

1. INTRODUCTION

1.1. QU'EST CE QUE LA CHIMIE ?

La chimie est une *science*, qui a pour objet, l'étude de la *composition*, de la *structure*, ainsi que de la *transformation* de la *matière*.

La *science*, est l'ensemble d'observations, de descriptions, et d'investigations expérimentales, permettant de comprendre, d'expliquer et de prédire les phénomènes naturels.

La *matière*, c'est toute entité physique occupant un espace donné en quantité donnée. A l'échelle macroscopique, tout ce que vous pouvez voir, sentir ou toucher, est matière. Le corps humain est fait de matière; l'eau que vous buvez ou l'air que vous respirez, sont des matières. Par exemple, le clou est un objet, mais le fer dont il est constitué est une matière ou une substance; de même, la chaise est un objet, le bois dont elle est formée est une matière

La *composition* est la nature ainsi que la quantité des constituants de la matière. Par exemple, une bicyclette est composée d'un guidon, d'un cadre, d'une selle, de deux roues, ainsi que de beaucoup d'autres pièces. L'eau est composé d'oxygène et d'hydrogène.

Par contre, la *structure* est la manière dont les différents constituants sont assemblés. Ainsi, la structure d'une bicyclette, est la manière dont le guidon, le cadre, la selle, les roues, etc. sont agencés pour former la bicyclette. La structure de l'eau est la manière dont l'oxygène et les deux hydrogènes sont assemblés.

Enfin, la *transformation* de la matière, est le changement dans sa composition et (ou) dans sa structure. La rouille d'un clou, la putréfaction des corps vivants après la mort, sont autant d'exemples de la transformation chimique impliquant à la fois un changement de composition et de structure.

1.2. LA CHIMIE DANS LA VIE MODERNE

Au cours du vingtième siècle, la chimie a contribué énormément à l'amélioration de la qualité de vie de l'homme, grâce notamment aux produits de synthèse, et à sa capacité de transformer les matières premières naturelles en produits manufacturés. On peut citer à titre d'exemples les secteurs suivants :

- Mobilier : chaises et tables en matière plastique, mousses pour matelas et fauteuils, etc.
- Santé et environnement : médicaments (chimiothérapie), insecticides, plâtres, savons, détergents, etc.
- Agriculture : engrains chimiques, pesticides, etc.
- Habillement : fibres textiles de synthèse (nylon, tergal,...), cuir synthétique, etc.
- Immobilier : produits de revêtement (peintures, vernis, mastic, colles), etc.
- Alimentation : additifs alimentaires (conservation), transformation des huiles végétales (margarine, savons), production de l'eau potable, etc.
- Pneumatique : caoutchouc synthétique.
- Commerce : sachets d'emballage.
- Energie : traitement du pétrole (essence, gasoil, fuel, bitume...)

L'essor actuel de l'industrie chimique et para-chimique n'aurait pas été possible sans la mise au point des méthodes et techniques physico-chimiques d'analyse, de séparation et de purification.

L'importance de la chimie dans pratiquement tous les secteurs de la société moderne, conduit à admettre qu'elle constitue aujourd'hui un tronc commun de toutes les sciences qui traitent de la matière. Il s'agit notamment de la physique, la biologie, la médecine, la pharmacie, l'agronomie, la géologie et les sciences d'ingénieur. La chimie est devenue un pré-requis incontournable dans la formation des étudiants qui s'orientent vers ces disciplines scientifiques.

1.3. COMPOSITION GENERALE DE LA MATIERE

Toute matière (bois, chaise en plastique, chair humaine, sachet d'emballage, l'eau, l'air, etc.) est un assemblage d'*atomes*, qui sont des particules de forme approximativement sphérique avec un rayon de l'ordre de 10^{-8} cm. Un atome ne peut être divisé en d'autres atomes.

Pour constituer une matière, les atomes peuvent s'assembler directement en édifices cristallins, comme c'est le cas des atomes de carbone dans le diamant ou le graphite, ou des métaux cuivre, fer, nickel (empilement compact des atomes). Les atomes peuvent préalablement s'assembler en d'autres particules dénommées "molécules" qui à leur tour s'assemblent par des liens moins fortes en substances. C'est le cas de l'eau qui est un assemblage de molécules comportant chacune deux atomes hydrogène pour un atome d'oxygène.

Le terme *macromolécule* (ou *polymère*) est réservé à une grande molécule constituée d'assemblage donné d'atomes, lequel assemblage se répète plusieurs fois. Cet assemblage est appelé "*monomère*". Les cas suivants constituent des exemples de macromolécules naturelles : protéines, amidon, cellulose. Tandis que les emballages et le mobilier en plastique sont des exemples de polymères synthétiques.

1.4. NOMS ET SYMBOLES DES ELEMENTS

L'atome représente la plus petite quantité de matière caractérisant une substance, on l'appelle "*élément chimique*". Pour la commodité de l'écriture, chaque élément a été doté d'un symbole. Ce symbole représente un atome de l'élément considéré.

Le symbole d'un élément est constitué par une lettre majuscule ou par un groupe de deux lettres, dont la première est toujours majuscule. En général, les lettres choisies correspondent aux initiales des noms français ou anglais [par exemple : Oxygène = O, Azote (Nitrogen) = N, Néon = Ne, Magnésium = Mg].

Pour certains éléments connus de longue date, on utilise les initiales des noms latins [par exemple : Or (Aurum) = Au, Mercure (Hydrargyrum) = Hg, Antimoine (Stibium) = Sb, Etain (Stannum) = Sn].

Quelques éléments ont des symboles issus des noms latins d'un de leurs composés, les éléments eux-mêmes n'ayant été découverts que plus tard [par exemple : Sodium = Na (Natrium = carbonate de sodium), Potassium = K (Kalium = carbonate de potassium)].

Dans certains cas, c'est le nom allemand qui est à l'origine du symbole. Par exemple, W (Wolfram) représente le tungstène.

Quant au nom d'un élément, il peut évoquer un astre, un lieu ou encore une personne (réelle ou mythique).

