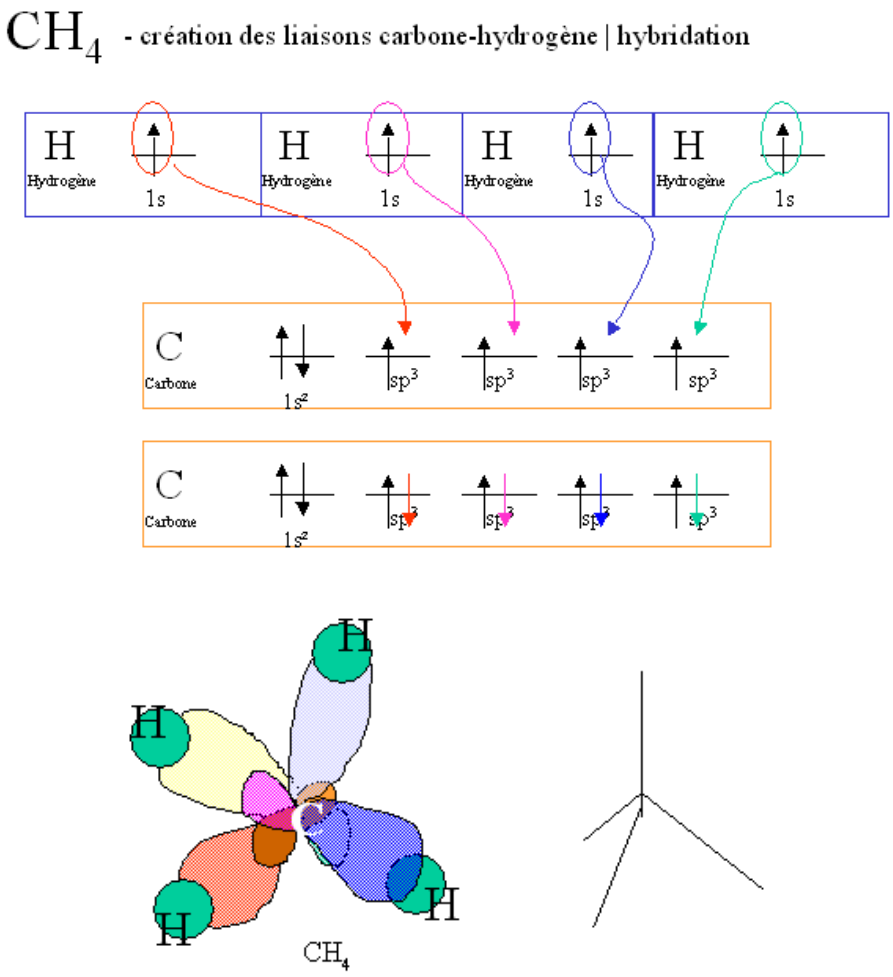




L'on peut observer que désormais, chacune des orbitales est pourvue d'un électron et peut donc accueillir un électron venant de l'hydrogène. Toutefois, nous voyons que ces orbitales ne sont pas au même niveau d'énergie. Toutes les orbitales vont alors se mélanger afin de créer quatre orbitales identiques de même niveau d'énergie et de même volume !



La création de ces nouvelles orbitales hybrides se fait selon le principe de l'addition d'ondes. Souvenons-nous que chaque orbitale peut être caractérisée par une onde. Ainsi lorsque l'on doit additionner 3 orbitales **p** et 1 orbitale **s**, on obtient 4 orbitales sp^3. Il s'agit d'orbitales de même niveau d'énergie et correspondant à l'addition mathématique précitée. Nous sommes donc arrivés à créer quatre liaisons C-H identiques:



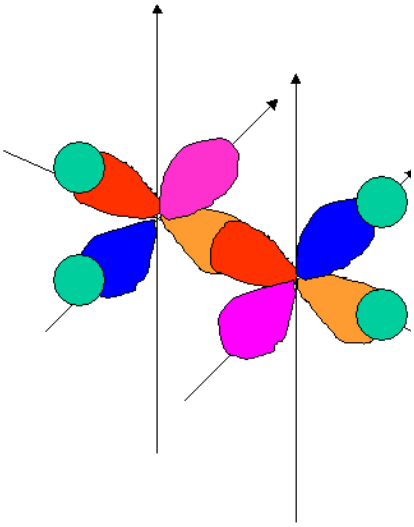
Après avoir étudié au travers du méthane le mécanisme d'hybridation. Nous allons maintenant voir les autres types d'hybridation possibles. En effet, l'on peut combiner des orbitales s, p, d, f, ... selon le nombre d'électrons engagés dans les liaisons et selon les types de liaisons. Notez également que l'hybridation joue un rôle important dans la détermination de la forme et de la géométrie d'une molécule.

