

# CHAPITRE I- ATOMISTIQUE

L'atomistique est l'étude descriptive de l'atome. Son objectif est de déterminer la structure de l'atome et ses propriétés. Le concept d'atome est connu depuis l'antiquité, son étude s'effectue selon un modèle essentiellement théorique qui a beaucoup évolué au cours du temps pour répondre aux exigences des nouvelles théories physiques et rendre compte des résultats expérimentaux obtenus dans différents domaines scientifiques.

## I-1- Structure de l'atome

L'atome est formé d'un noyau, chargé positivement, autour duquel gravite un nuage électronique chargé négativement. Le **noyau** est composé de A **nucléons** répartis en Z **protons** et N **neutrons** comme l'indique la figure 1.

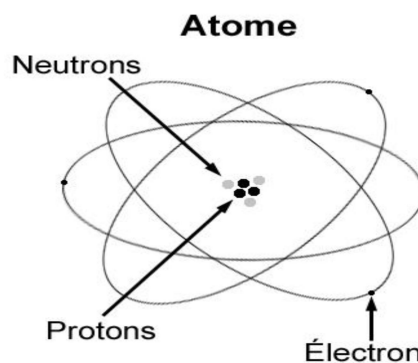


Figure 1 : Représentation schématique d'un atome

**Les protons** ont été découverts par E. Goldstein en 1896. Ils ont été caractérisés comme étant des particules chargées positivement de charge  $q_p = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  et de masse  $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .

**Les neutrons** ont fait l'objet des travaux de J. Chadwick en 1932. Ce sont des particules de charge électrique neutre et de masse  $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .

**Les électrons** ont été mis en évidence par J. Perrin (1895) et J.J. Thomson (1897). Un électron a une charge  $e = - 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  et une masse  $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ . Il est donc 1836 fois moins lourd que le proton. Le **nuage électronique** correspond à l'ensemble des électrons dont le nombre est égal à celui des protons Z.

### I-1-a/ Définitions

- **Un nucléide** est une espèce atomique caractérisée par son **nombre de masse A** qui indique le **nombre de nucléons**. Il est représenté par la notation  ${}^A_ZX$ , Z est le **nombre de protons** appelé **numéro atomique**. De ce fait, le nombre de neutrons vaut  $N = A - Z$ .
- **Un élément** est défini par son **numéro atomique**. L'élément carbone, par exemple, a un numéro atomique égal à 6, il est représenté par la notation  ${}_6C$ .

- **Notion d'isotopie**

Des nucléides sont dits **isotopes** d'un élément s'ils possèdent le **même nombre de protons** mais pas le même nombre de nucléons, donc pas le même nombre de neutrons. Les nucléides  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^{13}_6\text{C}$  et  $^{14}_6\text{C}$  sont appelés isotopes de l'élément carbone.

- **La mole** est une grandeur équivalente à 12 g de  $^{12}_6\text{C}$ . On dit alors que 12 g de  $^{12}_6\text{C}$  représentent une mole de carbone 12. Ceci correspond à un nombre d'atomes égal au **nombre d'Avogadro  $N$**  qui vaut  **$6,023 \cdot 10^{23}$** .
- **L'unité de masse atomique 'uma'** est l'unité utilisée pour exprimer les valeurs des masses à l'échelle atomique. Elle est définie comme étant le 1/12 de la masse d'un atome  $^{12}_6\text{C}$ .

Ainsi, un atome de  $^{12}_6\text{C}$  a une masse de **12 uma** et

une mole ( soit  **$6,023 \cdot 10^{23}$**  atomes) de  $^{12}_6\text{C}$  a une masse de 12 g (masse de 12 nucléons),

ce qui conduit au facteur de conversion suivant :

$$1 \text{ uma} = 1 / 6,023 \cdot 10^{23} \text{ en g/mol. Soit } 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg.}$$

- **La masse atomique moyenne d'un élément  $M$**  est la masse de cet élément calculée en considérant **ses différents isotopes**, elle est donnée par la relation :

$$\boxed{M = \sum X_i M_i} \quad \text{Avec : } X_i \text{ l'abondance relative d'un isotope.}$$

$M_i$  la masse atomique correspondant à cet isotope.

- **La masse molaire d'un élément** est la masse d'une mole d'atomes de cet élément exprimée en **gramme/mole ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )**.
- **Une molécule** est un ensemble (une association) d'atomes liés par des liaisons chimiques.
- **La masse molaire d'une molécule** est la masse d'une mole de molécules de l'entité considérée. Elle se calcule en faisant la **somme des masses atomiques des atomes qui constituent la molécule**.

**Remarques :**

- Le proton a une masse de 1,0073 uma et le neutron a une masse de 1,0087 uma. Ainsi, on considère par approximation qu'1 uma correspond à la masse d'un nucléon.
- Pour un élément donné, la valeur de la masse **d'un atome** en unité **uma** est égale à la valeur de la masse **d'une mole** d'atomes en unité **gamme**.  
Exemple : dans le cas de l'élément  $^{56}_{26}\text{Fe}$ , **un atome** de fer a une masse de 56 **uma** et la masse **d'une mole** d'atomes de fer est de 56 **g**.

- Dans la nature, l'abondance isotopique est fixe pour chaque élément. Exemple : dans la nature, le chlore 35 est présent à 75 % et le chlore 37 à 25 %. La masse molaire moyenne du chlore est  $0,75 \times 35 + 0,25 \times 37 = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### I-1-b/ Les modèles classiques de l'atome

Divers modèles ont été proposés pour l'atome. Les premiers relèvent de la **mécanique classique** dont le plus connu est le **modèle planétaire** établi, en 1911, par le physicien anglais **Ernest Rutherford** (figure 2). Il a montré, suite à des expériences, que l'atome est constitué d'un noyau central unique de charge positive autour duquel gravitent des électrons sur des trajectoires circulaires. Un tel modèle est caractérisé par une **énergie continue** ; cas de tout corps en mouvement circulaire uniforme.

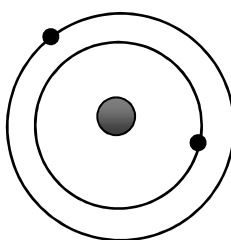


Figure 2 : Modèle planétaire de l'atome.