Tableau 1.1 : Eléments dont le nom évoque un astre

Elément	Origine du nom
Cérium	L'astéroïde Cérès
Hélium	du Grec, <i>hēlios</i> , soleil
Mercure	du Latin <i>Mercurius</i> , la planète Mercure.
Neptunium	La planète <i>Neptune</i>
Palladium	L'astéroïde <i>Pallas</i>
Phosphore	du Grec, <i>phōs</i> , lumière, et <i>phoros</i> , qui porte; c'est également le nom donné à la planète Venus, lorsqu'elle vue étoile du matin.
Plutonium	La planète <i>pluton</i>
Sélénium	du Grec, <i>Selénê</i> , Lune
Tellure	du Latin, <i>Tellus</i> , Terre
Uranium	La planète <i>Uranus</i>

Tableau 1.2 : Eléments dont le nom évoque un lieu

Elément	Origine du nom
Américium	L'Amérique
Berkelium	Berkeley, en Californie
Californium	La Californie
Cuivre	du Latin, Cyprium aes, bronze de Chypre
Erbium	Ytterby, un village de Suède
Europium	L'Europe
Francium	La France
Gallium	du Latin, Gallia, France
Germanium	de l'Anglais, Germany, Allemagne
Hafnium	du Latin, Hafnia, Copenhagen
Holmium	du Latin, Holmia, Stockholm
Lutécium	Lutèce, ville de Gaule dont l'emplacement correspond à Paris
Magnésium	Magnésie du Méandre, colonie thessalienne d'Ionie
Polonium	La Pologne
Rhénium	du Latin, Rhenus, le Rhin
Ruthénium	Ruthénie, ancienne région à l'est de la Tchécoslovaquie, cédée à l'URSS en 1945 (Ukraine)
Scandium	du Latin, Scandis, Scandinavie
Strontium	Strontian, nom d'un village d'Ecosse
Terbium	Ytterby, un village de Suède
Thulium	Thulé, nom donné par les romains à l'Islande
Ytterbium	Ytterby, un village de Suède
Yttrium	Ytterby, un village de Suède

Tableau 1.3 : Eléments dont le nom évoque une personne (réelle ou mythique)

Elément	Origine du nom
Curium	<i>Pierre et Marie Curie</i> , qui isolèrent le radium (prix Nobel de Physique en 1903)
Einsteinium	<i>Albert Einstein</i> , l'auteur de la théorie de la relativité (prix Nobel de Physique en 1921).
Fermium	<i>Enrico Fermi</i> , un des initiateurs de la physique des particules (prix Nobel de Physique en 1938).
Gadolinium	<i>Johann Gadolin</i> , un chimiste finlandais à qui on doit la découverte de l'Yttrium.
Lawrencium	<i>Ernest O. Lawrence</i> , qui reçut, en 1939, le prix Nobel de physique pour son invention du cyclotron.
Mendélévium	<i>Dmitri Mendeleïev</i> , auteur de la classification périodique.
Niobium	<i>Niobé</i> , reine légendaire de Thèbes, qui fut changée par Zeus en rocher d'où jaillissait une source.
Nobélium	<i>Alfred Nobel</i> , inventeur de la dynamite et fondateur des prix qui portent son nom.
Prométhéum	<i>Prométhée</i> , personnage de la race des Titans, qui transmit le feu aux hommes et qui fut puni par Zeus puis délivré par Héraclès.
Tantale	<i>Tantale</i> , roi de Phrygie, qui fut précipité dans les Enfers et condamné à une faim et à une soif insatiables.
Thorium	<i>Thor</i> , le dieu scandinave du tonnerre.
Titane	Les <i>Titans</i> , divinités grecques qui gouvernaient l'univers avant les dieux de l'Olympe.

Vanadium *Vanadis*, une femme savante dans la mythologie scandinave.

Tableau 1.4 : Eléments dont le nom évoque une couleur

Elément	Origine du nom
Bismuth	de l'Allemand, <i>Wismut</i> , masse blanche
Césium	du Latin, <i>caesium</i> , bleu ciel
Chlore	du Grec, <i>khlôros</i> , vert
Chrome	du Grec, <i>chrôma</i> , couleur
Indium	Couleur bleu indigo de sa raie d'émission
Iode	du Grec, <i>iôdê</i> s, violet
Iridium	du Latin, <i>iris</i> , arc-en-ciel
Praséodyne	du Grec, <i>prasios</i> + <i>didymos</i> , double vert
Rhodium	du Grec, <i>rhodon</i> , rose (coloration de certains de ses sels)
Rubidium	du Latin, <i>rubidos</i> , rouge sombre
Zirconium	de l'Arabe, <i>zargun</i> , couleur d'or.

Tableau 1.5 : Eléments dont les noms proviennent d'origines diverses

Elément	Origine du nom
Actinium	du Grec, <i>aktinos</i> , faisceau de rayons
Aluminium	du Latin, <i>alumen</i> , alun (un astringent)
Antimoine	du Grec, <i>anthos</i> , fleur (de l'aspect de pétales de fleur des sulfures naturels)
Argent	du Latin, <i>argentum</i> , argent
Argon	du Grec, <i>argos</i> , inactif.
Arsenic	du Grec, <i>arsenikos</i> , mâle ou masculin
Astate	du Grec, <i>astatos</i> , instable
Azote	du Grec, <i>a</i> privatif et <i>zôe</i> , vie
Baryum	du Grec, <i>barus</i> , lourd
Béryllium	Béryl, une gemme (le beryl vert l'émeraude)
Brome	du Grec, <i>brômos</i> , puanteur
Cadmium	du Latin, <i>cadmia</i> , calamine (un minéral de zinc qui contient du cadmium)
Carbone	du Latin, <i>carbo</i> , charbon
Cobalt	de l'Allemand, <i>Kobalt</i> , lutin
Etain	du Latin, <i>stannum</i> , plomb argentifère
Fer	du Latin, <i>ferrum</i> , fer
Fluor	du Latin, <i>fluere</i> , s'écouler
Hydrogène	du Grec, <i>hudôr</i> , eau, et <i>gennân</i> , engendrer
Krypton	du Grec, <i>kryptosh</i> , caché
Lanthane	du Grec, <i>lanthanein</i> , rester caché
Lithium	du Grec, <i>lithos</i> , pierre
Manganèse	du Latin, <i>magnes</i> , nom donné dans l'antiquité à la pyrolusite (dioxyde naturel de manganèse)
Molybdène	du Grec, <i>molubdos</i> , plomb
Néon	du Grec, <i>neos</i> , nouveau
Nickel	de l'Allemand, <i>Kupferrnickel</i> , (un minéral de nickel)
Osmium	du Grec, <i>osmê</i> , odeur
Oxygène	du Grec, <i>oxus</i> , acide, et <i>gennân</i>
Platine	de l'Espagnol, <i>platina</i> , argent
Plomb	du Latin, <i>plumbum</i> , plomb
Radium	du Latin, <i>rayonnement</i>
Silicium	du Latin, <i>silex</i> , silex (roche siliceuse très dure)

