

Université L'Arbi Ben M'hidi
Faculté des sciences de la terre et de l'architecture
Département de Géologie
1^{ère} Année Tronc Commun Licence Géologie
Premier semestre
2021/2022

Cours : Chimie 1

Généralités

I. La structure de l'atome

Un atome est constitué :

- d'un noyau qui est lui-même formé de neutrons et de protons (de charge positive); les protons et les neutrons sont aussi appelés nucléons et la masse globale des nucléons est quasiment celle de l'atome ;
- d'un cortège d'électrons (de charge négative) autour du noyau et dont la charge équilibre celle du noyau.
- la masse de l'électron est environ 1800 fois plus faible que celle d'un nucléon ;
- la charge de l'électron est $1,6 \cdot 10^{-19}$ C (Coulombs) ;
- les énergies de liaison ou de dissociation sont exprimées en puissance de l'unité de base d'énergie qui est l'électron - volt (eV) avec $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ J.

Au sein de l'atome résident différents types de forces ou interactions qui assurent la cohésion et l'interaction entre les différents constituants de l'atome.

La nomenclature d'un atome s'écrit : A_ZX

- X représente le symbole chimique de l'élément auquel l'atome appartient ;
- A est le nombre de de masse = nombre de protons + nombre de neutrons ;
- Z est le numéro atomique = nombre de protons donc d'électrons.

Isotopes et isobares - noyaux stables et noyaux radioactifs

Les isotopes sont les différents atomes qui appartiennent à un même élément chimique. Ils ont :

- des propriétés chimiques identiques ;
- le même numéro atomique Z donc le même nombre de protons ;
- un nombre de masse A différent, donc un nombre de neutrons différent.

exemple : ${}^{123}_{53}\text{I}$ - ${}^{124}_{53}\text{I}$ - ${}^{125}_{53}\text{I}$ - ${}^{129}_{53}\text{I}$ - ${}^{131}_{53}\text{I}$ - ${}^{132}_{53}\text{I}$ - ${}^{135}_{53}\text{I}$

Les isobares sont des atomes qui ont :

- le même nombre de masse ;
- un numéro atomique différent, donc un nombre de protons différent.

exemple : ${}^{122}_{50}\text{Sn}$ (étain) ${}^{122}_{51}\text{Sb}$ (antimoine) ${}^{122}_{52}\text{Te}$ (tellure)

Qu'il s'agisse d'isotope ou d'isobare, ceux-ci sont radioactifs quand l'arrangement des nucléons dans le noyau est instable en raison d'un excès de neutrons ou de protons. Dans ce cas, les radionucléides tendent à retrouver une configuration stable en émettant un rayonnement qui peut être ionisant ou non ionisant.

On appelle donc radioactivité le processus par lequel certains noyaux atomiques émettent de façon spontanée un rayonnement. La radioactivité a été découverte par Henri Becquerel en 1896.

Les différents modes de radioactivité (ou de désintégration)

Le nombre de noyaux stables et de noyaux radioactifs naturellement présents sur la terre est d'environ 325 : par exemple, il existe 10 isotopes naturels de l'étain et 1 seul de l'iode.

Le nombre total d'isotopes (naturels et artificiels) est porté à environ 2000 à partir des réactions nucléaires effectuées en laboratoire (exemple : le technicium n'a que des isotopes radioactifs).

Si l'on reporte sur un graphique le nombre de neutrons (N) en fonction du nombre de protons (Z) déterminant tous les noyaux possible, on obtient le diagramme des nucléides stables et radioactifs. La courbe qui s'écarte de la médiane (N = Z) correspond aux noyaux stables.

On remarque donc que ceux-ci sont peu nombreux par rapport à l'ensemble des noyaux possibles. Cette courbe est appelée "ligne de stabilité bêta".

La ligne de stabilité ne se poursuit pas au delà du bismuth $^{207}_{83}\text{Bi}$, puisqu' au delà de ce noyau on ne trouve aucun nucléide stable. On se rend compte que tout noyau en dehors de cette ligne de stabilité va tendre à devenir stable par un mode ou un autre de transformation ou encore mode de radioactivité ou encore mode de désintégration.

Toute désintégration radioactive donne naissance à un élément chimique différent.

1. La désintégration bêta moins

- c'est celle que subissent les noyaux qui se situent dans la zone 1 et la partie gauche de la zone 3 ; ces 2 zones traduisent un excès de neutrons, par exemple : ^{131}I par rapport à ^{127}I stable
- en conséquence, la désintégration bêta moins s'écrit de la manière suivante : $^1_0\text{n} \rightarrow ^0_{-1}\text{e} + ^1_1\text{p} + ^0_0\tilde{\nu}_e$

Il s'agit de l'émission à partir d'un neutron (^1_0n) :

- d'un électron ($^0_{-1}\text{e}$) aussi appelé particule β
- d'un proton (^1_1p) pour équilibrer les charges
- d'un antineutrino électronique ($^0_0\tilde{\nu}_e$) en raison des lois de conservation de l'énergie, de la quantité de mouvement et de la charge électrique. L'antineutrino est une particule de masse infiniment petite et neutre

Le noyau se transforme donc de la manière suivante : $^A_Z\text{X} \rightarrow ^A_{Z+1}\text{Y} + \text{e} + \tilde{\nu}_e$

- c'est une transformation isobarique puisque le nombre de masse A est inchangé ;
- le diagramme d'énergie de ce rayonnement correspond à une émission selon un spectre avec peu de particules émises avec l'énergie maximale de 1,71 MeV et une énergie moyenne de l'ensemble des particules aux environs de 0,69 MeV, soit le tiers de l'énergie maximale ;
- c'est une radioactivité produite par l'interaction faible.

2. La désintégration bêta plus

C'est celle que subissent les noyaux qui se situent dans la zone 2 où l'on observe un excès de protons, par exemple : ^{124}I .

Elle s'écrit de la manière suivante : $^1_1\text{p} \rightarrow ^0_{+1}\text{e} + ^1_0\text{n} + ^0_0\text{n}_e$

Il s'agit de l'émission à partir d'un proton (^1_1p) :

- d'un anti-électron ($^0_{+1}\text{e}$) aussi appelé positon ou β^+
- d'un neutron (^1_0n)
- d'un neutrino électronique ($^0_0\text{n}_e$)

Le noyau se transforme donc de la manière suivante : $^A_Z\text{X} \rightarrow ^A_{Z-1}\text{Y} + \text{e} + \text{n}_e$

- c'est aussi une transformation isobarique ;
- le diagramme d'énergie de ce rayonnement est aussi un spectre d'émission. Cependant, on remarque qu'un certain nombre de particules sont émises pour les faibles énergies (la courbe démarre à l'origine des 2 axes). En effet, les particules β^+ subissent d'emblée une répulsion due aux charges positives des protons du noyau (à l'inverse des particules β^- qui subissent une attraction et nécessitent plus d'énergie pour être expulsées) ;
- c'est une radioactivité produite par l'interaction faible.

3. La capture électronique (C.E.)

- c'est un autre mode de désintégration que subissent les noyaux qui se situent dans la zone 2 où l'on observe un excès de protons, par exemple : ^{123}I et ^{125}I
- elle correspond à la capture d'un électron appartenant au cortège électronique par un proton du noyau. Si l'on se réfère à la structure de l'atome de Bohr, la probabilité de capture est plus élevée pour les électrons de la couche K que ceux de la couche L.

Elles'écrit de la manière suivante : $^1_1\text{p} + ^0_{-1}\text{e} \rightarrow ^1_0\text{n} + ^0_0\text{n}_e$

Le noyau se transforme donc de la manière suivante : $^A_Z\text{X} + \text{e} \rightarrow ^A_{Z-1}\text{Y} + \text{n}_e$

- c'est aussi une transformation isobarique.
- les conditions énergétiques requises pour la C.E. sont moins strictes que pour l'émission β^+ . Lorsque les 2 modes sont possibles, la C.E. est favorisée pour les atomes lourds. En effet, plus l'élément est lourd, plus le noyau est volumineux (Z élevé). Mais comme le rayon des orbites électroniques est indépendant de Z, les électrons de la couche K sont plus proches du noyau donc plus facilement attractibles.
- c'est une radioactivité produite par l'interaction faible.

La caractéristique importante de la C.E. est qu'elle s'accompagne d'une émission d'un rayonnement de désexcitation consécutive au réarrangement du cortège électronique (celui-ci se réarrange de proche en proche de manière à combler la lacune électronique) :

- ce rayonnement de désexcitation est soit l'émission d'un rayon X, soit l'émission d'un électron Auger ;
- les valeurs d'énergie des rayonnements X sont inférieures à 100 keV (elles dépendent de la valeur du numéro atomique Z par la relation: $E_X = Z^2/100$).

4. L'émission alpha

- c'est le mode de désintégration que subissent les noyaux lourds qui se situent dans la zone 3, par exemple : $^{210}_{84}\text{Po}$;
- il s'agit de l'émission de 2 protons et de 2 neutrons qui correspond au noyau d'hélium ou particule α .