V.6.7.3.3. Différents types d'hybridation possibles

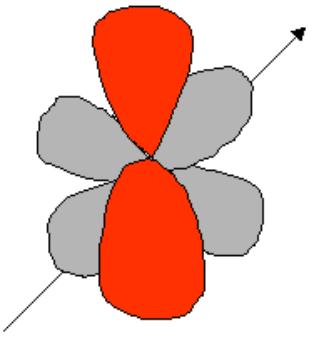
type d'orbitales additionnées	résultat	géométrie	idée de la forme de l'orbitale hybride
1s + 1 p	2 orbitales sp	linéaire	-
1s + 2 p	3 orbitales sp^2	triangle plan	-
1 s + 3 p	4 orbitales sp^3	tétraèdre	-
1s + 3p + 1d	5 orbitales dsp^3	pyramide à base triangulaire	-

Liaisons pi (π) :

Exemple: cas de l'éthylène ($CH_2=CH_2$).



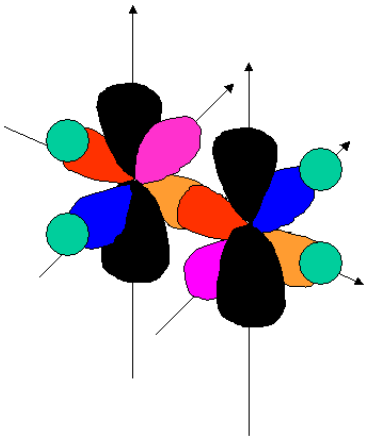
Chaque carbone est lié à deux hydrogènes et deux fois à l'autre carbone. Il y a trois liaisons sigma (σ) et une pi (π) dans cette molécule



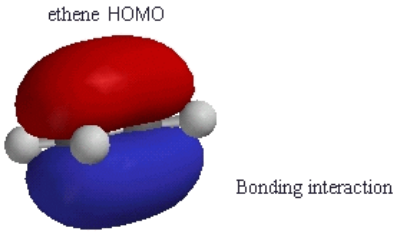
=> L'hybridation de chaque atome de carbone sera **sp²** : 1s + 2p = 3 orbitales sp^2, il reste donc sur chaque atome de carbone une orbitale p contenant 1 électron "libre". Voir ci-contre.

Toutefois, chaque atome de carbone possède encore une orbitale p non modifiée.

Nous arrivons donc au schéma complet ci-dessous :



Nous distinguons bien en noir les deux orbitales non hybridées restantes (les orbitales p). Ces deux orbitales vont fusionner afin de créer un nouveau volume dans lequel les deux électrons qu'elles contiennent vont évoluer. C'est ce nouveau volume engendré qui est l'orbitale de liaison pi. Comme précisé auparavant, ce nouveau volume n'est pas fait d'une fusion parfaite des deux volumes mais d'une mise en commun partiel (chevauchement latéral) des deux orbitales pi. Finalement, l'éthène se schématisera comme ceci :



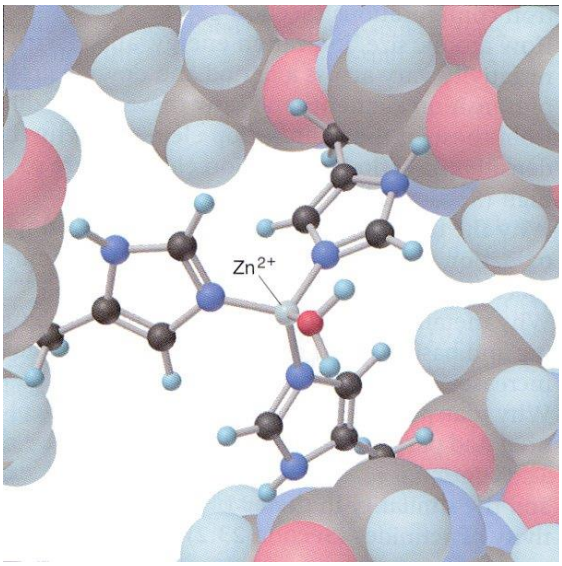
V. 8. LES COMPLEXES DES ELEMENTS DU BLOC d.