1.5. COMPOSITION EN ELEMENTS DE LA MATIERE

On entend par composition élémentaire, la proportion en pourcentage de divers éléments dans une matière.

Tableau 1.6 : Composition en éléments de la surface de la terre, en y incluant la croûte, les océans et l'atmosphère.

Elément	Pourcentage massique	Elément	Pourcentage massique
Oxygène	49,1	Magnésium	1,9
Silicium	26,1	Hydrogène	0,88
Aluminium	7,5	Titane	0,58
Fer	4,7	Chlore	0,19
Calcium	3,4	Carbone	0,09
Sodium	2,6	Tous les autres	0,56

Tableau 1.7 : Composition en éléments du corps humain.

Elément	Pourcentage massique	Elément	Pourcentage massique
Oxygène	64,6	Sodium	0,11
Carbone	18,0	Magnésium	0,03
Hydrogène	10,0	Fer	0,005
Azote	3,1	Zinc	0,002
Calcium	1,9	Cuivre	0,0004
Phosphore	1,1	Etain	0,0001
Chlore	0,40	Manganèse	0,0001
Potassium	0,36	Iode	0,0001
Soufre	0,25		

1.6. FORMULES DES MOLECULES

La molécule est la plus petite masse d'un corps susceptible d'exister à l'état isolé. Elle est représentée par une formule qui indique non seulement la constitution qualitative de la substance, mais aussi les quantités relatives des constituants.

La *formule moléculaire condensée* est une combinaison de symboles d'atomes avec en indice leur nombre dans la molécule. Un indice est toujours un nombre entier, tandis que l'absence d'indice suppose le nombre 1 [par exemple : H_2O , H_2SO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$]

L'ordre de succession des symboles est généralement déterminé par la structure de la molécule, c'est-à-dire la manière dont les atomes sont attachés les uns aux autres dans la molécule. C'est la *formule moléculaire développée* ou *formule de structure*, qui indique la configuration atomique au sein de la molécule (par exemple : $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, $\text{Na}-\text{O}-\text{H}$, $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$)

La *formule brute* ou *formule empirique* exprime seulement les nombres relatifs d'atomes de différents éléments d'un composé de telle sorte que chaque atome soit affecté de l'indice entier le plus faible possible. La formule moléculaire est généralement un multiple entier de la formule brute. C'est le cas de la formule moléculaire de l'eau oxygénée H_2O_2 qui vaut deux fois la formule brute HO .

Pour certains composés, la formule empirique et la formule moléculaire sont indiscernables; c'est par exemple le cas de CCl_4 et de H_2O .

2. PROPRIETES ET CLASSIFICATION DE LA MATIERE

2.1. PROPRIETES DE LA MATIERE

Les propriétés de la matière peuvent être regroupées en deux catégories: les *propriétés physiques* d'une part, et les *propriétés chimiques* d'autre part.

Les propriétés physiques sont relatives à la forme ou à l'aspect, telles que par exemple la couleur, l'éclat, ainsi que la dureté. De même, un processus dans lequel un objet change d'apparence, mais non sa nature fondamentale, est dit "phénomène physique" (par exemple : aplatissement d'un morceau cubique de cuivre).

Par contre, les propriétés qui concernent le changement de la composition ou de la structure de la matière, ainsi que l'aptitude à subir ces changements, constituent les propriétés chimiques. C'est le cas par exemple de la rouille du fer, ou de la combustion du papier.

Enfin, les *propriétés physico-chimiques* sont relatives à l'état physique. Il s'agit notamment de: point d'ébullition (ou température d'ébullition), point de fusion (ou température de fusion), pression de vapeur, chaleur de vaporisation, densité, indice de réfraction, etc.

2.2 CLASSIFICATION DE LA MATIERE

2.2.1. Classification selon la composition chimique

Les éléments *chimiques* ou *corps simples*, sont des substances composées d'atomes identiques; ils ne peuvent pas par conséquent être réduits en constituants plus simples, ni par changement physique, ni par changement chimique. Actuellement, environ 109 éléments chimiques différents sont connus dont environ 90, existent à l'état naturel (par exemple : O₂, Cu, N₂, P₄) ; les autres devant être produits artificiellement par des procédés nucléaires.

Les *composés chimiques* ou *corps composés* sont des combinaisons de deux ou plusieurs éléments chimiques différents. Par exemple, l'eau (H₂O), l'acide sulfurique (H₂SO₄), etc.. Les corps composés conservent leur identité dans les processus physiques, mais peuvent être réduits en leurs éléments par des méthodes chimiques.

Un *corps pur* est celui qui ne contient qu'une espèce chimique définie de matière. Il peut être un corps simple ou un corps composé. Par exemple, l'eau (pure) ne contient que des molécules H₂O ; c'est un *corps pur composé*. Tandis que l'hydrogène, qui ne contient que des molécules H₂, est un *corps pur simple*. Dans les corps purs, la composition et les propriétés sont uniformes à travers toute la masse d'un échantillon.

A l'inverse, un mélange est une combinaison de plusieurs corps purs. Le *mélange* est *homogène* (solution) si tous les échantillons qu'on peut en prélever, possèdent des propriétés identiques (par exemple, une solution non saturée de sucre). Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque les propriétés peuvent changer d'un point à un autre du mélange, il est dit *hétérogène*.