Cependant, la mise en œuvre de la **mécanique quantique**, au vingtième siècle, a révélé que **l'énergie d'un atome est discontinue**, contredisant ainsi le modèle planétaire. Les expériences à l'origine du modèle actuel de l'atome font intervenir l'interaction entre **lumière et matière**, afin d'expliquer les résultats de certaines expériences.

A partir de ces résultats, le physicien danois **Niels Bohr** bâtit alors un modèle pour l'atome : le **modèle de Bohr**. Il reprend l'idée d'atome planétaire de Rutherford, mais la perfectionna en utilisant le concept de quantification de l'énergie de l'atome. Pour aboutir à un atome stable, Bohr postula les hypothèses suivantes :

- L'électron ne peut se situer que sur certaines orbites bien précises ou **permises**, de telle sorte que **son énergie reste constante**.
- Lorsque l'électron absorbe ou émet de l'énergie, il change d'**orbite** ou de **niveau d'énergie**. A chaque orbite permise correspond un niveau énergétique  $n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) tel que :  
Le niveau  $n = 1$  correspond à l'état fondamental de l'atome (son état stable).  
Les autres niveaux sont appelés les états excités de l'atome.

Le modèle de l'atome de Bohr apparaît très satisfaisant pour expliquer le spectre de l'atome d'hydrogène. Il est aussi parfaitement applicable aux hydrogénoïdes (ions à un seul électron  ${}_Z\text{X}^{(Z-1)+}$  comme  ${}_3\text{Li}^{2+}$ ,  ${}_6\text{C}^{3+}$ ). Cependant, son champ d'application s'arrête là, il ne permet pas de comprendre les spectres des autres atomes. Une nouvelle théorie a été donc envisagée dans le cadre de la mécanique quantique, aussi appelée mécanique ondulatoire.

### I-1-c/ Description quantique de l'atome

Conformément au principe de la dualité onde-corpuscule formulé au début du vingtième siècle (la lumière est à la fois une onde et un corpuscule), le physicien français Louis de Broglie a démontré que **l'électron pouvait être décrit à la fois comme une particule et une onde**. Principalement, la particule (l'électron) est caractérisée par sa masse et l'onde par la fonction qui la décrit comme c'est le cas pour une onde lumineuse. On parle ainsi de **fonction d'onde** ; c'est simplement une fonction mathématique qui décrit le mouvement de l'électron dans son 'logis'. Le 'logis' de l'électron est appelé **orbitale atomique** et donné par l'abréviation OA et la fonction d'onde accompagnant son mouvement est désignée par la lettre grecque  $\Psi$ .

Ainsi, l'état d'un électron dans un atome c'est-à-dire son énergie, ses mouvements autour du noyau et de lui même, la forme de l'orbitale, est défini par 4 paramètres appelés **nombres quantiques** énumérés dans ce qui suit :

✓ **Le nombre n, nombre quantique principal :  $n = 1, 2, 3, \dots$**

- Il quantifie l'énergie de l'électron.
- Il définit une **couche électronique** ou un niveau d'énergie.

**n = 1** définit la **couche K** ; **n = 2** pour la **couche L** ; **n = 3** pour **couche M**, etc.

✓ **Le nombre l, nombre quantique secondaire** dont les valeurs permises sont :

$$0 < l < n - 1$$

Ce nombre caractérise la **sous-couche électronique** à laquelle correspond un **sous-niveau énergétique**. Il représente également le type d'orbitale atomique.

**l = 0** définit la **sous-couche s**, **l = 1** définit la **sous-couche p**

**l = 2** définit la sous-couche **d**, **l = 3** définit la sous-couche **f**

✓ **Le nombre m, nombre quantique magnétique**, avec :  $-l \leq m \leq +l$  :

**m** définit l'**orientation de l'orbitale atomique** et à chaque valeur de **m** correspond une orbitale atomique représentée par une case quantique.

Pour  $l = 0 \Rightarrow m = 0 \Rightarrow$  seule orientation pour l'orbitale s donc 1 seule case quantique ( ☐ ) ; la case quantique est une représentation schématique de l'OA.

Pour  $l = 1 \Rightarrow m = -1, 0, +1 \Rightarrow$  3 orientations pour l'orbitale p donc 3 cases quantiques ☐☐☐ (3 OA p de même énergie).

✓ **Le nombre quantique de spin  $s = \pm 1/2$**  dû à la rotation de l'électron autour du noyau et de lui-même. Deux orientations sont possibles :

**s = +1/2**, représenté symboliquement par :  $\uparrow$

**s = - 1/2**, représenté symboliquement par :  $\downarrow$

**Remarque :** Le paragraphe **1-1-c/** est donné en plus pour une meilleure compréhension.

Rappelons que la fonction d'onde représente une orbitale atomique et chaque OA est caractérisée par des valeurs uniques des nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m$  ; on écrit ainsi  $\Psi_{n,l,m}$ . Chaque valeur de  $l$  définit une sous couche électronique à laquelle correspond une représentation dans un système d'axes tridimensionnel.

✓ Description de l'orbitale  $s$  ( $l = 0$ ):

La condition  $l = 0$  implique  $m = 0$ , ces fonctions d'onde s'écrivent alors  $\Psi_{n,0,0}$ . Par exemple  $\Psi_{1,0,0}$  pour la sous couche  $s$  de la première couche K, elle est notée  $1s$ . Ces orbitales sont dites à symétrie sphérique, elles sont représentées par une sphère comme indiqué dans la figure 3.