Tous les éléments du groupe *d* sont des métaux qualifiés de transition car leur réactivité est intermédiaire entre la grande réactivité des métaux du groupe *s*, situés à leur gauche dans le tableau périodique, et la faible réactivité dont fait preuve les métaux du bloc *p*, situés à leur droite dans la tableau périodique.

21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	
	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt			

Beaucoup de ces métaux de transition font partie intégrante de nombreuses structures biologiques. L'hémoglobine et la vitamine B_{12} par exemple contiennent des complexes de fer pour l'une et de cobalt pour l'autre. Les ions zinc se retrouvent, sous la forme de complexes aussi, dans de nombreuses structures protéiques où soit ils jouent un rôle important dans l'activité biologique soit ils contribuent à maintenir la structure 3-D de la dite protéine. La photo ci-dessous illustre la structure du complexe tétraédrique formé entre un ion Zn^{2+} et l'anhydrase carbonique.

On retrouvera avec le fer et le zinc d'autres métaux de transition en chimie organique où

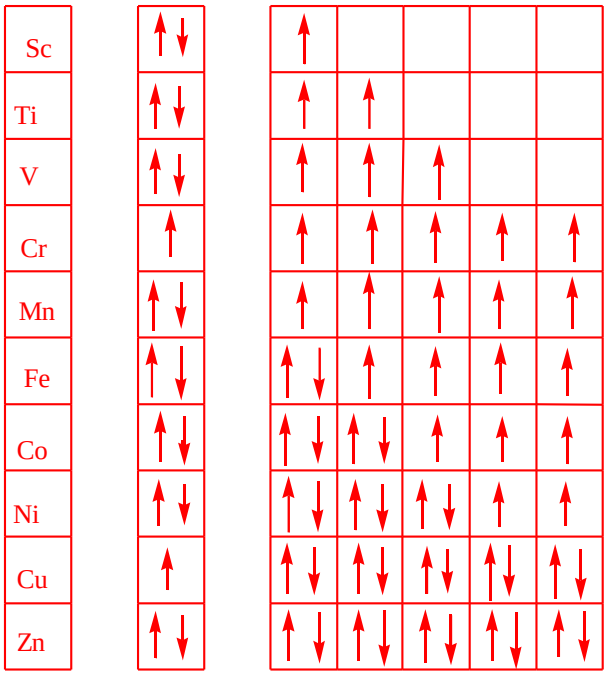


à leur intervention.
une forme combinée : l'osmium par
us forme d'ions Hg^{2+} soit sous forme libre :

ant que catalyseurs et incontournables en
une réaction d'hydrogénation sans platine

métaux de transition de la quatrième

3d



On se rappellera que l'ordre de remplissage du chrome et du cuivre constituait effectivement deux exceptions à la règle.

Une des propriétés caractéristiques des éléments du bloc *d* est qu'un grand nombre d'entre eux forment des composés où ils sont dans des états d'oxydation divers.

Etats d'oxydation des métaux de transition de la quatrième période :

Sc	***Ti***	***V***	***Cr***	***Mn***	***Fe***	***Co***	***Ni***	***Cu***	***Zn***	
+1			d^3	d^5	d^5		d^7	d^8	d^{10}	
+2		d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
+3	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	
+4		d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6		
+5			d^0	d^1	d^2		d^4			
+6				d^0	d^1	d^2				
+7					d^0					

La propriété la plus remarquable des métaux du bloc d est leur aptitude à agir en acides de Lewis, c'est-à-dire leur aptitude à se comporter en accepteurs de doublets électroniques. Cette faculté est responsable de ce que les ions dérivés des métaux de

transition sont en mesure de former de nombreux complexes avec des bases de Lewis (donneurs de doublets électroniques). Ces complexes sont souvent vivement colorés et paramagnétiques.
Certains éléments du groupe principal (blocs s et p) sont aptes aussi à se comporter en acides de Lewis voire aptes à former des complexes avec des bases de Lewis.
On se rappellera que l'atome de bore dans une molécule comme BF_3 n'y réalise qu'un sextet. BF_3 se comportera donc en acide de Lewis de telle sorte que l'atome de bore réalise son octet.
Tout comme BF_3, les halogénures d'aluminium sont des acides de Lewis utilisés comme tels pour catalyser certaines réactions en Chimie Organique. En tant qu'élément de la troisième période, l'aluminium est capable d'étendre son octet (en mettant en œuvre ses orbitales 3d vides mais pas très éloignées des orbitales 3p).