Elle s'écrit de la manière suivante : $^A_Z\text{X} \rightarrow 2(^1_1\text{p}) + 2(^0_1\text{n})$

Le noyau se transforme donc de la manière suivante : $^A_Z\text{X} \rightarrow ^{A-4}_{Z-2}\text{Y} + ^4_2\text{He}$

- ce n'est pas une transformation isobarique
- le diagramme d'énergie de ce rayonnement est un spectre de raie
- Lors d'une émission α par un noyau de la partie gauche de la zone 3, on aboutit à un noyau qui se situe dans la zone 1 et qui à son tour émet un rayonnement β^-
- c'est une radioactivité produite par l'interaction forte
- l'émission des particules alpha est d'autant plus énergétique que la période du radionucléide est courte.

5. La désexcitation gamma

- la plupart des désintégrations engendrent des noyaux "fils" qui ne sont pas au niveau énergétique le plus bas. Ces noyaux sont dans un état excité ($^A_Z\text{X}^*$) ;
- les réarrangements de la structure du noyau qui en découlent correspondent donc à une désexcitation nucléaire : c'est l'isomérisme nucléaire.

Elle s'écrit de la manière suivante : $^A_Z\text{X}^* \rightarrow ^A_Z\text{X} + ^0_0\text{g}$

Il s'agit d'un rayonnement électromagnétique que l'on appelle rayonnement gamma ou photon gamma ($^0_0\gamma$). Le rayonnement gamma n'apparaît donc qu'à la suite d'une désintégration (α , β^- , β^+ et C.E.).

- c'est une transformation isobarique
- le diagramme d'énergie de ce rayonnement est un spectre de raie
- l'énergie du photon g est égale à l'énergie d'excitation du noyau fils dont il est issu et la gamme d'énergie de ce type de rayonnement est : $60 \text{ KeV} < E_\gamma < 3 \text{ MeV}$
- c'est une radioactivité produite par l'interaction électromagnétique.

II. Les lois de la radioactivité

- 1. La décroissance radioactive

- La loi de décroissance des noyaux radioactifs a été établie expérimentalement en 1902 par Rutherford et Soddy.
- Définition : Le nombre, dN , de désintégrations nucléaires spontanées qui se produisent dans une quantité donnée de matière pendant un temps infiniment petit, dt , est proportionnel au nombre d'atomes radioactifs (N) et au temps (dt) selon la relation : $dN = -\lambda \cdot N \cdot dt$ (1)
- Où λ est la constante radioactive et c'est une caractéristique du radionucléide.

Par intégration, on obtient :	$N_t = N_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t)$ (2)
Où :	<ul style="list-style-type: none"> • N_0 est le nombre d'atomes radioactifs présents à l'instant initial • N_t est le nombre d'atomes radioactifs présent à l'instant t

2. La période radioactive T

Définition : La période radioactive d'un radionucléide, T , est le temps nécessaire pour que la moitié des atomes radioactifs présents initialement se soient désintégrés.

Au bout d'un temps t correspondant à une période T , on a : $N_T = N_0 / 2 = N_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot T)$

Soit : $\lambda \cdot T = \ln 2 \Rightarrow T = 0,693 / \lambda$ (3)

La période radioactive d'un radionucléide est une caractéristique de celui-ci et sa valeur est extrêmement variable. Exemple :

- $^{212}_{84}\text{Po}$ (polonium) = $0,3 \cdot 10^{-6}$ seconde
- $^{232}_{90}$ (thorium) = $1,4 \cdot 10^{10}$ ans

3. L'activité : A

Définition : L'activité A d'un radionucléide est le nombre de désintégrations qui se produisent par unité de temps dans une quantité donnée de ce radionucléide.

L'activité représente donc la vitesse de désintégration du radionucléide :	$A = dN / dt$
Compte-tenu des relations (1) et (2), on obtient :	$A = \lambda \cdot N = (0,693 / T) \cdot N$ (4)
On peut ainsi montrer que :	$A_t = A_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t)$ (5)
Donc l'activité diminue de moitié au bout d'une période.	
<ul style="list-style-type: none"> • L'unité est le BECQUEREL (Bq): 1 Bq = 1 désintégration par seconde • L'ancienne unité encore très utilisée est le Curie (Ci): 1 Ci = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq 	

4. La relation masse-activité

D'après la définition de l'activité, on peut dire que : une activité de 1 Bq est l'activité d'une quantité de radionucléide dans laquelle le nombre moyen de désintégrations par seconde est égal à 1.

La masse molaire M d'un radionucléide est la masse de N_A atomes où N_A = nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$. La masse m de N atomes correspondant à une activité A, est :

$$m = \frac{M \cdot N}{N_A}$$

D'après la relation : $A = \lambda \cdot N = (0,693 / T) \cdot N$ (4)

$$m = \frac{M}{N_A} \cdot A \cdot \frac{T}{0,693} = 0,24 \cdot 10^{-23} \cdot M \cdot A \cdot T$$

avec : m et M sont exprimés en gramme, A en Bq et T en seconde.

Donc, la masse de radionucléide correspondant à une activité donnée est d'autant plus grande que la période du radionucléide est longue et que sa masse molaire est élevée.

5. Période biologique et période effective

Un radionucléide ayant pénétré dans l'organisme peut soit :

- se répartir de façon homogène dans tout l'organisme, par exemple : tritium, ^{24}Na , ^{36}Cl ;
- soit se concentrer dans un ou plusieurs organes cibles, par exemple : ^{131}I dans la thyroïde.

Dans le second cas, l'élimination de l'activité incorporée s'effectue par la combinaison de la décroissance radioactive du radionucléide et de l'élimination biologique propre à l'organe cible. En première approximation, on peut considérer que l'élimination biologique obéit à une loi exponentielle de période biologique T_b , qui est le temps nécessaire pour que la moitié de la quantité d'une substance introduite dans un organe en soit éliminée.

La loi globale peut alors s'écrire :	$A = A_0 \cdot \exp \left(- \left(\frac{\ln 2}{T} + \frac{\ln 2}{T_b} \right) \cdot t \right)$
Et l'on définit une période effective, T_e :	$\frac{1}{T_e} = \frac{1}{T} + \frac{1}{T_b}$

Le tableau suivant illustre cette notion de période effective :

Radionucléide	Organe cible	T	T_b	T_e
---------------	--------------	---	-------	-------

${}^3_1\text{H}$	organisme entier	12 ans	10 jours	10 jours
${}^{131}_{53}\text{I}$	thyroïde	8 jours	140 jours	7,6 jours
${}^{239}_{94}\text{Pu}$	os	24400 ans	200 ans	200 ans

III. La méthode de datation au carbone 14

Les 3 principaux isotopes naturels du carbone sont :

En conséquence, dans les organismes vivants, il existe 1 atome de carbone 14 pour 10^{12} atomes de carbone 12.

- l'isotope 14 du carbone est formé dans la haute atmosphère *via* les radiations des neutrons cosmiques sur l'azote 14 selon la réaction : ${}^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{p}$
- le carbone 14 est rapidement oxydé en ${}^{14}_6\text{CO}_2$ et intègre le cycle cellulaire via la photosynthèse (plante) et l'alimentation (animaux)
- ainsi les organismes vivants échangent du carbone 12 contre du carbone 14 tout au long de leur existence. La proportion de cet isotope chez les organismes vivants est à peu près équivalente à celle détectée dans l'atmosphère
- quand les organismes meurent, l'échange est arrêté et le stock de carbone 14 commence à décroître selon la période de cet isotope.

La méthode de datation au carbone 14 repose donc sur la vitesse de décroissance de cet isotope.

En effectuant le rapport (${}^{14}_6\text{C} / {}^{12}_6\text{C}$), on peut dater la mort de l'organisme : moins la teneur en ${}^{14}_6\text{C}$ est élevée, plus la date de la mort est ancienne.

Par cette méthode, on peut dater des matériaux remontant à - 40.000 ans.

Chapitre 1 : Classification périodique des éléments

I Notion d'élément chimique

Lavoisier : La matière est constituée d'un nombre limité de constituants de base : les éléments chimiques (H, C, N...).

Conservation de la quantité de ces éléments au cours d'une réaction chimique quelconque.

Dalton : La matière est constituée d'atomes.

Les éléments chimiques diffèrent par la structure des atomes associés à ces éléments. (En fait c'est le nombre de protons Z , numéro atomique, qui définit la nature de l'élément). Différents atomes associés à un même élément sont des isotopes.

Exemple : hydrogène H

Hydrogène $1p0n$

Deutérium $1p1n$

Tritium $1p2n$

Une mole = N_a ($6,02 \cdot 10^{23}$) est le nombre d'atomes de carbone dans 12,00000g de ^{12}C

$M_{\text{elt chimique}}$ (masse molaire) : masse de N_a atomes de l'élément.