2.2.2. Classification selon l'état physique

Lorsque les particules (atomes ou molécules) qui constituent une matière n'ont aucun lien entre elles, et qu'elles sont en mouvement permanent avec une tendance à occuper tout l'espace, on dit que le corps se trouve à l'*état gazeux*.

A l'inverse, lorsque les particules constitutives sont fermement liées et que les vibrations constituent le seul mode de mouvement autorisé, le corps se trouve à l'*état solide*.

Enfin, les particules de la matière peuvent être liées entre elles, mais l'intensité de leur liaison autorise encore des mouvements à courte distance. La substance est à l'*état liquide*.

Par ailleurs, une substance chimique donnée peut se présenter selon les conditions, sous forme de ces trois états physiques. Par exemple, l'eau peut se présenter selon les conditions, sous forme de gaz (vapeur d'eau), sous forme liquide (eau de pluie), ou encore sous forme solide (glace). Dans chacun de ces états physiques, la composition chimique de l'eau, aussi bien que sa structure submicroscopique, sont constantes. Seule est modifiée, la force avec laquelle les molécules d'eau sont assemblées les unes avec les autres.

Tableau 2.1 : Exemples de corps simples courants, avec leur aspect dans les conditions ordinaires.

Elément	Symbol	Etat physique	Aspect
Hydrogène	H ₂	Gaz	Incolore
Hélium	He	Gaz	Incolore
Azote	N ₂	Gaz	Incolore
Oxygène	O ₂	Gaz	Incolore
Fluor	F ₂	Gaz	Jaune pâle
Néon	Ne	Gaz	Incolore
Chlore	Cl ₂	Gaz	Vert-jaune
Argon	Ar	Gaz	Incolore
Krypton	Kr	Gaz	Incolore
Xénon	Xe	Gaz	Incolore
Brome	Br ₂	Liquide	Rouge-brun
Carbone	C	Solide	Noir (sous forme de charbon ou de graphite)
Phosphore	P ₄	Solide	Jaune pâle ou rouge
Soufre	S ₈	Solide	Jaune citron
Iode	I ₂	Solide	Violet-noir

2.3. DIMENSIONS DES PROPRIETES COURANTES DE LA MATIERE

2.3.1. Masse et Poids

La masse (m) est la quantité de matière dans un objet. L'unité de masse est le *kilogramme* (kg). Elle est définie à partir de la masse d'une barre métallique cylindrique en platine-iridium, conservée au Bureau International des Poids et Mesures à Sèvres. Dans les applications en chimie, on utilise communément comme unité de masse, le *gramme* (g), qui est le millième du kilogramme.

Le poids (P) d'un objet est égal à sa masse (m) multipliée par l'accélération gravitationnelle (g), c'est-à-dire $P = m \times g$. Le poids représente donc la force attractive exercée sur l'objet par un corps volumineux tel que la terre ou la lune. Sur la lune, un objet pèse environ le sixième de son poids sur terre, alors que sa masse reste inchangée.

Contrairement à la masse, le poids d'un objet peut varier d'un point à un autre de la terre, parce que g varie légèrement d'un point de la surface de la terre à un autre. Aussi, un objet pesé d'abord à Saint-Pétersbourg et ensuite à Panama, voit son poids diminuer d'environ 0,4 % alors que sa masse est demeurée constante. Néanmoins, le poids est couramment utilisé comme mesure de la masse, étant donnée la faible variation de g.

Au laboratoire, les pesées sont réalisées principalement au moyen de balances de précision.

Il faut noter que dans les pays anglo-saxons, l'unité de mesure de la masse est le livre. Une masse de 1 kg pèse 2,205 livres sur terre; dès lors, 1/livre équivaut à 453,6 g. De même, une *once* (américaine) équivaut à 28,35 grammes (g.oz⁻¹).

2.3.2. Volume

Le volume est la propriété qui détermine l'espace occupé par la matière. Mais elle n'est pas aussi fondamentale que la masse, car elle varie avec la température et la pression.

Deux unités sont actuellement d'usage pour mesurer le volume : l'unité de volume basée sur l'unité de longueur est le *mètre cube* (m^3), l'autre unité, le *litre* (l) est définie comme 1000 cm^3 . Cela signifie que 1 millilitre (ml) vaut exactement 1 centimètre cube.

Au laboratoire, les instruments suivants servent couramment à mesurer le volume des substances à l'état liquide : cylindre gradué, pipette, burette, ballon jaugé, seringue etc..

Il faut signaler que le *gallon* américain correspond à 3,78 l.

2.3.3. Température

C'est la propriété qui détermine le flux de chaleur dans un corps. C'est une mesure quantitative de la tendance relative que présente la chaleur à s'échapper d'un corps. Plus la température d'un corps est élevée, plus la chaleur a tendance à s'en échapper. Quand on dit d'une eau qu'elle est chaude, alors qu'on y plonge un doigt, on traduit le fait que la chaleur se propage immédiatement de l'eau vers le doigt dont la température est inférieure à celle de l'eau. Quand l'eau est perçue comme froide, il y a un flux de chaleur, qui au départ du doigt est dirigé vers l'eau, dont la température est, cette fois inférieure à celle du doigt.

La mesure des températures inférieures à 400°C est basée sur la dilatation d'un liquide (généralement le mercure) placé dans un tube capillaire, lui même placé dans un autre tube en verre. L'ensemble ainsi constitué s'appelle *thermomètre*. Lorsque la température augmente, le liquide dilate, et sa hauteur dans la colonne augmente. En général, on choisit deux points fixes comme références: le point de congélation de l'eau, et le point d'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique. On établit une échelle de température en divisant la distance entre les deux points fixes en parties égales. Trois types d'échelles sont actuellement d'usage: l'échelle de Celsius, l'échelle de Fahrenheit, et l'échelle de Kelvin.

Dans l'échelle de Celsius, la distance entre les deux points fixes est divisée en 100 parties égales; et chaque division correspond à un degré Celsius ($^\circ\text{C}$). La température de congélation de l'eau est de zéro degré Celsius (0°C), tandis que son point d'ébullition est de 100°C à la pression atmosphérique. Bien que Celsius soit le nom officiel de cette échelle, on utilise souvent le terme d'échelle centigrade. La température exprimée en $^\circ\text{C}$ est conventionnellement désignée par la lettre t .