Quelques rares complexes impliquant des métaux issus du groupe principal sont connus, comme par exemple :

Equilibre de complexation.	Constante de complexation.
$Al^{3+} + 6F^- \leftrightarrow [AlF_6]^{3-}$	$2,5*10^4$
$Al^{3+} + 4F^- \leftrightarrow [AlF_4]^-$	$2,0*10^8$
$Be^{2+} + 4F^- \leftrightarrow [BeF_4]^{2-}$	$1,3*10^{13}$
$Sn^{4+} + 6F^- \leftrightarrow [SnF_6]^{2-}$	$1,0*10^{25}$
$Pb^{2+} + 4Cl^- \leftrightarrow [PbCl_4]^{2-}$	$2,5*10^{15}$
$Pb^{2+} + 4I^- \leftrightarrow [PbI_4]^{2-}$	$3,0*10^4$
$Mg^{2+} + 2(NTA)^{3-} \leftrightarrow [Mg(NTA)_2]^{4-}$	$1,6*10^{10}$
$Ca^{2+} + 2(NTA)^{3-} \leftrightarrow [Ca(NTA)_2]^{4-}$	$3,2*10^{11}$

Les réactions de complexation restent cependant surtout l'apanage des éléments du bloc *d*.

Les réactions de complexation sont écrites comme si les complexes étaient simplement préparés en mélangeant des solutions aqueuses d'un ion d'un métal *d* et d'une base de Lewis appropriée comme dans la réaction :
$Fe^{2+}(aq) + 6CN^-(aq) \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$

Il faut cependant garder à l'esprit que les complexes se forment en réalité par des réactions de substitutions dans lesquelles une base de Lewis en chasse une autre (souvent de l'eau) et prend sa place.
L'écriture tout à fait correcte consisterait donc à formuler :

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 6CN^-(aq) \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq) + 6H_2O(l)$
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightarrow [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$

Un peu de vocabulaire !!!

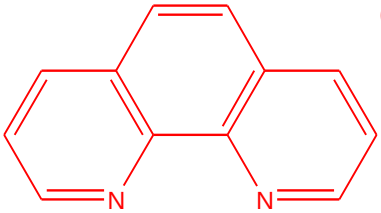
Dans un complexe, les bases de Lewis portées par l'ion métallique central sont appelées *ligands* (d'après un mot latin signifiant lié). On dit que *les ligands se coordonnent au métal* lorsqu'ils forment le complexe encore appelé *composé de coordination*. Les ligands directement attachés à l'ion central d'un complexe constituent la *sphère de coordination de l'ion central*. Les ligands qui ne peuvent occuper qu'un site seulement dans la sphère de coordination sont appelés *ligands monodentates*.

Liste des principaux ligands monodentatés et polydentatés :

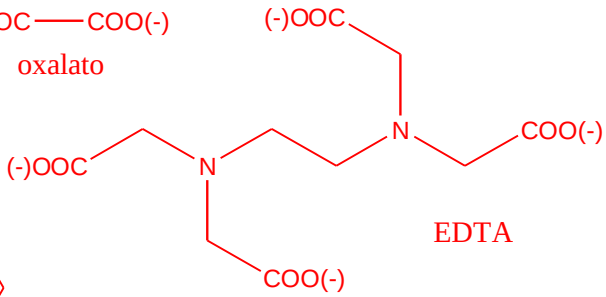
Formule.	Nom.	Formule.	Nom.
F^-	fluoro	NO_2^-	nitro
Cl^-	chloro	CO_3^{2-}	carbonato
Br^-	bromo	SO_4^{2-}	sulfato
I^-	iodo	H_2O	aqua
OH^-	hydroxo	NH_3	ammine
O^{2-}	oxo	NO	nitrosyl
CN^-	cyano	CO	carbonyl
NCS^-	isothiocyanato	SCN^-	thiocyanato