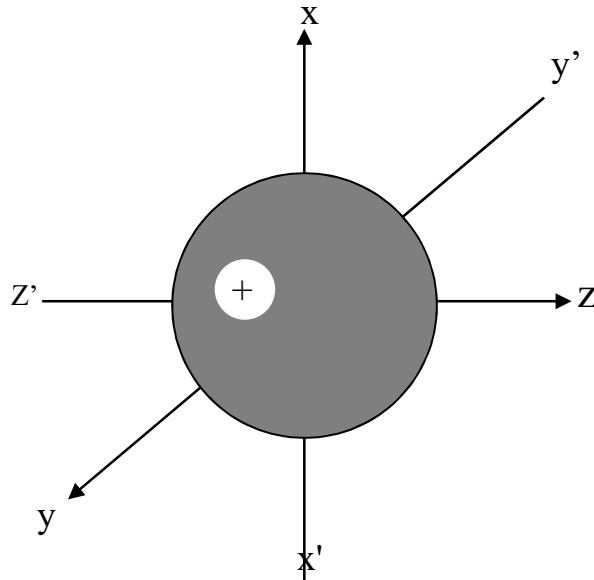


Figure 3 : Représentation de l'orbitale  $ns$ .

✓ Description de l'orbitale  $p$  ( $l = 1$ ):

Les orbitales  $p$  sont définies par les fonctions d'onde  $\Psi_{n,1,m}$  ( $-1 < m < +1$ ), elles sont représentées par deux lobes accolés (figure 4), ayant pour axes de symétrie les axes  $(x'x)$ ,  $(y'y)$  et  $(z'z)$  du trièdre de référence. On les appelle donc  $np_x$ ,  $np_y$  et  $np_z$  selon la valeur de  $m$  avec  $n > 2$ .

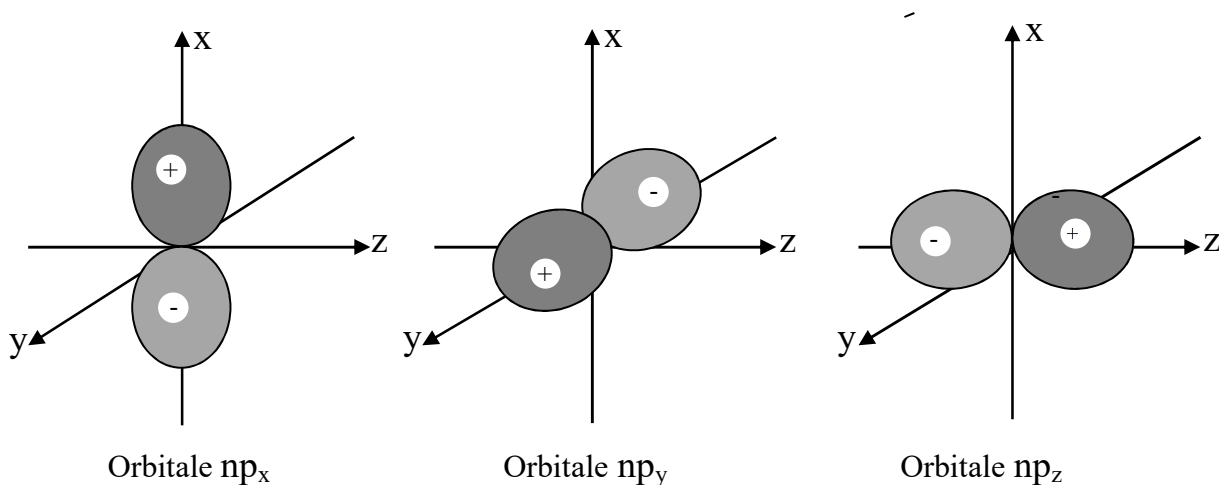


Figure 4 : Représentations des orbitales  $np$

Remarque : le signe '+' ou '-' indiqué dans chaque lobe est le signe de  $\Psi$ .

## I-2 L'atome polyélectronique

Un atome polyélectronique est un atome à plusieurs électrons. Leur répartition sur les couches et sous couches électroniques donne lieu à sa structure électronique aussi appelée **configuration électronique**, elle obéit aux règles de remplissage suivantes :

### I-2-a/ Principe de stabilité

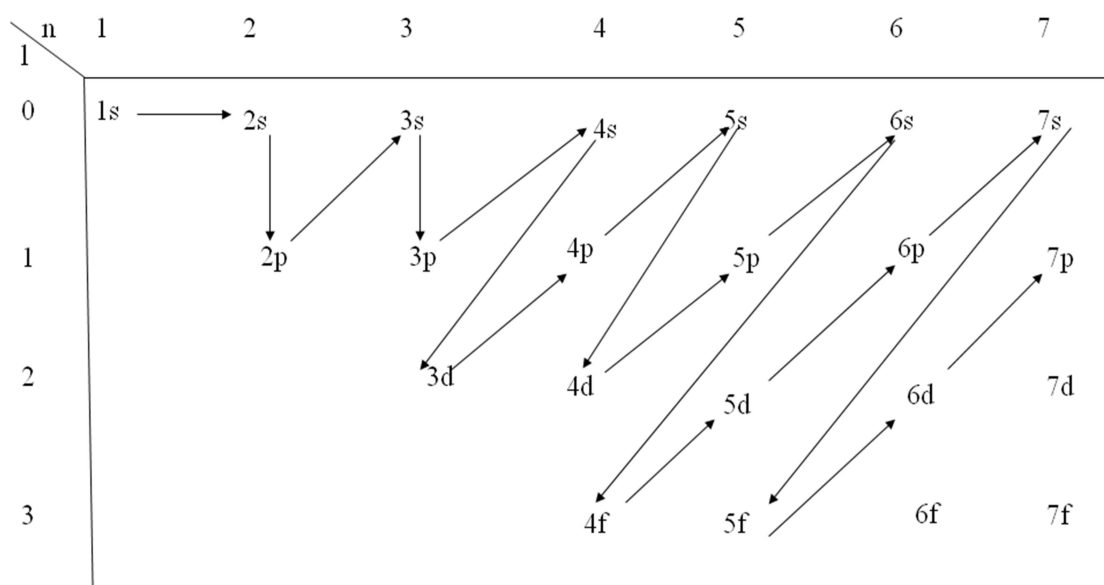
- A l'état fondamental, un atome se trouve dans son état énergétique le plus stable correspondant à l'énergie la plus basse.
- Les électrons commencent par saturer les niveaux de plus basse énergie, dans l'ordre : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p... c'est la règle dite du  $(n+l)$  minimal

$$(n+l) \searrow \implies E \searrow$$

$$\text{Pour des niveaux ayant le même } (n+l) : n \searrow \implies E \searrow$$