M tient compte en général de la composition isotopique de l'élément

Exemple :

$$\left. \begin{array}{l} 98,9\% \quad ^{12}\text{C} \\ 1,1\% \quad ^{13}\text{C} \\ \text{traces} \quad ^{14}\text{C} \end{array} \right\} \Rightarrow 12,011 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La masse molaire isotopique sert pour un isotope en particulier ; la masse molaire atomique tient compte des proportions des isotopes de l'atome.

Pour avoir les masses molaires atomiques, on peut les trouver expérimentalement en connaissant $M_{\text{C}} = 12,00000 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ permet de trouver O...)

Mendeleïev réalise une classification pour M croissant en faisant apparaître sur une même ligne des éléments qui ont les mêmes propriétés chimiques.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104.4	Pt = 197.4
			Fe = 56	Ru = 104.4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106.6	Os = 199
H = 1			Cu = 63.4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9.4	Mg = 24	Zn = 65.2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27.4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210
	O = 16	S = 32	Se = 79.4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85.4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87.6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75.6	Th = 118?		

1869 – Première classification des éléments de Mendeleïev. Hormis l'orientation, ce tableau a déjà le format des tableaux périodiques modernes

II Le tableau périodique

A) Caractéristiques générales

Classification en 18 colonnes (groupe), 7 lignes (période) par numéro atomique croissant (nombre de protons dans le noyau atomique)

Dans une même colonne, on trouve les éléments d'une même famille chimique.

Moyen mnémotechnique pour les éléments :

2^{ème} période : "Lili Bêche Bien Comme Notre Oncle François Nestor"

3^{ème} période : "Napoléon Mangea Allègrement Six Poulets Sans Claquer d'Argent"

A connaître : les trois premières lignes et la dernière colonne.

B) Familles du tableau périodique

1) Alcalins

1^{ère} colonne : Li, Na, K...

Métaux réducteurs, cations très stables, forment des cristaux ioniques avec les halogènes.

2) Alcalino-terreux

2^{ème} colonne : Be, Mg, Ca...
Métaux réducteurs. Composés ioniques calcaires.

3) Halogènes

Avant-dernière colonne : F, Cl, Br, I...
Oxydants très puissants, anions très stables. Composés ioniques avec les éléments de la première et deuxième colonne, liaisons de covalence.

4) Gaz rares

Dernière colonne : He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn...
Chimiquement inertes, existent sous forme atomique. Pour les plus gros, liaisons possibles avec les halogènes.

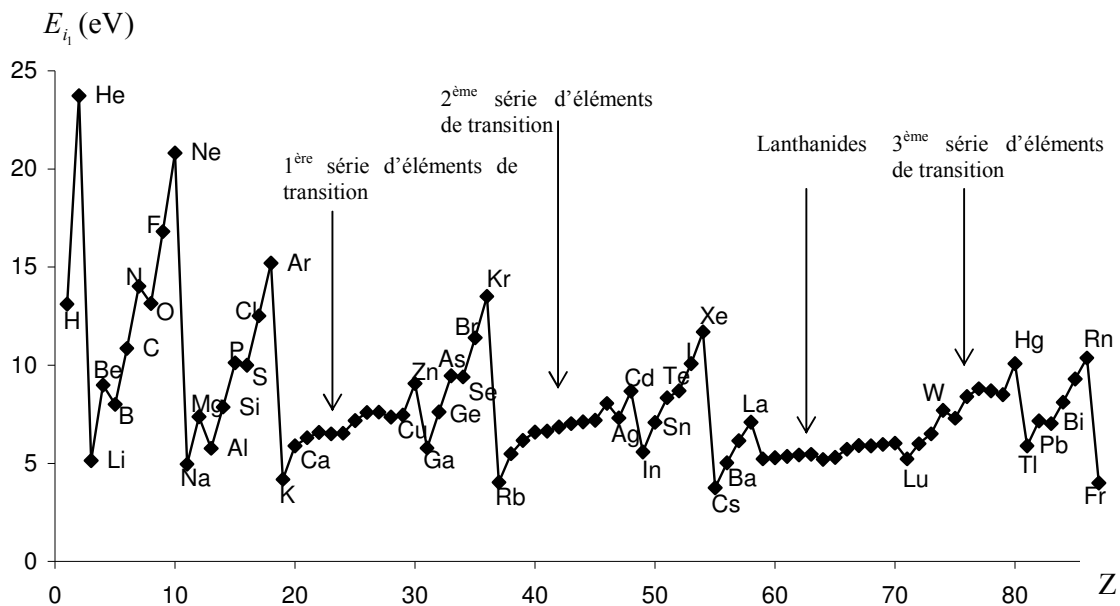
III Evolution de quelques propriétés atomiques

A) Energie de 1^{ère} ionisation

$X = X^+ + e^-$ est une réaction endothermique

E_i : Énergie de 1^{ère} ionisation, correspond à l'énergie à fournir pour ioniser une fois un atome.

Exemple : pour l'hydrogène, $E_i = 13,6\text{eV}$



Variation des énergies de 1^{ère} ionisation avec Z

B) Affinité électronique

$X + e^- = X^-$ est une réaction exothermique

A ou E_a : Affinité électronique, correspond à l'énergie libérée par la réaction.

Affinités électroniques E_a (eV)							He : -0,50	
H : 0,76	Li : 0,62	Be : ≤ 0	B : 0,30	C : 1,26	N : -0,07	O : 1,46	F : 3,40	Ne : -1,20
Na : 0,56	Mg : ≤ 0	Al : 0,46	Si : 1,39	P : 0,75	S : 2,07	Cl : 3,62	Ar : -0,99	
K : 0,50	Ca : 0,02	Ga : 0,30	Ge : 1,20	As : 0,81	Se : 2,02	Br : 3,37	Kr : -0,99	
Rb : 0,49	Sr : 0,05	In : 0,30	Sn : 1,20	Sb : 1,07	Te : 1,97	I : 3,06	Xe : -0,80	

C) Electronégativité de Mulliken

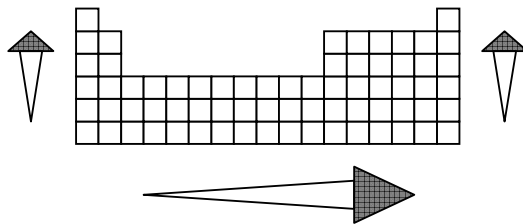
L'électronégativité d'un élément mesure l'affinité de cet élément pour les électrons. C'est la moyenne de deux tendances :

- Aptitude à garder ses électrons (mesurée par E_i)
- Aptitude à capter des électrons (affinité électronique)

$$E_{\text{Mulliken}} = \frac{E_i + A}{2} \times k \text{ avec } k = 0,317 \text{eV}^{-1} \text{ (sans dimension)}$$

Tableau périodique et sens de variation de :

- l'énergie d'ionisation
- l'affinité électronique
- et de l'électronégativité



Classification périodique des éléments

Bloc <i>s</i>		Bloc <i>d</i>										Bloc <i>p</i>						
Li 3	Be											B	C	N	O	F	Ne 10	
Na 11	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar 18	
K 19	Ca	21															Kr 36	
		39															Xe 54	
37		57	72														Rn 86	
55		89	104															
		58	Lanthanides (4 <i>f</i>)									71						
		90	Actinides (5 <i>f</i>)									103						

Eléments du groupe *s*

Eléments du groupe *p*

Tableau de Mendeleïev actuel

I A												VIII A											
¹ H	II A																				² He		
³ Li	⁴ Be	Eléments du groupe <i>d</i>										⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne						
¹¹ Na	¹² Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	← VIII →	I B	II B	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar								
¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr						
³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe						
⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn						
⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac																					

Eléments du groupe *f*

⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu
⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lw

Chapitre 2 : Réactions en solution aqueuse

I Réactions acide/base

A) Définition, exemples

1) Définition de Bronsted

Acide : espèce donneuse de proton H^+

Base : espèce accepteuse de proton H^+

$A = B + H^+$ ou $AH = A^- + H^+$

AH/A^- : couple acide/base conjugués

Remarque : autre notation BH^+/B ; $BH^+ = B + H^+$

2) Couples de l'eau

H_2O est une base dans le couple H_3O^+/H_2O

H_2O est un acide dans le couple H_2O/HO^-

H_2O est un ampholyte/une espèce amphotère

* $pH = -\log[H_3O^+]$ ou $pH = -\log h$ où $h = [H_3O^+]$

* $pOH = -\log[HO^-]$

Réaction d'autodissociation de l'eau :

$H_2O + H_2O = HO^- + H_3O^+$

Cette réaction obéit à la loi d'action de masse :

$K_e(T)$: produit ionique de l'eau (à $25^\circ C$, $K_e(25^\circ C) = 1,0 \cdot 10^{-14}$)

A l'équilibre :