en

oxalato

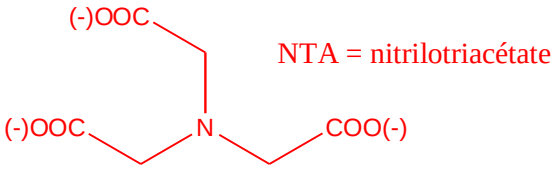


phen = 1,10-phénanthroline

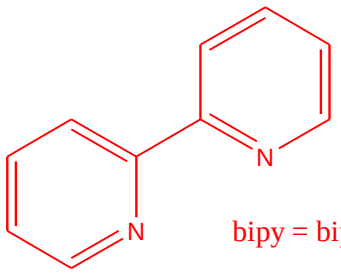


EDTA

éthylènediaminetétraacéto



NTA = nitrilotriacétate



bipy = bipyridyl

Constantes de complexation ($K_{compl.}$) (à 25°C) des ions dérivés des métaux de transition :

Complexes.	$K_{compl.}$	Complexes.	$K_{compl.}$
$[CuCl_2]^-$	$3,0*10^5$	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$1,6*10^7$
$[AgCl_2]^-$	$1,8*10^5$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$7,8*10^8$
$[ZnCl_4]^{2-}$	1,6	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$1,1*10^{13}$
$[HgCl_4]^{2-}$	$5,0*10^{15}$	$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	$1,8*10^{19}$
$[CuBr_2]^-$	$8,0*10^5$	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$5,0*10^4$
$[AgBr_2]^-$	$1,7*10^7$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$4,6*10^{33}$
$[HgBr_4]^{2-}$	$1,0*10^{21}$	$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$2,6*10^5$
$[CuI_2]^-$	$8,0*10^8$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$2,0*10^8$
$[AgI_2]^-$	$1,0*10^{11}$	$[Ag(CH_3NH_2)]^+$	$7,8*10^6$
$[HgI_4]^{2-}$	$1,9*10^{30}$	$[Zn(EDTA)_2]^{2-}$	$3,8*10^{16}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,0*10^{24}$	$[Cu(SCN)_2]$	$5,6*10^3$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1,0*10^{31}$	$[Fe(SCN)_3]$	$2,0*10^6$
$[Ag(CN)_2]^-$	$5,3*10^{18}$	$[Cd(SCN)_4]^{2-}$	$1,0*10^3$
$[Cu(CN)_2]^-$	$1,0*10^{16}$	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	$5,0*10^{21}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$7,7*10^{16}$	$[Cu(OH)_4]^{2-}$	$1,3*10^{16}$
$[Au(CN)_2]^-$	$2,0*10^{38}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$2,0*10^{20}$
$[Mn(en)_3]^{2+}$	$6,5*10^5$	$[Mn(bipy)_3]^{2+}$	$1,0*10^6$
$[Fe(en)_3]^{2+}$	$5,2*10^9$	$[Fe(bipy)_3]^{2+}$	$1,6*10^{17}$
$[Co(en)_3]^{2+}$	$1,3*10^{14}$	$[Ni(bipy)_3]^{2+}$	$3,0*10^{20}$
$[Co(en)_3]^{3+}$	$4,8*10^{48}$	$[Co(bipy)_3]^{2+}$	$8,0*10^{15}$
$[Ni(en)_3]^{2+}$	$4,1*10^{17}$	$[Mn(phen)_3]^{2+}$	$2,0*10^{10}$
$[Cu(en)_2]^{2+}$	$3,5*10^{19}$	$[Fe(phen)_3]^{2+}$	$1,0*10^{21}$
$[Co(C_2O_4)_3]^{4-}$	$4,5*10^6$	$[Co(phen)_3]^{2+}$	$6,0*10^{19}$
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	$3,3*10^{20}$	$[Ni(phen)_3]^{2+}$	$2,0*10^{24}$

Nomenclature des complexes des métaux de transition :

1) Dans un complexe de métal de transition, les ligands sont nommés avant même l'atome ou l'ion métallique.
2) Les ligands neutres sont nommés comme la molécule : *en* : éthylènediamine, *phen* : phénanthroline, *bipy* : bipyridine, …, à l'exception de : H_2O : aqua, NH_3 : ammine, CO : carbonyle et NO : nitrosyle.