**La première sous-couche à remplir est donc celle qui a la somme  $(n+l)$  la plus petite, comme indiqué dans la règle de Klechkowski représentée ci-dessous.**

### Règle de KLECHKOWSKI

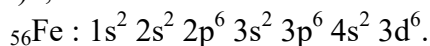


### I-2-b/ Principe d'exclusion de PAULI : deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

- Deux électrons dans une même orbitale atomique doivent différer par leur nombre quantique de spin, qui ne peut prendre que deux valeurs ;  $s = \pm 1/2$ .
- Une orbitale atomique ne peut contenir **au maximum que 2 électrons**, dits **appariés**, qui ont des spins opposés :  $\uparrow\downarrow$
- Si l'orbitale ne contient qu'un électron, ce dernier est dit **non-apparié ou célibataire**, son spin est positif  $\uparrow$
- Une orbitale vide engendre une **lacune électronique**.

## Remarques

- **Dans le cas général**, les électrons occupent d'abord le niveau ns avant le niveau (n-1)d, comme 4s avant 3d dans l'élément fer :



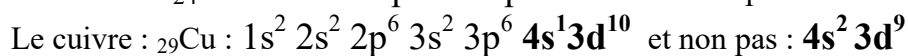
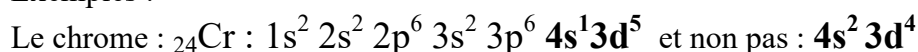
$$4s : n = 4 \text{ et } l = 0 \implies (n+l) = 4$$

$$3d : n = 3 \text{ et } l = 2 \implies (n+l) = 5$$

$$(n+l)_{4s} < (n+l)_{3d} \implies E_{4s} < E_{3d}$$

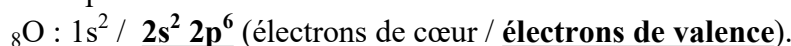
- **Deux exceptions à la règle de Klechkowski sont à signaler**, cas de la sous couche d saturée (n-1)d<sup>10</sup> ou semi-saturée (n-1)d<sup>5</sup>. Dans ces deux cas, la sous couche d atteint son maximum de stabilité ainsi que la structure électronique correspondante.

Exemples :



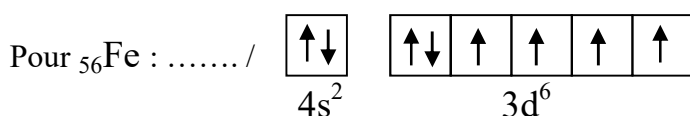
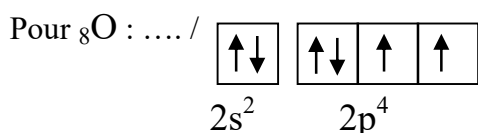
- Dans la **structure électronique** d'un élément à son état fondamental, apparaissent ses électrons de cœur (**structure interne**) et ses électrons de valence (**structure externe**).

Exemples :



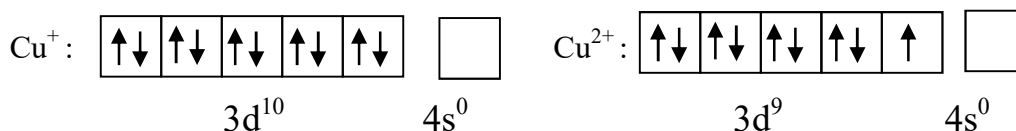
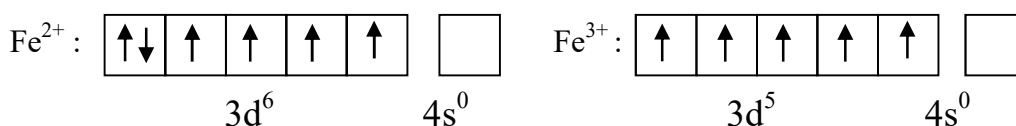
## I-2-c/ Règle de HUND (règle du spin maximal)

Pour des orbitales atomiques ayant une même énergie, les électrons se répartissent avec un nombre maximum de spins parallèles. Dans les deux exemples précédents, la représentation de la couche de valence par les cases quantiques se fera ainsi :



Remarques :

- **Pour écrire la structure électronique d'une espèce ionisée, on arrache d'abord les électrons les plus externes qui correspondent à n le plus grand.** Exemples :



- L'ion le plus stable, susceptible de se former, à partir d'un atome, est celui qui a la configuration électronique la plus stable approchant celle d'un gaz rare. Exemples :

${}_{11}\text{Na}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 (\Leftrightarrow {}_{10}\text{Ne})$  est l'ion le plus stable du sodium  ${}_{11}\text{Na}$ .

${}_{17}\text{Cl}^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 (\Leftrightarrow {}_{18}\text{Ar})$  est l'ion le plus stable du chlore  ${}_{17}\text{Cl}$ .

### I-3- La classification périodique des éléments

#### I-3-a/ La classification de MENDELEÏEV

Fondée initialement par Mendeleïev dont le classement des éléments était par ordre de masse atomique croissante, **la classification actuelle** est basée sur le classement des éléments par numéro atomique **Z croissant**. Le tableau périodique résultant est constitué de **7 lignes** appelées '**périodes**' et de **18 colonnes** appelées '**groupes**'. Le numéro atomique croît de gauche à droite dans une période et de haut en bas dans une colonne. Les éléments d'une même période ont la même valeur du nombre quantique principal maximal  $n$ . Les éléments appartenant à une même colonne ont généralement la même structure électronique externe, donc souvent des propriétés chimiques et/ou physiques voisines.

Le tableau périodique contient huit groupes (**de I à VIII**) et deux sous groupes (A et B). Le groupe d'appartenance d'un atome est le nombre de ses électrons de valence. Le sous groupe d'appartenance d'un atome est déterminé par la nature de ses électrons de valence. :

- Les électrons de valence de nature '**s**' ou '**s et p**' indiquent le sous- groupe A.
- Les électrons de valence de nature '**s et d**' indiquent le sous- groupe B.