$[H_3O^+]_{\text{éq}} [HO^-]_{\text{éq}} = K_e$

$\Leftrightarrow -\log[H_3O^+]_{\text{éq}} - \log[HO^-]_{\text{éq}} = -\log K_e$

$\Leftrightarrow pH_{\text{éq}} + pOH_{\text{éq}} = pK_e = 14$ (à $25^\circ C$) avec $pK_e = -\log K_e$

3) Exemples de couples acide/base conjugués

Acide éthanoïque : $CH_3-COOH = CH_3-COO^- + H^+$

Acide carbonique : $H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$ (HCO_3^- : hydrogénocarbonate, ampholyte)

$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$ (CO_3^{2-} : ion carbonate)

Acide chlorhydrique : $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ (acide fort)

Ammoniaque : $NH_4^+ = NH_3 + H^+$

(NH_3 : ammoniaque ; NH_4^+ : ammonium)

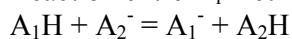
Soude : $Na^+ + H_2O \leftarrow NaOH + H^+$ (base forte)

Potasse : $K^+ + H_2O \leftarrow KOH + H^+$ (idem)

B) Réactions acide/base constante d'acidité

- Réaction acide/base

Réaction entre A_1H et A_2^- :

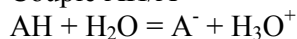


$$\text{Constante de réaction } K(T) = Q_{\text{eq}} = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_2^-][A_1H]}$$

- Constante d'acidité K_a :

Couple H_3O^+/H_2O

Couple AH/A^-

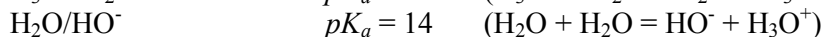
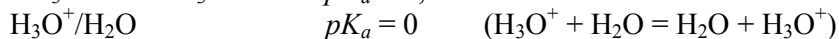


$$K_a(T) = Q_{\text{eq}} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH] \times C^0}$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log \frac{[A^-]}{[AH]} - pH$$

$$\text{Donc } pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (\text{à l'équilibre})$$

Exemples :

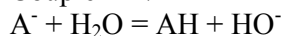


(à 25°C)

- Constante de basicité K_b :

Couple H_2O/HO^-

Couple AH/A^-



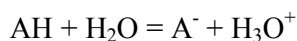
$$K_b(T) = Q_{\text{eq}} = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-] \times C^0}$$

$$\text{On a : } K_b = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-] \times C^0} = \frac{[HO^-][H_3O^+]}{C^{0^2}} \frac{[AH] \times C^0}{[A^-][H_3O^+]} = K_e \times \frac{1}{K_a}$$

$$\text{Donc } K_e = K_b \times K_a$$

$$pK_e = pK_b + pK_a \quad (pK_b = -\log K_b)$$

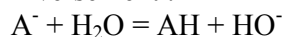
C) Force relative des acides et des bases



$$K = K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH] \times C^0}$$

L'acide AH sera d'autant plus fort/plus réactif/meilleur donneur de H^+ que le K_a sera grand/le pK_a sera petit.

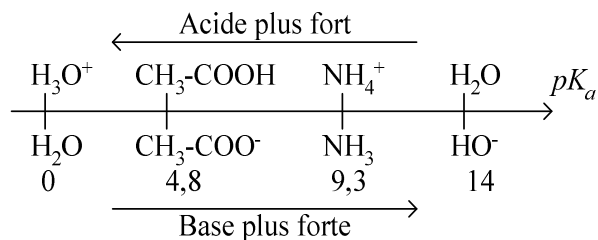
Inversement :



$$K = K_b = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-] \times C^0}$$

La base A^- sera d'autant plus forte/plus réactive/meilleur accepteuse de H^+ que le K_b sera grand/le pK_b sera petit ou que le K_a sera petit/le pK_a sera grand.

Echelle des pK_a :



Définition :

- Acide fort : acide plus fort que H_3O^+ $pK_a < 0$
Base conjuguée plus faible que H_2O → Base nulle
- Base forte : base plus forte que HO^- $pK_a > 14$
Acide conjugué plus faible que H_2O → Acide nul

D) Domaines de prédominance

Couple AH/A^- en solution aqueuse

$$A \text{ l'équilibre, } pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

- La forme acide est prédominante si $[AH] \geq 10[A^-]$ (le 10 est arbitraire).

$$\Leftrightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} \leq \frac{1}{10} \Leftrightarrow \log \frac{[A^-]}{[AH]} \leq -1$$

$$\Leftrightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \leq pK_a - 1$$

- La forme basique sera prédominante si $[A^-] \geq 10[AH]$

$$\Leftrightarrow pH \geq pK_a + 1$$

- Cas $[A^-] = [AH] \Leftrightarrow pH = pK_a$

Diagramme de prédominance :

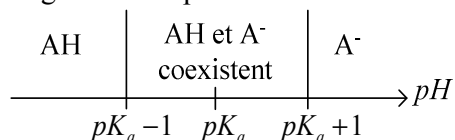
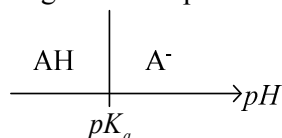


Diagramme de prédominance simplifié (facteur 1 au lieu de 10) :

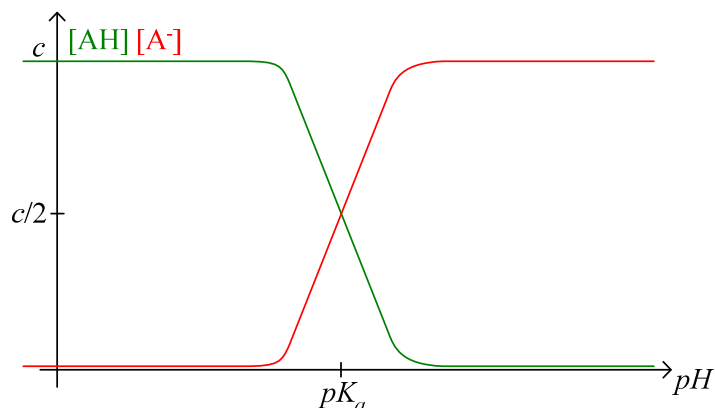


- Application :

Indicateur coloré = couple AH/A⁻

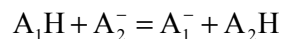
Exemple : phénophtaléine $pK_a = 9$. AH incolore, A⁻ violacé.

- $[AH] + [A^-] = c$, c étant la concentration de la solution d'acide ou de base faible.



E) Aspect quantitatif des réactions acide/base

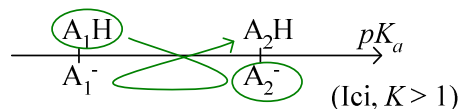
1) Utilisation de l'échelle des pK_a



$$K(T) = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_2^-][A_1H]} = \frac{K_a(A_1)}{K_a(A_2)}$$

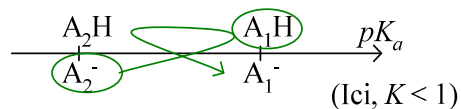
$$K > 1 \Leftrightarrow pK_a(A_1) < pK_a(A_2)$$

$$K < 1 \Leftrightarrow pK_a(A_1) > pK_a(A_2)$$



Règle du γ : traduit le caractère avancé/quantitatif de la réaction.

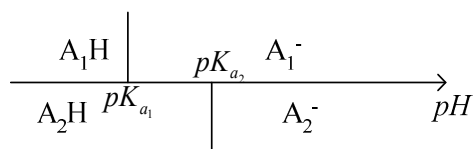
La réaction est presque totale si $K \geq 10^4$, soit $pK_a(A_2) - pK_a(A_1) \geq 4$



Le γ est inversé ; la réaction est donc limitée.

Si $K \leq 10^{-4}$, la réaction est quasi-nulle

2) Utilisation des diagrammes de prédominance



Dans ce cas là :

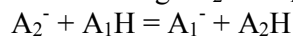
Si $pH < pK_{a_1}$, A_1H et A_2H coexistent

Si $pK_{a_1} < pH < pK_{a_2}$, A_1^- et A_2H coexistent

Si $pH > pK_{a_2}$, A_1^- et A_2^- coexistent

Remarque : A_2^- et A_1H ne peuvent pas coexister à l'équilibre.

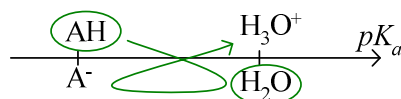
Si on mélange A_2^- et A_1H , on obtiendra une réaction quantitative :



→
Sens favorisé

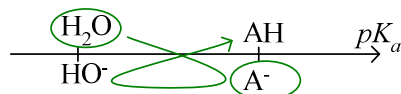
3) Acides et bases fortes

Pour un acide fort AH :



La réaction $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$ est quantitative. L'acide fort est considéré comme complètement dissocié si $pK_a < -4$

Il en est de même avec la base forte A^- du côté de 14 :

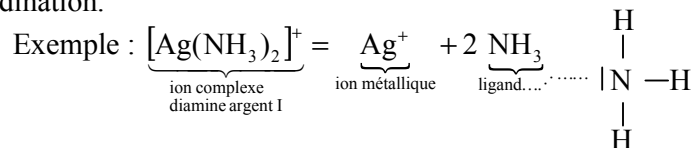


La réaction $A^- + H_2O = AH + HO^-$ est quantitative, et A^- est considéré comme complètement dissocié si $pK_a > 18$

II Réaction de complexation

A) Définition

Complexe : ion métallique associé à un ou plusieurs ligands pour des liaisons de coordination.