Sur l'échelle Fahrenheit (utilisée aux Etats Unis), l'intervalle entre les deux points fixes est divisé en 180 parties égales. Ainsi, la température de congélation de l'eau est de 32 degrés Fahrenheit (32°F), alors que le point d'ébullition est à 212°F à la pression atmosphérique.

Enfin, l'échelle absolue de Kelvin, tient compte de la variation du volume avec la température. La température correspondant au volume nul à pression identique pour tous les gaz, est appelée "température du zéro absolu" et correspond à $-273,15^\circ\text{C}$. Cette température s'exprime en degrés Kelvin ($^\circ\text{K}$). La température exprimée en degrés Kelvin est conventionnellement désignée par la lettre T .

Les équations suivantes permettent la conversion entre les trois types d'échelles de température:

$${}^\circ\text{C} = \frac{5}{9} ({}^\circ\text{F} - 32)$$

$${}^\circ\text{F} = \frac{9}{5} {}^\circ\text{C} + 32$$

$${}^\circ\text{C} = {}^\circ\text{K} - 273,15$$

Pour des températures élevées (supérieures à 400°C), on utilise des thermomètres dont le principe de mesure est basé soit sur la dilatation d'un métal, soit sur la variation d'une propriété électrique (thermomètres à résistance et thermocouple).

2.3.4. Masse volumique et densité

La masse volumique d'une substance est par définition la masse de cette substance contenue dans l'unité de volume. Cette grandeur est communément désignée par la lettre ρ .

$$\rho = \frac{\text{Masse du corps}}{\text{Volume du corps}}$$

La *masse volumique* des solides et des liquides est habituellement exprimée en grammes par centimètre cube (g/cm^3) ou en grammes par millilitre (g/ml). Tandis que pour les gaz, on l'exprime généralement en grammes par litre (g/l) ou en grammes par centimètres cube.

La masse de 1000 cm^3 d'eau à 4°C et à la pression atmosphérique vaut exactement 1 kg. La masse volumique de l'eau sous ces conditions est dès lors de $1000 \text{ g} / 1000 \text{ cm}^3$.

En pratique, on détermine la masse volumique d'un objet solide en mesurant la différence de volume qui résulte du déplacement du liquide par l'objet solide. La masse de l'objet est ensuite divisée par cette différence de volume.

La *densité relative* (d) d'un corps (en anglais *specific gravity*) par rapport à un autre corps pris comme référence, est le quotient de la masse d'un volume de ce corps à une température donnée par la masse d'un volume égal du corps de référence à la même température. Le corps de référence pour les liquides et les solides est l'eau; pour les gaz, c'est l'air qui sert de corps de référence.

La température de l'eau de référence est souvent prise à 4°C , température à laquelle l'eau a sa masse volumique maximale.

$$d_4^t = \frac{\text{Masse du solide ou du liquide à } t^\circ\text{C}}{\text{Masse d'un volume égal d'eau à } 4^\circ\text{C}}$$

Par exemple, d_4^{30} signifie masse volumique de la substance à 30°C rapportée à la masse volumique de l'eau à 4°C

La densité relative étant un rapport de masses volumiques, elle s'exprime par un nombre sans dimension.

Pour les liquides, on peut utiliser un *densimètre* ou un *aréomètre*. Les densimètres peuvent porter des noms particuliers selon les substances dont on veut connaître la densité : on connaît ainsi l'*hydromètre*, l'*alcoomètre*....

La lecture d'un densimètre se fait à la surface du liquide, sans tenir compte de la formation éventuelle d'un ménisque sur le densimètre.

L'application clinique la plus connue est la détermination de la densité de l'urine qui doit se ranger entre 1,0009 et 1,030 avec une moyenne d'environ 1,018

Une autre manière de déterminer la densité d'un liquide, est l'utilisation d'un *pycnomètre*. Le liquide est introduit dans un pycnomètre, dont le volume exact a été déterminé avec de l'eau. On pèse le pycnomètre et calcule la densité sur base de la pesée et du volume mesurés. La précision de la mesure avec un pycnomètre est de $\pm 1\%$ /00.

2.3.5. Chaleur et Chaleur spécifique

L'unité courante de chaleur (Q) est la *calorie* (cal). Une calorie représente la quantité d'énergie requise pour éléver la température de 1 g d'eau de 1°C , mesurée entre $14,5$ et $15,5^\circ\text{C}$. Mais la *Joule* (J) est l'unité d'énergie dans le système S.I.. Il faut noter que : $1 \text{ Kcal} = 1000 \text{ cal}$ et $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$.

On définit la *chaleur spécifique* comme la quantité de chaleur nécessaire pour changer de 1°C la température de 1 g de substance. La chaleur spécifique de l'eau est exactement de 1 cal par gramme et par degré ($1 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

La chaleur spécifique peut être déterminée au moyen de la formule suivante, qui donne la chaleur perdue ou gagnée lorsqu'une substance est refroidie ou chauffée :

$$\text{calories} = \text{g de substance} \times \Delta t \times \text{chaleur spécifique}$$

Le symbole Δt , représente la variation de la température résultant de l'ajoute ou de la soustraction des calories.

3. L'ATOME

3.1. CONSTITUTION DE L'ATOME

A l'heure présente, on a reconnu environ 35 particules différentes issues de la dissociation de l'atome. Cependant, pour rendre compte des phénomènes chimiques, seules trois espèces doivent être considérées : l'*électron*, le *proton*, et le *neutron*.

Les résultats d'expériences ont conduit à admettre que l'atome est constitué d'une part d'un *noyau* situé au centre, renfermant des protons et des neutrons et d'autre part d'électrons gravitant autour du noyau. Le proton porte une charge élémentaire positive, alors que l'électron porte une charge élémentaire négative; le neutron est électriquement neutre. Les constituants du noyau (protons et neutrons), sont appelés *nucléons*.

Puisqu'un atome est électriquement neutre, le nombre d'électrons est nécessairement égal à celui de protons. En outre, étant donnée la très faible masse de l'électron, on peut considérer que la totalité de la masse d'un atome se trouve concentrée dans le noyau.