Le tableau périodique est divisé en blocs et familles, en fonction de **la structure électronique externe des éléments** :

**Bloc s** :  $ns^1$  ou  $ns^2$ . Colonnes 1 (groupe **I<sub>A</sub>**, famille des **alcalins**)

Colonne 2 (groupes et **II<sub>A</sub>**, famille des **alcalino-terreux**).

**Bloc p** :  $ns^2 np^x$  (avec  $1 \leq x \leq 6$  sauf pour  ${}_{2}\text{He}$  où  $x = 0$ ) ; colonnes 13 à 18 (groupes **III<sub>A</sub>** à **VIII<sub>A</sub>**). Groupe **VII<sub>A</sub>** : famille des **halogènes**.

Groupe **VIII<sub>A</sub>** : famille des **gaz rares**.

**Bloc d** :  $ns^2 (n-1) d^x$  (avec  $1 \leq x \leq 10$ ) ; colonnes 3 à 12 (groupes **III<sub>B</sub>** à **VIII<sub>B</sub>**, famille des **métaux de transition**).

**Bloc f** :  $ns^2 (n-2) f^x (n-1) d^y$ , (avec  $n = 6$  ou  $7$ ,  $0 < x < 14$ ;  $y \equiv 0$  ou  $1$  ou exceptionnellement  $2$  pour  ${}_{90}\text{Th}$ ).

Les éléments pour lesquels  $n = 6$  sont appelés '**Lanthanides**', ceux pour lesquels  $n = 7$  sont appelés '**Actinides**'.

La figure 5 illustre le découpage du tableau périodique par blocs, suivant le remplissage des sous-couches et par famille d'éléments. Notons que le **bloc d** comporte **10**



colonnes englobant 8 groupes, les structures externes  $ns^2 (n-1)d^6$ ,  $ns^2 (n-1)d^7$  et  $ns^2 (n-1)d^8$  font partie du groupe VIII<sub>B</sub> appelé la triade.

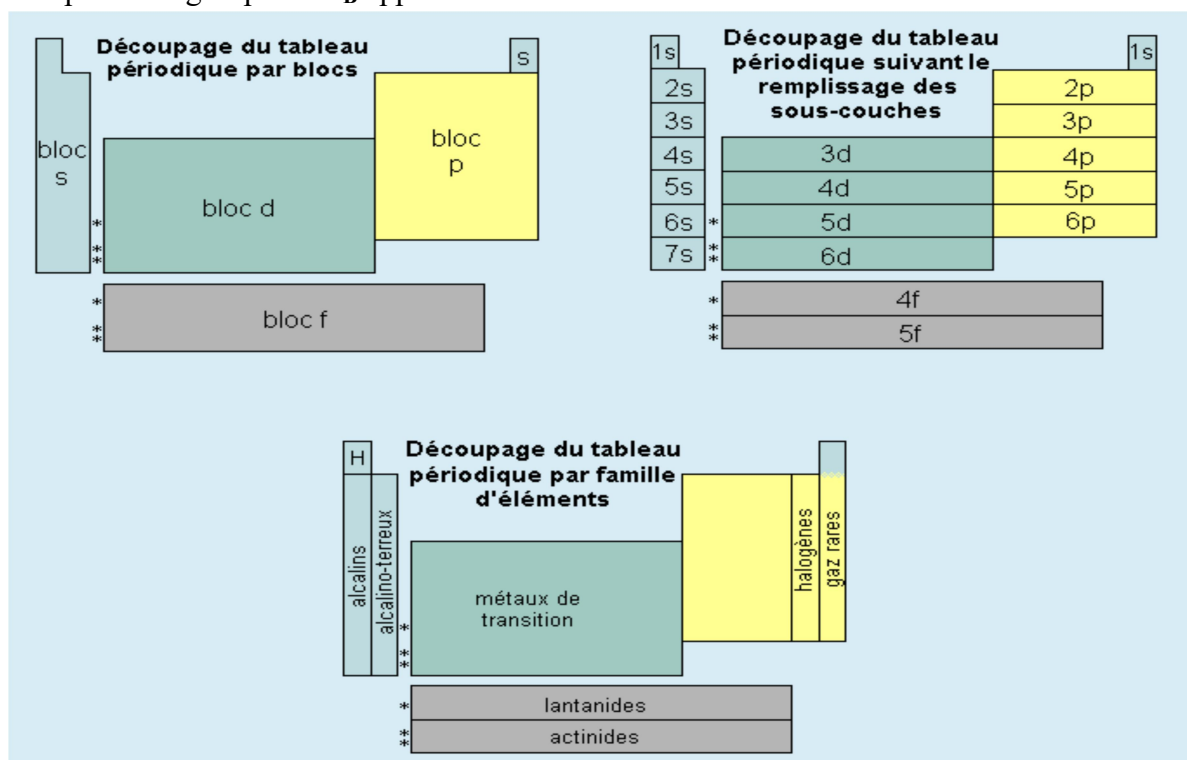


Figure 5 : Représentations schématiques du tableau périodique des éléments.

Remarque : la structure électronique d'un élément peut-être écrite sous forme abrégée en utilisant le gaz rare qui le précède dans la classification périodique. Exemples :

Elément	structure détaillée	structure abrégée
$_{11}\text{Na}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$[\text{}_{10}\text{Ne}] 3s^1$
$_{33}\text{As}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$	$[\text{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$

### I-3-b/ Propriétés atomiques

#### Electronégativité

**L'électronégativité**, notée **EN**, est une grandeur qui mesure la tendance d'un élément à attirer les électrons vers lui, au sein d'une liaison de covalence.

Deux principales échelles sont utilisées pour classer les éléments par ordre d'électronégativité ; l'échelle de MULLIKEN et l'échelle de PAULING.

**L'échelle de PAULING** : Elle est basée sur les énergies de dissociation des liaisons de molécules diatomiques simples ;  $E_{A-A}$ ,  $E_{B-B}$  et  $E_{A-B}$ . Ces dernières sont les énergies nécessaires pour dissocier les liaisons A-A, B-B et A-B.