Structure électronique de l'ion complexe :



NH_3 est un ligand monodentate (un doublet non liant lié à l'ion métallique)

Notation symbolique : $C \overset{\text{destruction}}{\rightleftharpoons} M + nL$
 $\leftarrow \text{formation}$

C : ion complexe, donneur de ligand
M : ion métallique, accepteur de ligand
L : ligand
n : indice de coordination

B) Nomenclature

Nom du complexe :

ion *indice – ligand ion métallique nombre d'oxydation de l'ion métallique*

Si la charge du ligand est négative, *ligand* → *ligand + "o"*

Si la charge de l'ion complexe est négative, *ion métallique* → *ion métallique + "ate"*

Exemples :

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$: ion tetra - amine cuivre I

$[\text{Pt}(\text{Cl})_6]^{4-}$: ion hexa - chloro platinate II

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: ion hexaqua fer III

$[\text{HgI}]^+$: ion iodo mercure II

C) Constante d'équilibre

Pour la réaction $C = M + nL$

On définit la constante d'équilibre K_d ou K_i : constante de destruction/d'instabilité.

$$pK_i = -\log(K_i)$$

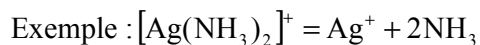
De même pour la réaction inverse : K_f ou K_s : constant de formation/de stabilité

$$\text{A l'équilibre chimique, } K_i = \frac{[\text{M}] \times [\text{L}]^n}{[\text{C}]} = \frac{1}{K_s} \text{ ou } pK_i = -pK_s$$

L'ion complexe sera plus fort/plus réactif/moins stable/meilleur donneur de ligand si K_i augmente ou pK_i diminue

L'ion métallique sera plus fort/plus réactif/meilleur accepteur de ligand si K_i diminue ou pK_i augmente.

D) Domaines de prédominance



$$K_i = \frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 10^{-7,2} ; pK_i = 7,2$$

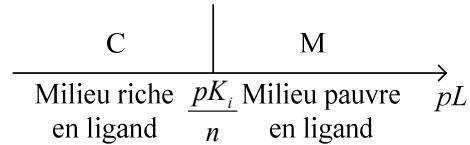
$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_i} \Leftrightarrow \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]} = \log \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_i}$$

$$\text{On note } pL = -\log[L]$$

$$\text{Donc } \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]} = -2pL + pK_i$$

$$\text{L'ion complexe est prédominant si } \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]} \geq 1 \Leftrightarrow pL \leq \frac{1}{2} pK_i \left(= \frac{1}{n} pK_i \right)$$

$$\text{De même, l'ion métallique est prédominant si } pL \geq \frac{1}{2} pK_i$$

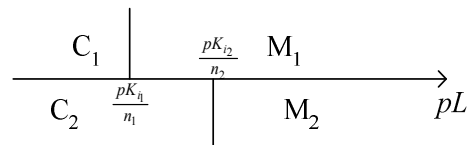


E) Compétition entre réactions de complexation à ligand commun

Couple C_1/M_1 , pK_{i1} , réaction $C_1 = M_1 + n_1L$

Couple C_2/M_2 , pK_{i2} , réaction $C_2 = M_2 + n_2L$

Domaines de prédominance (ici, $\frac{pK_{i1}}{n_1} < \frac{pK_{i2}}{n_2}$)



À l'équilibre :

Si $pL < \frac{pK_{i1}}{n_1}$, C_1 et C_2 coexistent

Si $pL > \frac{pK_{i2}}{n_2}$, M_1 et M_2 coexistent

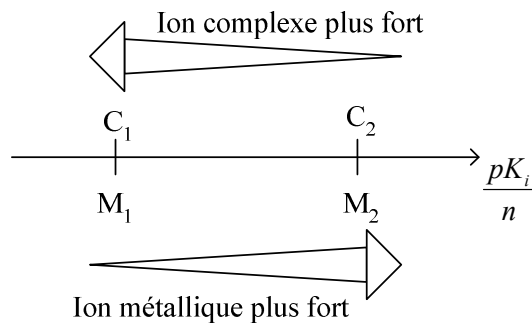
Si $\frac{pK_{i1}}{n_1} < pL < \frac{pK_{i2}}{n_2}$, M_1 et C_2 coexistent

Il n'y a pas de domaine de coexistence de C_1 et M_2 . La réaction $n_2C_1 + n_1M_2 \rightarrow n_2M_1 + n_1C_2$ est donc quantitative (voire quasi-totale)

Inversement, $n_2M_1 + n_1C_2 = n_2C_1 + n_1M_2$ est très limitée, (voire nulle)

F) Echelle des pK_i/n .

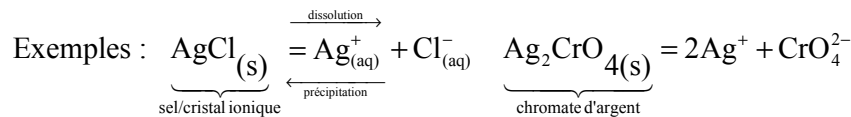
La force des ions complexes est mesurée par $\frac{pK_i}{n}$:



La règle du γ/γ inversé reste toujours valable

III Réactions de précipitation

A) Définition



Le sel est électriquement neutre ; on peut donc accéder aux proportions de ses ions constitutifs.

On définit le produit de solubilité K_s : quotient de la réaction directe (dissolution).

K_s dépend de la température. $pK_s = -\log(K_s)$

Quand K_s augmente (pK_s diminue), la solubilité du sel augmente

Quand K_s diminue (pK_s augmente), la solubilité du sel diminue

B) Solution saturée et non saturée

1) Equilibre chimique (retour)

Pour les réactions acide/base ou de complexation :



$$Q = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_2^-][A_1H]} \quad / \quad Q = \frac{[M][L]^n}{[C]}$$

$Q_{\min} = 0$ $Q_{\max} = +\infty$. Comme $0 \leq K_s \leq +\infty$ (!!), l'équilibre chimique peut forcément être atteint. Donc $Q_{\text{final}} = Q_{\text{eq}} = K_s$.

Pour la réaction de précipitation : $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.

$$Q = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$$

$$Q_{\min} = 0 \quad Q_{\max} = [\text{Ag}^+]_{\max} [\text{Cl}^-]_{\max} < +\infty$$

Donc si $K \geq Q_{\max}$, $Q_{\text{final}} \leq Q_{\text{eq}} = K_s$

si $K \leq Q_{\max}$, $Q_{\text{final}} = Q_{\text{eq}} = K_s$

2) Solution saturée

C'est le cas où $Q_{\min} < K_s < Q_{\max}$ pour des conditions initiales données.

La réaction se produit jusqu'à un état final (équilibre chimique)

$$Q_{\text{final}} = Q_{\text{éq}} = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = K_s(T)$$

Il reste donc du précipité ; la solution est saturée

3) Solution non saturée

C'est le cas où $0 < Q_{\max} < K_s$

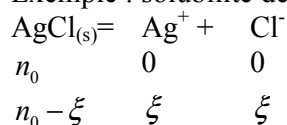
A l'état final, $Q_{\text{final}} = Q_{\max} < K_s(T)$

Ce n'est pas un équilibre chimique, le précipité est absent (solution non saturée). Dans l'état final, $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] < K_s(T)$

C) Solubilité d'un sel

Définition : s = nombre de moles de sel qu'on peut dissoudre par litre.

Exemple : solubilité de $\text{AgCl}_{(s)}$ dans $V = 1\text{L}$ d'eau



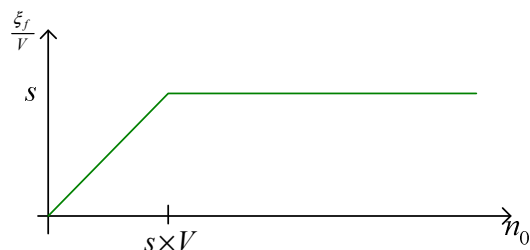
$$Q_{\text{final}} = \frac{\xi^2}{V^2} \leq K_s$$

$$\xi_{\text{max}} = s \times V \quad \text{lorsque } Q_{\text{final}} = K_s$$

$$\Leftrightarrow s^2 = K_s$$

$$\Leftrightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-9,6}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Dissolution du chlorure d'argent :

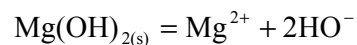


Tout le sel ajouté au-delà de $s \times V$ s'accumule, sans réagir, au fond du récipient

D) Domaine d'existence du précipité

Exemple : solution de concentration C d'hydroxyde de magnésium $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$, de $pK_s = 11$.