3) Les ligands anioniques se terminent par *–o* pour les anions qui se terminent en : *–ure* (comme chlorure), en *–ate* (comme sulfate) et *–ite* (comme nitrite).
Exemples : chloro, cyano, sulfato, carbonato, sulfito et nitrito.
4) On utilise les préfixes grecs pour indiquer le nombre de chaque type de ligand dans le complexe. On utilise donc di- pour 2, tri- pour 3, tétra- pour 4, penta- pour 5, …
Si le ligand contient déjà un préfixe grec (comme éthylène*di*amine) ou s'il est polydentate, on utilise plutôt les préfixes *bis*- (pour 2) , *tris*- (pour 3), *tétrakis*- (pour 4), …

5) Les ligands sont nommés dans l'ordre alphabétique sans tenir compte du préfixe grec qui en indique le nombre (pentachloro précédera donc fluoro).

6) Les symboles chimiques des ligands anioniques (comme Cl^-) précèdent ceux des ligands neutres (comme H_2O et NH_3) dans la formule chimique du complexe mais pas nécessairement dans le nom où l'ordre alphabétique s'impose.

7) Le degré d'oxydation de l'ion métallique central est indiqué, entre parenthèses, par un chiffre romain après son nom.
8) Si la charge électrique globale du complexe est positive (complexe cationique), c'est le nom du métal qui apparaît dans le nom du complexe.

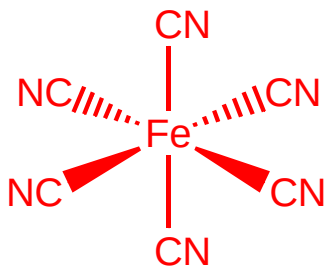
Exemples : $[FeCl(H_2O)_5]^+$, ion pentaaquachlorofer(II),
$[CrCl_2(NH_3)_4]^+$, ion téraamminedichlorochrome(III) et
$[Co(en)_3]^{3+}$, ion tris(éthylènediamine)cobalt(III).

9) Si, au contraire, la charge électrique globale du complexe est négative (complexe anionique), la racine du nom du métal est suivie du suffixe –ate.

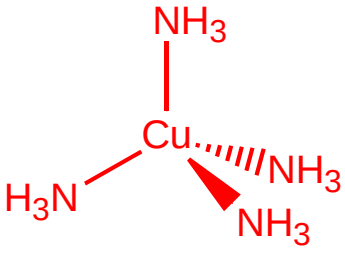
Exemples : $[Fe(CN)_6]^{4-}$, ion hexacyanoferrate(II) et
$[Ni(CN)_4]^{2-}$, ion tétracyanonickelate(II).

Dans la grande majorité des cas, les complexes hexa-coordonnés (on parle aussi de *complexes de coordinence six*), comme $[Fe(CN)_6]^{4-}$, ont leurs ligands disposés aux sommets d'un octaèdre dont l'ion métallique occupe le centre et sont appelés *complexes octaédriques*.

Dans les complexes de coordinence quatre, les ligands se situent ou bien aux sommets d'un tétraèdre pour former un *complexe tétraédrique* comme $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ou bien, surtout pour les configurations électroniques d^8 comme Pt^{2+} et Au^{3+}, aux sommets d'un carré dans un *complexe carré plan*.



Complexe octaédrique



Complexe tétraédrique

Complexe plan carré

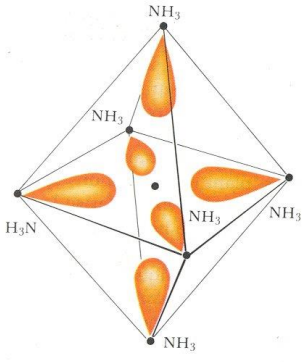
Certains ligands peuvent occuper simultanément plusieurs sites de liaison.
L'éthylènediamine possède un doublet électronique sur chacun des atomes d'azote.

C'est un exemple *d'agent chélateur c'est-à-dire capable de former des chélates, des complexes contenant un ou plusieurs ligands qui forment un cycle comprenant l'atome métallique*.

L'ion éthylènediaminotétraacétate ou EDTA est un autre exemple d'agent chélateur qui forme des complexes avec de nombreux ions métalliques dont les ions Pb^{2+} et utilisé comme tel comme antidote à l'empoisonnement par le plomb (avec l'inconvénient que l'administration de l'EDTA aux êtres humains a un effet secondaire regrettable, dans la mesure où l'EDTA complexe aussi des métaux utiles et élimine de l'organisme des ions Ca^{2+}et Fe^{2+} en même temps que le plomb).