La différence d'électronégativité entre les éléments A et B est donnée par :

$$|\text{EN}_{(B)} - \text{EN}_{(A)}| = 0.102 \cdot \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}}, \text{ chaque élément possède une valeur d'EN.}$$

### I-3-c/ Périodicité des propriétés atomiques dans le tableau périodique

Cette périodicité est purement empirique, elle concerne la variation des caractéristiques atomiques le long d'une période et le long d'une colonne comme le montre la figure 7. Nous nous intéresserons, dans ce paragraphe à une propriété en particulier : **l'électronégativité**.



Figure 7 : Evolution de **l'électronégativité** selon une période et un groupe dans le tableau périodique

- Dans une période, Z augmente de gauche à droite mais le nombre de couches est le même, ce qui implique que la force d'attraction noyau –  $e^-$  périphériques augmente. Il en résulte une augmentation de l'électronégativité.
- Dans une colonne, Z augmente de haut en bas, le nombre de couches augmente. Il en résulte une diminution de l'électronégativité.

## CHAPITRE II- LA LIAISON CHIMIQUE

### II-1 Type de liaison

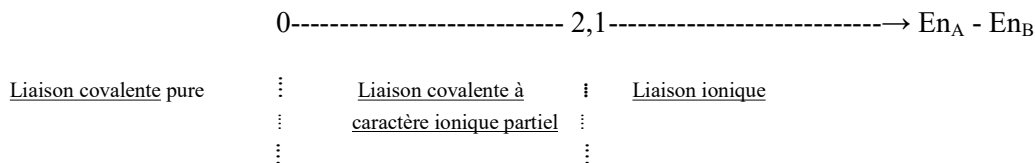
Il y a deux types de liaisons : - les liaisons **intramoléculaires**  
-les liaisons **intermoléculaires**

#### II-1 A Les liaisons intramoléculaires

Les atomes établissent des liaisons entre eux pour former des molécules plus stables. Ces liaisons se forment par l'intermédiaire des **électrons de valence**. Leur nature dépend essentiellement de l'électronégativité des atomes ; on distingue :

- La liaison covalente : liaison entre deux atomes **d'électronégativité voisine**
- La liaison ionique : liaison entre deux atomes **d'électronégativité très différente**

D'une manière générale, considérons la liaison A-B dans une molécule de type AB.

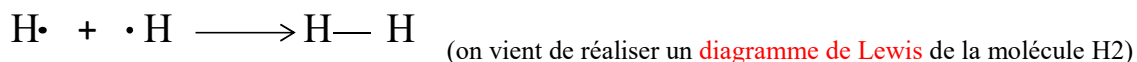
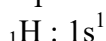


### Définitions

- La **liaison covalente simple** correspond à la **mise en commun** d'électrons célibataires appartenant chacun à deux atomes d'électronégativité voisine (ou la même). Chaque atome fournissant un électron pour former un édifice covalent appelé « molécule ». **Lewis** propose la notation suivante :

- Un électron célibataire est représenté par **un point**
- Un doublet d'électrons est représenté par **un trait**

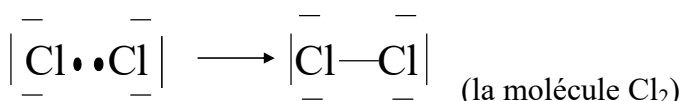
Exemple : Dans la molécule de H<sub>2</sub>



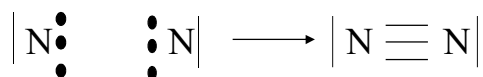
- Les **doublets non liants** (ou libres) sont des doublets ne participant pas à la formation d'une liaison, contrairement aux **doublets liants** (liaisons).

Exemple : dans la molécule Cl<sub>2</sub>,  ${}_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^5}$

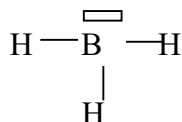
Chaque Chlore a 3 doublets libres et un électron célibataire



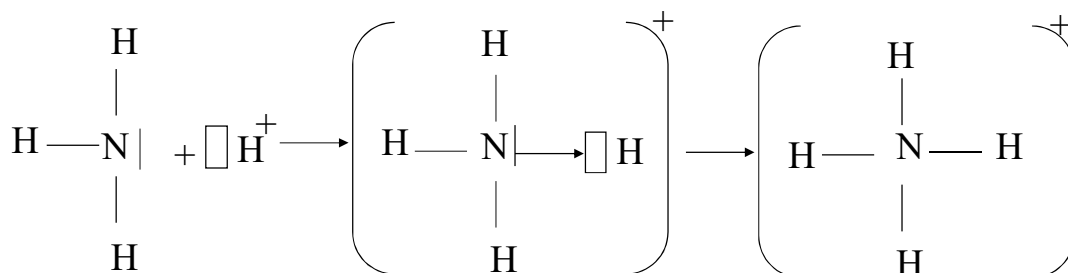
- La **liaison covalente multiple** (double ou triple) correspond à la mise en commun de deux ou trois doublets d'électrons, formant ainsi des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ . Exemple : la molécule de N<sub>2</sub>.  ${}_7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$  (représentez les es de valence dans les cases quantiques)



Remarque : une **lacune électronique** correspond à une **orbitale vide** elle est représentée par **une case vide** sur un atome. Exemple dans la molécule BH<sub>3</sub>, le Bohr présente une lacune électronique.

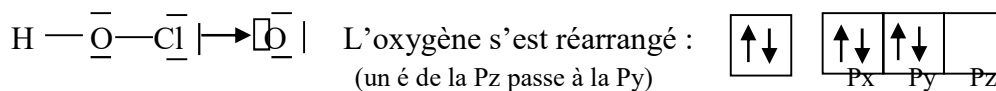


- La **liaison covalente dative** s'établit entre un atome A possédant un doublet non liant et un atome B comportant une lacune électronique. Exemple :