1) Solution saturée en $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$



$$K_s = Q_{\text{éq}} = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2$$

$$[\text{Mg}^{2+}] + \frac{n_{\text{Mg(OH)}_{2(s)}}}{V} = cte = C \quad (\text{conservation du magnésium})$$

$$\text{Donc } [\text{Mg}^{2+}] < C$$

$$\text{Donc } K_s < C[\text{HO}^-]^2$$

$$\Leftrightarrow [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} > \left(\frac{K_s}{C}\right)^{1/2}$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < K_e \sqrt{\frac{C}{K_s}}$$

$$\Leftrightarrow pH > pK_e + \frac{1}{2}pC - \frac{1}{2}pK_s \quad (\text{avec } pC = -\log C)$$

2) Solution non saturée

$$Q_f = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2 < K_s$$

$$\text{On a, à l'équilibre, } [\text{Mg}^{2+}] = C$$

$$\text{Donc } [\text{HO}^-]^2 < \frac{K_s}{C} \Leftrightarrow \dots \Leftrightarrow pH < pK_e + \frac{1}{2}pC - \frac{1}{2}pK_s$$

Chapitre 3 : Structure électronique des atomes

I Nombres quantiques

A) Origine théorique

La résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire pour les électrons dans les atomes donne un certain nombre de solutions ψ , qu'on peut indexer par quatre entiers n, l, m_l, m_s , appelés nombres quantiques.

1) Quantification d'espace

- $n \in \mathbb{N}^*$: nombre quantique principal ou numéro de couche, directement lié à la distance moyenne entre l'électron et le noyau ou à l'énergie de l'électron.

Exemple : l'hydrogène

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = \frac{-13,6\text{eV}}{n^2}$$

$$R_n = n^2 R_1 \quad (R_1 : \text{rayon de Bohr})$$

- $l \in [0, n-1]$: nombre quantique azimutal ou numéro de sous-couche. L'énergie de l'électron dépend (un peu) de l ($E(n, l)$). l est lié à la quantification du moment cinétique $\|\vec{\sigma}_0\|$

On représente l par une lettre :

$$l = 0 \leftrightarrow s \quad l = 1 \leftrightarrow p \quad l = 2 \leftrightarrow d$$

$$l = 3 \leftrightarrow f \quad l = 4 \leftrightarrow g \dots (h, i \dots)$$

- $-l \leq m_l \leq l$: nombre quantique magnétique. E dépend aussi de m_l si l'atome est plongé dans un champs magnétique. (m_l est lié à la quantification de $\sigma_z = \vec{\sigma}_0 \cdot \vec{e}_z$)

Le triplet (n, l, m_l) est appelé orbitale ou case quantique ; il contient toute l'information sur la particule quantique.

Exemple : orbitales associées à $n = 3$: $l = 0, 1$ ou 2

* $l = 0 \Rightarrow m_l = 0$; notation : $3s$ (sans ambiguïté car on a forcément $m_l = 0$)

* $l = 1 \Rightarrow m_l = -1, 0$ ou 1 ; $3p_{-1}, 3p_0, 3p_1$

* $l = 2 \Rightarrow m_l = -2, -1, 0, 1$ ou 2 ; $3d_{-2}, 3d_{-1}, 3d_0, 3d_1, 3d_2$

Nombre d'orbitales : $1 + 3 + 5 = 9 = 3^2$

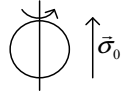
$$\text{Nombre d'orbitales pour } n : \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \times \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2$$

2) Quantification de spin

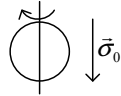
Vision classique du spin : correspond à la rotation propre de la particule :



En mécanique quantique, le spin est quantifié. On a deux possibilités :



; alors $m_s = +1/2$, notation : \uparrow

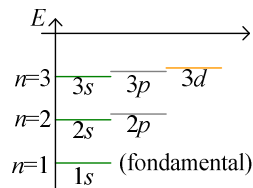


; alors $m_s = -1/2$, notation : \downarrow

Le quadruplet (n, l, m_l, m_s) est un état quantique. Pour une orbitale, on a ainsi deux états quantiques, et à un numéro de couche n seront associés $2n^2$ états quantiques.

B) Niveaux d'énergie de l'atome

A un état quantique correspond une fonction d'onde ψ_{n,l,m_l,m_s} , d'énergie $E(\psi_{n,l,m_l,m_s}) = E(n, l)$ (on suppose qu'on a pas de champs magnétique, ainsi E ne dépend pas de m_l)



Un niveau d'énergie est dit dégénéré lorsque plusieurs orbitales sont associées à cette énergie. A n fixé, $E(n, l)$ est une fonction légèrement croissante de l .

On n'a pas d'entrecroisement des niveaux d'énergie associés à des n différents (ici, par exemple, on aurait $E(3, d) < E(4, s)$)

II Configuration électronique des atomes

Comment se répartissent les électrons dans les différents états quantiques ψ_{n,l,m_l,m_s} accessibles ?

A) Principe de stabilité

Les électrons se disposent dans les différents états quantiques de sorte que $E_{\text{total}} = \sum_{i \text{ électrons}} E_i$ soit le plus faible possible (la masse du noyau est très grande devant

celle de l'électron, donc $E_{\text{noyau}} \ll E_{\text{électron}}$: voir cours de mécanique sur les système de deux particules)

Exemple : pour l'hydrogène, on a un électron, situé dans l'état $n = 1$ d'énergie $E_1 = -13,6\text{eV}$

B) Principe de Pauli

Chaque état quantique est occupé par 0, ou 1 électron. Ainsi, chaque orbitale contient :

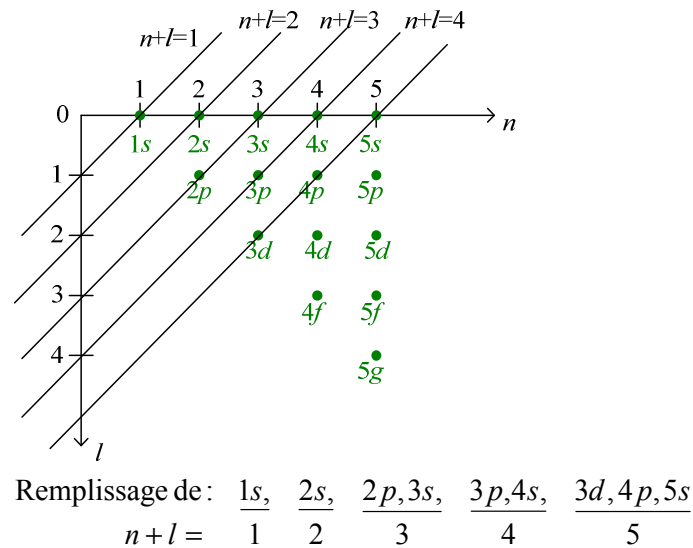
0 électron

1 électron

2 électrons (spins appariés ou antiparallèles)

C) Règle de Klechkowski (empirique)

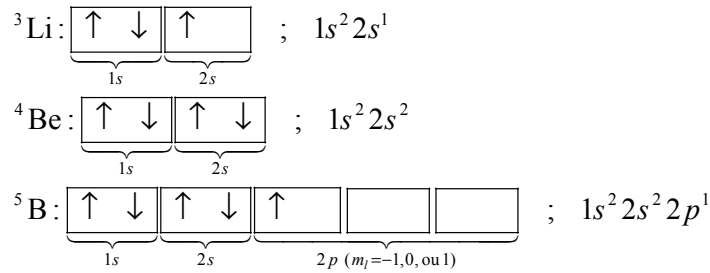
Le remplissage des orbitales se fait suivant les valeurs croissantes de $n+l$. A égalité, on remplit les orbitales du n le plus faible en premier.