Alors que le rayon des atomes est de l'ordre de 10^{-8} cm, celui des noyaux est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-13} cm. Pour se faire une idée des dimensions relatives de l'atome et du noyau, imaginons un noyau dont le rayon serait de 1 cm; l'atome occuperait alors une sphère dont le rayon serait de 1 km. C'est dans cette sphère que gravitent les électrons.

Afin de préciser la constitution d'un atome, on affecte le symbole chimique de deux nombres: le *nombre atomique* Z et le *nombre de masse* A . Le nombre atomique représente le nombre de protons dans le noyau; il est donc égal au nombre de charges positives présentes dans le noyau. Etant donnée la neutralité de l'atome, le nombre atomique représente également le nombre d'électrons. Quant au nombre de masse " A ", il représente le nombre total de nucléons dans l'atome. Sa valeur est voisine de la masse atomique de l'élément. Le nombre de neutrons dans un atome est donc donné par la différence entre les deux nombres ($A - Z$).

Lorsqu'on désire préciser la constitution d'un atome, on place à gauche du symbole de cet atome, le nombre de masse en exposant, et le nombre atomique en indice. Par exemple, l'atome de fluor de nombre de masse 19 et de nombre atomique 9, est représenté par le symbole

19
F
9

On sait ainsi que l'atome de fluor est constitué de 9 protons et de 10 neutrons.

3.2. ISOTOPES

Les isotopes d'un élément, sont des atomes de cet élément, qui tout en ayant des masses différentes, présentent des propriétés chimiques identiques. Ils renferment le même nombre d'électrons et de protons, et se distinguent uniquement par le nombre de neutrons.

Exemples :

L' élément "chlore" que l'on trouve dans la nature, est un mélange de deux isotopes, à savoir l'isotope 35 et l'isotope 37; il est formé approximativement de 75,77 pour cent de l'isotope léger (35), et de 24,23 pour cent de l'isotope lourd (37). De là sa masse atomique apparente de 35,5. De même le carbone dans la nature est un mélange de ^{12}C (98,758 %), de ^{13}C (1,11 %) et de ^{14}C (trace). Enfin, l'oxygène est constitué de ^{16}O (99,758 %), de ^{17}O (0,038 %) et de ^{18}O (0,204 %).

Les isotopes de l'hydrogène portent des noms particuliers : l'isotope ^2H (0,015 %) est le deutérium (D), tandis que l'isotope ^3H (trace) s'appelle le tritium (T). Les atomes des différentes formes isotopiques d'un élément, sont appelés "*nuclides*".

3.3. CONFIGURATION ELECTRONIQUE DE L'ATOME

La position d'un électron autour du noyau est déterminée par la mécanique ondulatoire, qui considère que le mouvement de l'électron est associé à une onde électromagnétique. Il n'est pas possible d'attribuer à l'électron une trajectoire précise. On peut seulement définir la probabilité qu'il se trouve à un moment donné, dans une certaine région de l'espace autour du noyau. Le contour dans lequel la probabilité de trouver l'électron est la plus grande (tend vers 1) est appelé "*orbitale*".

Etant donné que l'énergie augmente du noyau vers la périphérie de l'atome, la position de l'électron correspond à un état énergétique bien défini. La valeur de cette énergie pour un électron est une solution de l'équation de Schrödinger" (physicien autrichien, 1887-1961, prix Nobel 1933). Cela signifie que les niveaux énergétiques des orbitales ne sont pas quelconques, on dit que l'énergie est quantifiée. Physiquement cette restriction correspond aux conditions pour lesquelles l'onde est stationnaire. Elle implique donc que l'électron ne peut occuper que certains niveaux d'énergie. Chaque état énergétique ψ est caractérisé par *trois nombres quantiques*

Le *nombre quantique principal* n décrit la taille de l'orbitale, c'est-à-dire la distance moyenne entre l'électron et le noyau. Ce nombre quantique ne peut prendre que des valeurs positives : $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Le *nombre quantique secondaire* " l " ou *nombre quantique orbital*, détermine la forme de l'orbitale. En d'autres termes, il décrit la géométrie du nuage électronique. Ce nombre peut être nul ou positif, mais ne doit jamais être supérieur à $n - 1$: $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$

Le *nombre quantique magnétique* m_l détermine l'orientation de l'orbitale dans l'espace. Il peut prendre des valeurs négatives, positives ou nulles, mais comprises entre $-l$ et $+l$:

$$m_l = -l, -l + 1, -l + 2, \dots, 0, 1, 2, \dots, +l$$

A chaque combinaison des trois nombres quantiques n , l , et m_l , correspond une orbitale différente.

Toutes les orbitales dont la valeur du nombre quantique " n " est identique, constituent une famille appelée "couche électronique". Elles sont d'énergies comparables. Les couches électroniques sont désignées par leur numéro d'ordre n ou par les lettres K, L, M, N, Les orbitales dont " n " vaut 1 appartiennent à la première couche ou couche K ; celles dont " n " vaut 2, sont de la couche 2 ou couche L, etc..

Les orbitales qui ont la même valeur du nombre quantique secondaire " l ", ont une forme identique. Elles constituent une famille à l'intérieur de la couche. Cette famille s'appelle *sous-couche* :

- A la valeur $l = 0$, correspond la *sous-couche s*. Pour cette valeur, le nombre quantique magnétique ne peut prendre que la valeur $m_l = 0$; ce qui correspond à une seule orientation possible. Cette sous-couche ne contiendra donc qu'une seule orbitale de type s et dont la symétrie est sphérique. Si l'orbitale s se trouve dans la couche 1, on la nommera 1s ; si l'orbitale s se trouve dans la couche 2, elle s'appellera 2s, etc..

- Lorsque $l = 1$, la sous-couche correspondante s'appelle "sous-couche p". Dans ce cas, m_l peut alors prendre trois valeurs (-1, 0, +1). Il doit donc exister trois orbitales p de symétrie identique, mais orientées suivant les trois axes orthogonaux. Chaque orbitale p est constituée de lobes accolés et présentant un plan nodal (plan dans lequel la probabilité de présence de l'électron est nulle).