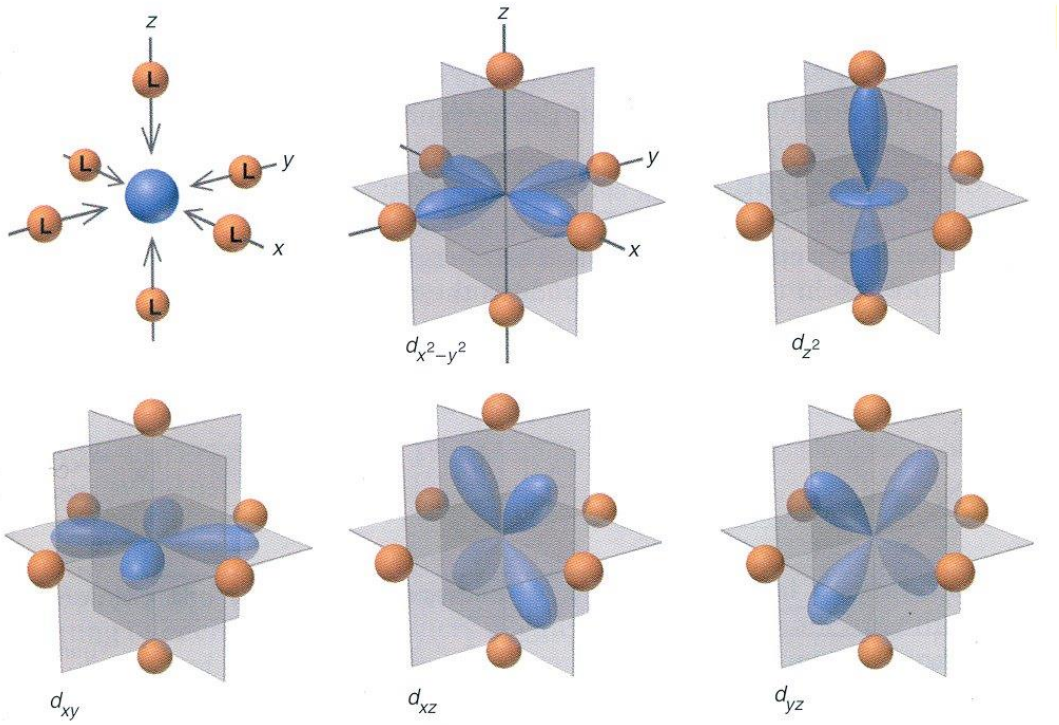
Les agents chélatants sont très courants dans la nature. Les mousses et les lichens secrètent des ligands chélatants pour s'emparer des ions métalliques des roches qu'ils recouvrent. C'est aussi la formation de chélates qui explique la stratégie de l'organisme réagissant par la fièvre aux attaques bactériennes. L'élévation de température chez l'organisme agressé tue les bactéries en réduisant leur aptitude à synthétiser un ligand chélatant du fer.
Puisque l'atome central d'un complexe est chargé positivement, il attire vers lui les charges négatives et/ou les doublets non liants des ligands.

Il en résulte une diminution globale de l'énergie qui est un facteur primoı stabilité du complexe.



La stabilité d'un complexe, comme $[Ti(NH_3)_6]^{3+}$ par exemple, peut être attribuée en grande partie à la forte attraction entre l'ion Ti^{3+} un ion triplement chargé) et le doublet libre de chacun des six ligands NH_3.

La configuration électronique de l'ion Ti^{3+} : *[Ar], $3d^1$* indique la présence d'un électron célibataire sur une des cinq orbitales *d*.

Lorsqu'on examine plus en détail la structure d'un tel complexe, il faut tenir compte du fait que *l'interaction de l'électron libre de valence avec les doublets non liants des ligands est différente selon l'orbitale d occupée*.

Dans un complexe octaédrique, trois des cinq orbitales *d*, à savoir d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}, sont dirigées entre les sphères représentant la position des ligands. Un électron occupant une de ces trois orbitales y subit une répulsion moindre de la part des ligands que si la probabilité de trouver cet électron autour du noyau était uniforme.
Les deux orbitales restantes sont dirigées directement sur les ligands. Un électron qui occuperait l'une d'entre elles y subirait cette fois une répulsion plus forte de la part des ligands que si, à nouveau, la probabilité de trouver cet électron autour du noyau avait été uniforme.