D) Configuration électronique des atomes

^1H : ; $1s^1$ (le 1 représente le nombre d'électrons sur l'orbitale)

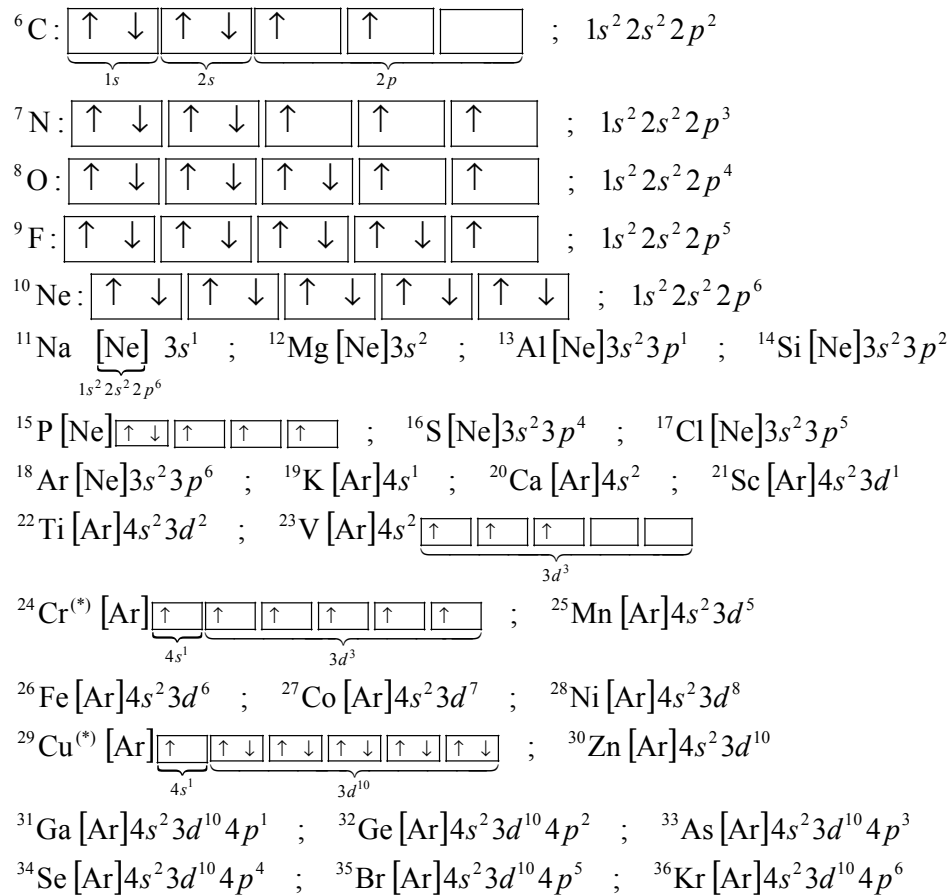
^2He : ; $1s^2$



Règle de Hund :

Lorsqu'un niveau d'énergie est dégénéré, l'état le plus stable correspond au maximum d'électrons non appariés. $\uparrow \uparrow$ est plus stable que $\uparrow \downarrow$.

Lorsqu'il existe des électrons célibataires (non appariés), l'atome est dit paramagnétique. Si au contraire tous les électrons sont appariés, il est dit diamagnétique.



E) Electrons de cœur et électrons de valence

Electrons de valence : ce sont les électrons associés à la plus grande valeur de n et les électrons en cours de remplissage (ou qui viennent de l'être).

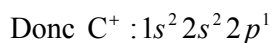
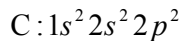
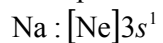
Electrons de cœur : ce sont les autres électrons (il ne participent pas aux réactions chimiques)

F) Configuration électronique des ions

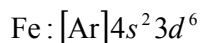
1) Cations

On enlève les électrons les moins liés à l'atome/ les plus énergétiques pour obtenir la configuration électronique du cation.

Exemples :



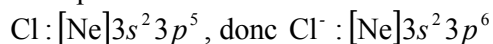
Attention :



2) Anions

On utilise le principe de Pauli, les règles de Klechkowski et Hund.

Exemple :



G) Lien avec le tableau périodique

Chaque période correspond au remplissage d'une nouvelle couche.

Chaque colonne contient les éléments qui ont la même configuration électronique de valence.

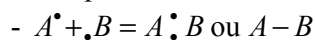
On observe une structure en blocs (voir chapitre 1 : classification périodique des éléments).

Chapitre 4 : La liaison chimique

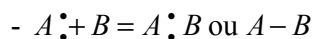
I La liaison de covalence

A) Définition

Une liaison covalente, c'est la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons par deux atomes. On trouve deux cas :



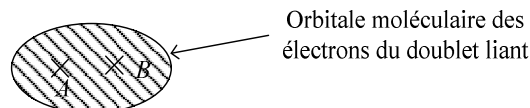
($\cdot \cdot$: doublet liant ou liaison covalente)



($\cdot \cdot$: liaison de coordination ; cas particulier d'une liaison covalente)

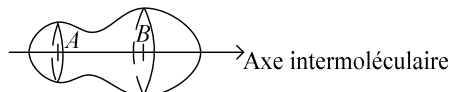
B) Interprétation quantique

On obtient de nouvelles solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire, appelées orbitales moléculaires.



Les électrons du doublet liant appartiennent simultanément aux deux atomes.

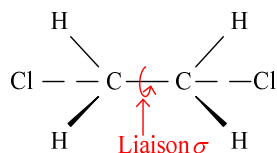
- Orbitales moléculaires σ :



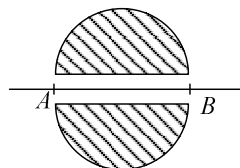
On a une symétrie de révolution autour de l'axe.

La liaison σ peut tourner autour de son axe.

Exemple : molécule de dichloro 1,2-éthane (pas d'isomère)



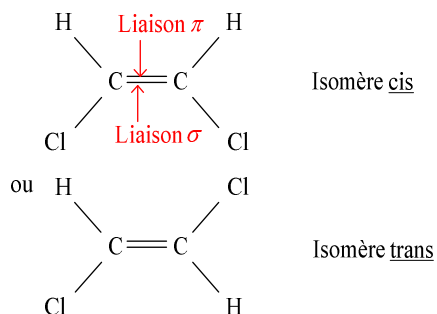
- Orbitales moléculaires π :



Il n'y a pas de symétrie de révolution.

→ aucune rotation possible autour de l'axe intermoléculaire.

Exemple : molécule de dichloro 1,2-éthène :



II Formules de Lewis

A) Règle de l'octet

Les atomes d'une molécule échangent autant de doublets d'électrons que nécessaire pour réaliser leur octet (une configuration électronique en $ns^2 np^6$).

Conséquence :

Le nombre maximal de liaisons que peut former un atome est $x = 8 - N_v$, (où N_v est le nombre d'électrons de valence).

Ceci est valable pour la deuxième et la troisième période du tableau.

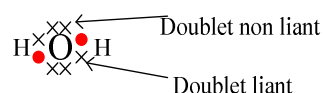
- Exception pour l'hydrogène : ($x = 2 - 1 = 1$ liaison maximum)
- Exceptions pour $n \geq 4$.

B) Exemples – notations de Lewis

$^8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$. Donc $N_v = 6$, $x = 8 - 6 = 2$.

Ainsi, l'atome d'oxygène peut former 2 liaisons de covalence.

Exemple : H_2O



L'oxygène a, dans la molécule d'eau, la configuration électronique du néon, et l'hydrogène celle de l'hélium.

Notation :

- Doublets liants :

On fait un trait entre les deux atomes A – B

- Doublets non liants :

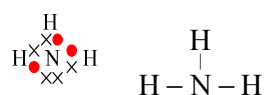
□ 0 électrons dans l'orbite moléculaire

◐ 1 électron dans l'orbite moléculaire

▬ 2 électrons dans l'orbite moléculaire

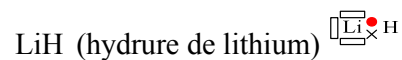
Exemples : H_2O ; $\text{H} - \overline{\text{O}} - \text{H}$

Molécule d'ammoniac NH_3 . $^7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$; $N_v = 5$, $x = 3$



Contre-exemples à la règle de l'octet :

- Par défaut :



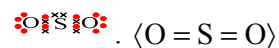
$$N_v = 1$$

- Par excès :

Pour le phosphore, le soufre et les éléments de période $n \geq 4$ dans le tableau périodique.

Par exemple : SO_2 .

$$^{16}\text{S} : [\text{Ne}]3s^2 3p^4. N_v = 6 ; x = 2 ?$$



On a un phénomène d'hypervalence (la règle de l'octet n'est pas vérifiée).

C) Méthode générale d'écriture d'une formule de Lewis

On considère une molécule à atome central (relié à tout les autres)

Exemple : COCl_2 .

1) Première étape

On comptabilise tous les électrons disponibles.

$$N_e = \sum_{\text{atomes}} N_v - z, \text{ où } z \text{ est le nombre (algébrique) de charges élémentaires}$$

portées par l'atome)

$$\text{Exemple : } A^{ze}, \text{ avec } \begin{cases} z > 0 \text{ pour un cation} \\ z < 0 \text{ pour un anion} \end{cases}$$

$$\text{Pour } \text{COCl}_2 : N_e = 4 + 6 + 2 \times 7 - 0 = 24.$$

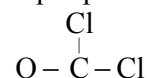
Nombre de doublets possibles :

$$\frac{N_e}{2} \text{ si } N_e \text{ est pair, } \frac{N_e - 1}{2} \text{ sinon.}$$

Ici : 12 doublets.

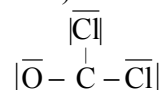
2) Deuxième étape

On réalise des liaisons de covalence simples entre l'atome central et les atomes périphériques.