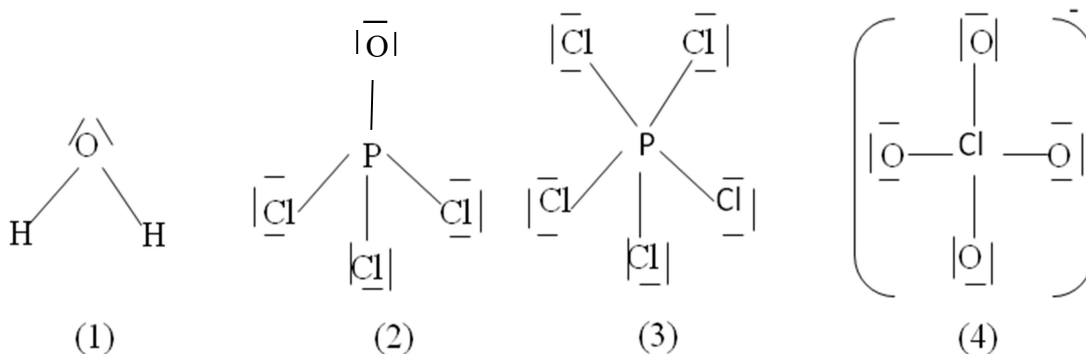
Remarque : (voir en TD)

Dans le cas où l'état fondamental d'un atome ne permet pas d'expliciter la (les) liaison(s) qu'il forme dans une molécule, on l'utilise à un autre état adéquat. Exemple :



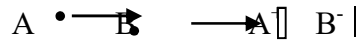
La **représentation de Lewis** rend compte de l'enchaînement des atomes d'une molécule et aussi de la nature des doublets (**liants et non liants**) comme indiquent les exemples de molécules schématisées ci-dessus et ci-dessous. Aussi appelée **diagramme de Lewis**, elle est soumise aux considérations suivantes :

- Les éléments appartenant à la **deuxième période, en majorité**, respectent la **règle de l'octet** ; ils sont entourés de quatre doublets électroniques (**8 électrons**, chaque atome, acquière la configuration du gaz rare le plus proche) comme l'Oxygène dans la molécule 1 ci-dessous.
- Ceci peut aussi être observé pour des éléments de la **troisième période** se trouvant à l'**état fondamental** comme le chlore dans la molécule 4.
- A partir de la troisième période du tableau périodique**, un élément peut passer à un **état d'hypervalence** correspondant à un nombre d'électrons périphériques supérieur à 8 ; cas du Phosphore dans la molécule 3.



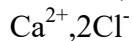
## \*II-3/ Liaison ionique et liaison covalente polaire

**La liaison ionique** correspond au **transfert total** d'un ou plusieurs électrons entre deux atomes dont la différence d'électronégativité est grande, supérieure à 2,1 (éléments de l'extrême droite et de l'extrême gauche du tableau périodique). Les électrons vont alors se déplacer de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif, formant ainsi deux ions :



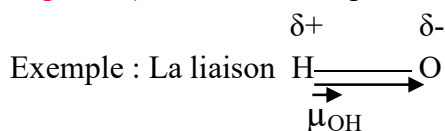
D'après l'échelle de Pauling, chaque élément du tableau périodique a une valeur d'électronégativité, ainsi, si nous considérons deux éléments : Na et Cl

On a  $E_{Na} = 0,9$  et  $E_{Cl} = 3,1$ ,  $E_{Cl} - E_{Na} = 2,2$  ; on est donc dans le cas  $E_{NA} - E_{NB} > 2,1$  donc il s'agit d'une liaison ionique, en effet, Na a tendance à perdre un électron et Cl a tendance à gagner un é (voir les configurations électroniques de chacun des éléments dans le corrigé des exercices). Nous représenterons donc NaCl comme suit :  $Na^+$ ,  $Cl^-$  et pour  $CaCl_2$



Remarque : les éléments de la colonne des alcalins (gpe IA) et les halogènes forment toujours des liaisons ioniques de même les éléments du gpe IIA (alcalino-terreux) et les halogènes ainsi que ceux du groupe VIA ( $Ca^{2+}$ ,  $O^{2-}$ ).

**La liaison covalente polaire** implique des éléments d'électronégativités différentes. Le nuage électronique, formant la liaison, se déplace **partiellement** vers l'élément le plus électronégatif. Ceci entraîne l'apparition de charges partielles :  $\delta^+$  pour l'atome le moins électronégatif et  $\delta^-$  pour le plus électronégatif. Par conséquent, il apparaît un **moment dipolaire** représenté par un vecteur, noté  $\mu$ , orienté de la charge positive vers la charge négative (convention de représentation).  $\rightarrow$



**La valeur du moment dipolaire**, exprimée en Coulomb.Mètre (C.m.), est calculée par la relation :

$$\mu_{liaison} = \delta \cdot d_{liaison}$$

$d$  : longueur de liaison généralement exprimée en unité Angstrom ( $\text{\AA}$ ).  $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$ .

$\delta$ : charge électrique partielle exprimée en coulomb (C).

Le moment dipolaire peut aussi être exprimé en unité Debye (D).  $1D = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$

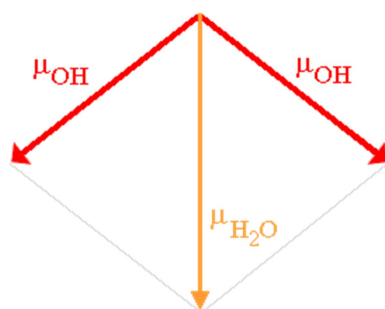
**Le moment dipolaire d'une molécule** est la résultante des vecteurs moments dipolaires de toutes les liaisons la constituant.

$$\vec{\mu}_{\text{molécule}} = \sum \vec{\mu}_{\text{liaisons}}$$

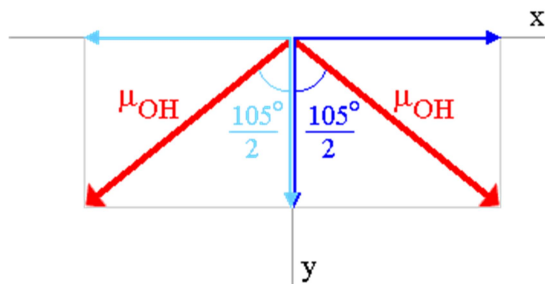
Exemple :

la molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$ .

Le moment dipolaire résultant de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ ) est égale à la somme vectorielle des moments de liaison présents dans la molécule ( $\mu_{\text{OH}}$ ).