- Pour $l = 2$, on a la "sous-couche d". A cette valeur, m_l peut prendre cinq valeurs (-2, -1, 0, +1, +2), ce qui correspond à cinq orbitales d. Leur géométrie est plus complexe que celle des orbitales p. Chaque orbitale d est constituée de quatres lobes accolés deux à deux, chaque paire présentant un plan nodal.

- Enfin, lorsque $l = 3$, m_l peut prendre sept valeurs différentes auxquelles correspondent sept orbitales f.

Il faut noter que le nombre d'orbitales d'une couche de nombre quantique "n" vaut n^2 ; tandis que le nombre maximum d'électrons que cette couche peut accueillir est égal à $2n^2$.

Par ailleurs, certaines expériences ont conduit à mettre en évidence le spin intrinsèque de l'électron. Ce spin introduit un quatrième nombre quantique m_s , appelé "nombre quantique de spin". En effet, tout en étant en mouvement autour du noyau, l'électron tourne autour de son propre axe, comme la terre qui pivote sur son axe pendant sa révolution autour du soleil. A la différence avec la terre, qui ne peut pivoter que dans une seule direction (Ouest à Est), il y a deux possibilités pour le spin électronique : le nombre quantique de spin m_s , peut prendre la valeur de +1/2 ou de -1/2. La valeur de m_s ne dépend donc pas des trois autres nombres quantiques. Ces deux valeurs correspondent à deux orientations parallèles possibles et opposées. En effet, l'électron dans le champ de l'atome (qui se comporte comme un petit aimant) peut s'orienter comme le champ ou contre le champ. Lorsque deux électrons sont appariés, leurs spins sont nécessairement opposés $\uparrow\downarrow$ (antiparallèles). Dans le cas contraire, ils sont parallèles $\uparrow\uparrow$.

Pour garnir les orbitales atomiques, il faut tenir compte des principes suivants :

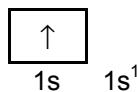
- Principe de stabilité : l'électron tend à occuper le niveau d'énergie le plus faible encore accessible: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d$
- Principe d'exclusion de Pauli : deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les mêmes quatre nombres quantiques. Il s'en suit qu'une orbitale ne peut être occupée au maximum que par deux électrons ayant des spins de sens opposés.
- Règle de Hund : lorsque plusieurs orbitales de même énergie sont accessibles, les électrons tendent à occuper d'abord les orbitales totalement vides. Ils restent ainsi non appariés.

Ces trois règles permettent de déterminer la configuration électronique des atomes; on considère à titre d'hypothèse, qu'un atome peut être édifié, en ajoutant progressivement des électrons dans les divers niveaux classés par ordre d'énergie croissante, jusqu'au moment où le nombre d'électrons placés est égal au nombre d'électrons que possède l'atome. A cet effet, il est nécessaire de connaître l'ordre dans lequel se classent les divers niveaux d'énergie.

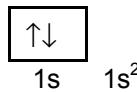
On note que les niveaux d'énergie se classent suivant la somme des nombres quantiques n et $(n + l)$; lorsque cette somme est égale pour deux orbitales, on les classe suivant la valeur du nombre quantique principal n . Ainsi, puisque l'énergie du niveau $4s$ ($n + l = 4$) est inférieure à celle du niveau $3d$ ($n + l = 5$), le niveau électronique $4s$ sera occupé avant le niveau $3d$. Il apparaît donc qu'au cours du remplissage des diverses couches électroniques, certaines sous-couches internes peuvent rester momentanément vacantes; elles ne seront occupées que dans les atomes qui possèdent un plus grand nombre d'électrons.

Exemples

H ($Z = 1$)

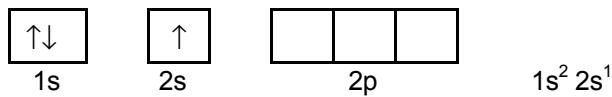


He ($Z = 2$)



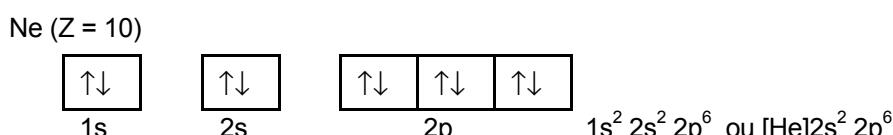
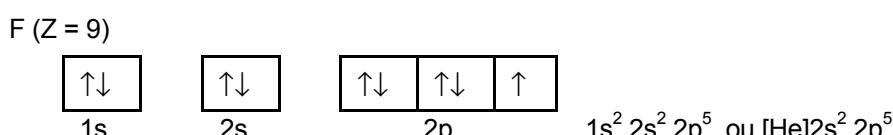
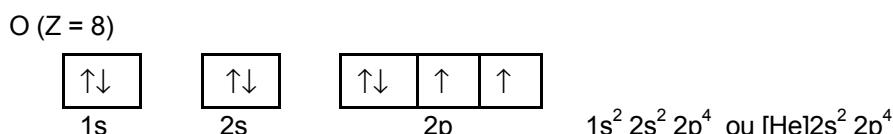
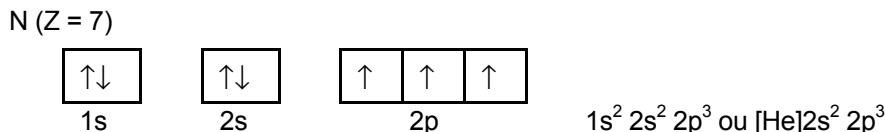
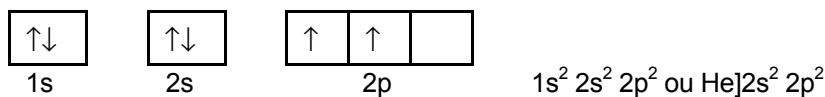
Dans le symbole $1s^2$, le 2 en exposant indique le nombre d'électrons qui occupent l'orbitale 1s.

Li ($Z = 3$)



Etant donné que $1s^2$ désigne la structure électronique de l'hélium, on substitue ce symbole par [He]; la structure électronique du lithium s'écrit dès lors : [He] 2s¹.