3) Troisième étape

On réalise l'octet des atomes périphériques (en leur attribuant des doublets non liants)



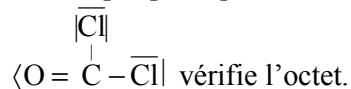
4) Quatrième étape

On attribue tout les doublets et électrons restants sur l'atome central et on regarde s'il vérifie l'octet. Sinon on passe à 5.

Ici, aucun changement ; C ne vérifie pas l'octet.

5) Cinquième étape

On recommence en envisageant des liaisons multiples entre l'atome central et les atomes périphériques.



6) Sixième étape

On attribue à chaque atome sa charge formelle :

D) Charges formelles

On comptabilise pour chaque atome le nombre d'électrons qui lui appartiennent en propre.

$$N_a = \sum e^- \in DNL + \frac{1}{2} \sum e^- \in DL$$

($\frac{1}{2}$ parce que chaque électron d'un doublet liant appartient à deux atomes)

$$\text{Soit } N_a = 2\text{Nbre}_{DNL} + \text{Nbre}_{DL}$$

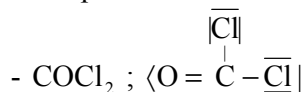
Définition :

C_F : Charge formelle

$$= e \times (N_v - N_a)$$

(e est la charge élémentaire)

Exemples :



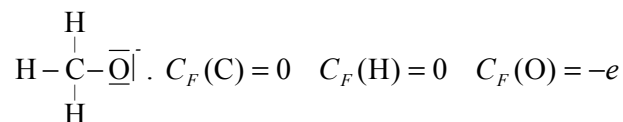
Avec cette configuration :

$$\bullet \text{C} : \left. \begin{array}{l} N_a = 4 \times 1 = 4 \\ N_v = 4 \end{array} \right\} C_F = 0 \quad \bullet \text{O} : \left. \begin{array}{l} N_a = 2 \times 2 + 2 = 6 \\ N_v = 6 \end{array} \right\} C_F = 0$$

$$\bullet \text{Cl} : \left. \begin{array}{l} N_a = 1 + 3 \times 2 = 7 \\ N_v = 7 \end{array} \right\} C_F = 0$$

Pour l'ion CH_3O^- :

$$N_e = 4 + 3 \times 1 + 6 - (-1) = 14, \text{ donc 7 doublets.}$$



Méthode de détermination de la formule de Lewis correcte :

On calcule $\sum_{\text{atomes}} |C_F|$. La bonne configuration est celle où $\sum_{\text{atomes}} |C_F|$ est minimale.

Exemple :



(Dans la première configuration, + aura tendance à attirer – ce qui va neutraliser C)
La deuxième configuration est donc meilleure.

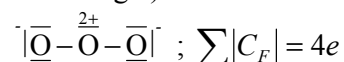
E) Méso-méries

Dans certains cas, on obtient plusieurs formules de Lewis. Toutes sont alors possibles.

Exemple : l'ozone O_3 .

$N_e = 18$, donc 9 doublets.

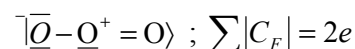
On remarque expérimentalement qu'on a une structure avec un O central (pas en forme de triangle)



La charge +2 attire les – \rightarrow pas très bonne configuration.



$\langle \text{O} = \text{O} = \text{O} \rangle ; \sum |C_F| = 0$, mais hypervalence pour O.

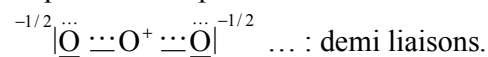


Les deux formes telles que $\sum |C_F| = 2e$ sont équivalentes.

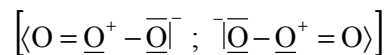
On a ainsi deux formes méso-mères limites de la molécule de O_3 .

La forme réelle correspond à un compromis entre deux méso-mères limites.

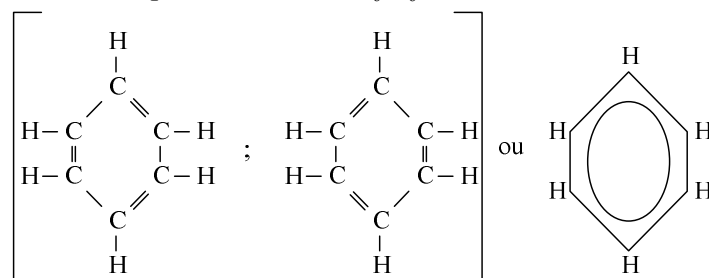
Représentation possible :



Ecriture de la molécule d'ozone :



Autre exemple : le benzène C_6H_6 .



III Géométrie des molécules – modèle VSEPR

A) Règle de Gillespie ou modèle VSEPR

VSEPR : Valence Shell Electron Pair Repulsion.

La structure spatiale des molécules est déterminée par des facteurs électrostatiques de répulsion des paires électroniques (doublets liants et non liants).

B) Détermination de la structure spatiale

1) Modèle structural

Pour une molécule à atome central :

- On compte le nombre de voisins n autour de l'atome central.

- On compte ensuite le nombre de doublets non liants pleins ou à demi pleins p de l'atome central.

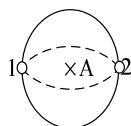
On note alors AX_nE_p

2) Sphère de Gillespie

On considère une sphère de centre l'atome central sur laquelle on dispose les $n + p$ doublets de façon à optimiser les répulsions électrostatiques.

Exemples :

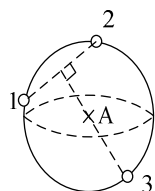
- $n + p = 2$



On a ainsi une structure linéaire.

Exemple : CO_2 $O = C = O$; AX_2E_0

- $n + p = 3$

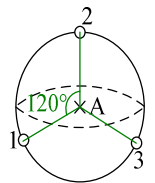


(On s'arrange pour avoir 1, 2, A sur le plan de la feuille)

Si 1 et 2 sont déjà placés sur la sphère, alors 3 sera sur la médiatrice de 1 et 2

De même, 1 sera sur la médiatrice de 2 et 3, et 2 sur la médiatrice de 1 et 3.

Ainsi, 1, 2, 3 forment un triangle équilatéral.



AX_3E_0 : exemple $O = \overset{Cl}{\underset{|}{C}} - Cl$

$\text{NO}_2^- : N_e = 5 + 2 \times 6 + 1 = 18$, donc 9 doublets.

$\text{[}\overline{\text{O}}-\underline{\text{N}}^+-\overline{\text{O}}\text{]}^-$; ne convient pas : $\sum |C_F| = 4e$

$\langle \text{O} = \underline{\text{N}} = \text{O} \rangle$; ne convient pas car on a hypervalence pour N.

$\text{[}\overline{\text{O}}-\underline{\text{N}}=\text{O}\text{]}$ ou $\langle \text{O} = \underline{\text{N}}-\overline{\text{O}}\text{]}^-$: $\sum |C_F| = e$.

$\text{[}\overline{\text{O}}-\underline{\text{N}}=\text{O}\text{]}$; $\langle \text{O} = \underline{\text{N}}-\overline{\text{O}}\text{]}^-$; AX_2E_1 (voir page 8 pour les structures)

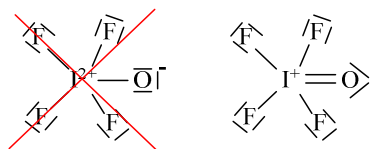
- $n + p = 4$: structure tétraédrique.

$\text{AX}_4\text{E}_0 / \text{AX}_4$: exemple $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$; $\hat{\text{HCH}} = 109^\circ 28'$

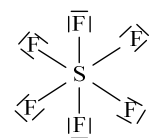
AX_3E_1 : $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ (pyramide de sommet N).

AX_2E_2 : H_2O .

- $n = 5, p = 0$; IOF_4^- ; $N_e = 7 + 6 + 4 \times 7 - 1 = 40$



- $n = 6, p = 0$; SF_6 :



C) Distorsions au modèle VSEPR

AX_4 : CH_4 , $\hat{\text{HCH}} = 109^\circ 28'$

AX_3E_1 : NH_3 , et $\hat{\text{HNH}} = 107^\circ$

AX_2E_2 : H_2O , $\hat{\text{HOH}} = 104^\circ 5'$

Interprétation :

Les doublets non liants sont plus proches de l'atome central. L'angle entre les doublets non liants est supérieur à celui entre les doublets liants et non liants, qui est supérieur encore à celui entre deux doublets liants ($\alpha > \beta > \gamma$) :



PF_3	$97^\circ 8'$	} même modèle structural AX_3E_1 .
PCl_3	$100^\circ 3'$	
PI_3	102°	

Interprétation :

Différence d'électronégativité entre les atomes.

Par électronégativité croissante : $I < Cl < F$. Les doublets liants sont attirés par les atomes électronégatifs. Ainsi, plus l'atome périphérique est électronégatif, plus le doublet liant est éloigné de l'atome central, et plus l'angle peut être petit entre ces doublets.

Géométrie des molécules de modèle
structural AX_nE_p