L'angle  $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H} = 105^\circ$



$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \mu_{\text{OH}} \cos(105^\circ/2)$$

On rappelle que  $\cos \alpha = \text{Côté adjacent} / \text{l'hypoténuse}$ , ici le côté adjacent =  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}/2$  et l'hypoténuse =  $\mu_{\text{OH}}$

Remarque :

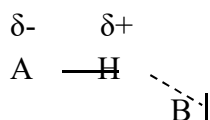
Si  $\mu_{\text{molécule}} \neq 0 \rightarrow$  Il s'agit d'une **molécule polaire** .

Si  $\mu_{\text{molécule}} = 0 \rightarrow$  il s'agit d'une **molécule apolaire**

(Voir TD)

## II-4/ La liaison hydrogène (voir en TD)

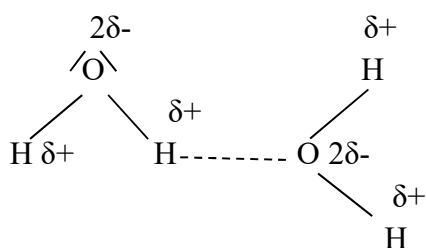
La liaison hydrogène est une liaison purement physique et de faible énergie comprise entre 10 et 30  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Elle s'établit entre un atome d'hydrogène H, relié par une liaison covalente à un atome électronégatif A, et un atome électronégatif B possédant un doublet non liant :



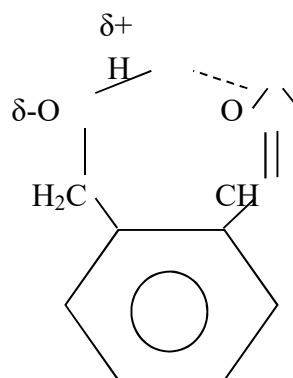
La liaison hydrogène est dite intermoléculaires si elle est formée entre deux molécules (différentes ou identiques). La liaison hydrogène intramoléculaire se forme au sein d'une même molécule.

\*

Exemples :



Liaison hydrogène intermoléculaire



Liaison hydrogène intramoléculaire

## II-5/ Géométrie des édifices covalents

Toute molécule chimique adopte la **géométrie** lui offrant la **plus grande stabilité** pour laquelle **l'énergie totale est la plus faible**. Deux théories sont à la base de la détermination de la géométrie d'une molécule possédant un atome central :

- **La théorie V.S.E.P.R.** (Valence Shell Electron Pair Repulsion) qui recherche la minimisation des interactions de répulsion entre les électrons de valence.
- La théorie des hybridations qui consiste à réaliser des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques ayant le même nombre quantique  $n$  et des nombres  $l$  et  $m$  différents. Les orbitales résultantes sont appelées **orbitales hybrides**, elles se recouvrent pour donner lieu à des liaisons telles que :
  - Une liaison simple correspond à une liaison  $\sigma$  comme dans la molécule  $\text{H} - \text{Cl}$
  - Une liaison double correspond à une liaison  $\sigma$  et une liaison  $\pi$  comme dans le cas de la molécule  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
  - Une liaison triple correspond à une liaison  $\sigma$  et deux liaisons  $\pi$ , comme dans l'exemple la molécule  $\text{CH} \equiv \text{CH}$

## II-5-a/ La théorie VSEPR

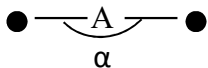
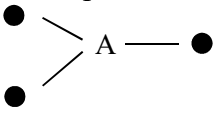
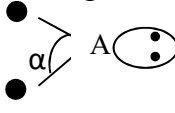
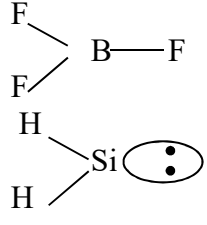
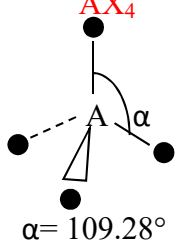
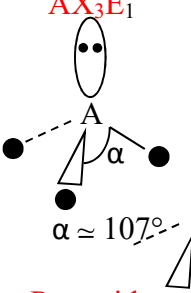
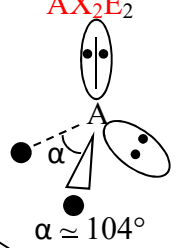
La théorie VSEPR classe les molécules par groupe d'appartenance **AX<sub>m</sub>En** avec :

**A** l'atome central, **X** les atomes liés à l'atome central A par des liaisons  $\sigma$ , **m** le nombre d'atomes X liés à l'atome central A, **E** le(s) doublet(s) libre(s), **n** le nombre de doublet(s) libre(s) autour de l'atome central A.

Les **règles de Gillespie** sont à l'origine de la théorie VSEPR ; elles stipulent que tous les doublets (**liants  $\delta$**  et **libres**) de la couche de valence de l'atome central A sont placés à la surface d'une sphère centrée sur le noyau et que les doublets d'électrons se positionnent de telle sorte que les répulsions électroniques soient minimales (les doublets sont situés aussi loin que possible les uns des autres).

Le tableau 1 suivant résume quelques arrangements des paires électroniques de valence en appliquant la théorie VSEPR.

Tableau 1 : Arrangements des paires électroniques de valence (théorie VSEPR).

Nombre total de doublets (n+m) Autour de l'atome central A	Géométrie de base n=0 doublets libres	n=1 doublet libre	n= 2 doublets libres	Exemple
<b>2</b> Arrangement linéaire	<b>AX<sub>2</sub></b> linéaire  $\alpha = 180^\circ$			H—Be—H
<b>3</b> Arrangement trigonale plan	<b>AX<sub>3</sub></b> triangulaire plane  $\alpha = 120^\circ$	<b>AX<sub>2</sub>E<sub>1</sub></b> Angulaire  $\alpha < 120^\circ$		
<b>4</b> Arrangement tétraédrique	<b>AX<sub>4</sub></b>  $\alpha = 109.28^\circ$ <b>Tétraédrique</b>	<b>AX<sub>3</sub>E<sub>1</sub></b>  $\alpha \approx 107^\circ$ <b>Pyramide trigonale</b>	<b>AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub></b>  $\alpha \approx 104^\circ$ <b>Angulaire</b>	