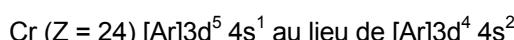
C ($Z = 6$)



Dans les deux éléments qui suivent l'argon, les électrons supplémentaires occupent l'orbitale 4s et pas une des orbitales 3d. Ce fait s'interprète par la classification des niveaux d'énergie selon la règle des $(n + l)$ croissants : K ($Z = 19$) $[\text{Ar}]3d^0 4s^1$, Ca ($Z = 20$) $[\text{Ar}]3d^0 4s^2$.

Il faut bien remarquer que les électrons de la couche N ($n = 4$) sont plus éloignés du noyau qu'ils ne le seraient dans les orbitales 3d de la couche M : Sc ($Z = 21$), $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$, Zn ($Z = 30$), $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$.

Les éléments allant du scandium au zinc constituent la première série des métaux de transition (voir paragraphe 3.5); ils se différencient uniquement par le nombre d'électrons dans les orbitales d de la couche interne. On observe en général que les métaux de transition ont deux électrons sur la couche externe, les électrons supplémentaires venant se placer dans la couche interne. Il y a cependant deux exceptions à cette observation : il s'agit du chrome et du cuivre :



Etant donné que c'est le nombre d'électrons dans la couche électronique externe qui détermine principalement les propriétés d'un élément, il est utile d'expliciter ce nombre à l'aide de symboles électroniques particuliers. Dans les *symboles de Lewis*, le symbole de l'élément est entouré de points, chaque point représentant un électron de la couche électronique externe; parmi ces électrons, on groupe parfois ceux qui sont appariés dans l'atome; chaque paire est alors représenté par un trait. Les électrons de la couche externe (électrons périphériques) sont également appelés "électrons de valence", car ils déterminent en grande partie la valence des éléments, c'est -à-dire, leur capacité à s'unir à d'autres atomes.

Exemples :



3.4. MASSES ATOMIQUES

Pour des raisons d'ordre nucléaire, et pour unifier les masses atomiques exactes utilisées en chimie et en physique, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée a décidé de calculer la masse des éléments sur la base de la masse du nuclide ^{12}C . La masse atomique standard attribuée à ce nuclide est de 12,000.000. Ce qui permet de définir l'unité de masse atomique (u.m.a.) comme le 1/12 de la masse d'un atome ^{12}C . Cela signifie donc que la masse d'un atome ^{12}C est exactement 12,000.000 u.m.a. .

Etant donné que dans les réactions chimiques, les quantités sont évaluées en termes de nombre (d'atomes ou de molécules) et non en termes de masses. Il faut dès lors connaître le nombre d'atomes dans 12,000.000 g de ^{12}C . Ce nombre a été déterminé expérimentalement. Il vaut $6,0225 \times 10^{23}$ et est communément désigné sous le nom du *nombre d'Avogadro "N"* , nom d'un chimiste italien (1776-1856). Ce nombre est similaire à la *mole*.

Une mole d'un élément, est la quantité de substance contenant le même nombre d'atomes que 12,000.00 g de ^{12}C . Ainsi, pour les substances constituées d'un seul type de nuclide, on peut écrire :

1 mole de ^{12}C contient $6,0225 \times 10^{23}$ atomes de ^{12}C et a une masse de 12,000.00 g;

1 mole de ^{16}O contient $6,0225 \times 10^{23}$ atomes de ^{16}O et a une masse de 15,9948 g.

La plupart d'éléments sont cependant composés d'un mélange de deux ou plusieurs isotopes. Les atomes doivent être pris dans les proportions où ils existent à l'état naturel. Alors, une mole de carbone contient $6,0225 \times 10^{23}$ atomes de C et pèse 12,011 g; et une mole d'oxygène contient $6,0225 \times 10^{23}$ atomes de O et pèse 15,9994 g.

On peut dire que la masse en grammes d'une mole d'atomes d'un élément est égale à la masse atomique. Une mole d'atomes est souvent désignée "*atome-gramme*", c'est la quantité de substance égale à la masse atomique relative exprimée en grammes.

De manière similaire, on définit une *molécule-gramme* comme une quantité de substance égale à la masse moléculaire (masse d'une mole de molécules) exprimée en grammes. Le nombre d'Avogadro peut en effet être exprimé aussi bien en nombre de molécules par mole de molécules, qu'en nombre d'atomes par mole d'atomes (atome-gramme) ou en nombre d'ions par mole (ion-gramme).

$$\begin{aligned} \text{Masse de 1 mole d'atomes de } ^{12}\text{C} &= N \times \text{masse de 1 atome de } ^{12}\text{C} \\ &= N \times 12 \text{ u.m.a.} \\ &= 12,000.00 \text{ g} \\ \text{d'où} \qquad \qquad \qquad 1 \text{ u.m.a.} &= 1/N \text{ g} = 1,660 \times 10^{-24} \text{ g} \end{aligned}$$

3.5. CLASSIFICATION DES ELEMENTS

C'est le nombre d'électrons qui préside au classement des éléments chimiques. Dans le tableau périodique moderne, les éléments sont classés suivant leur nombre atomique Z croissant.

Dans ce tableau périodique, les groupes sont désignés par des chiffres romains (I à VIII) suivis de la lettre A ou B. Le groupe A contient les éléments dits *principaux*. Le groupe B contient les éléments de *transition*. Enfin, le groupe 0 comporte les *gaz rares*.

Pour les éléments des groupes principaux, le numéro de groupe (IA, IIA...), est identique au nombre d'électrons dans les orbitales s et p de la couche externe. Par contre, pour les éléments de transition, il n'y a pas de lien entre le numéro et le nombre d'électrons externes, sauf pour les groupes IB et IIB. On note que les gaz rares ont leur couche externe saturée.

Par ailleurs, alors que chaque élément chimique a une place définie dans le tableau périodique, il n'y a jamais eu de place satisfaisante pour l'élément hydrogène H. Sa configuration électronique $1s^1$ suggère qu'il soit du groupe IA ; mais en réalité, il ne ressemble pas aux éléments de ce groupe. Une autre possibilité serait de le placer avec les autres éléments dont la couche électronique externe contient un électron de moins que celle d'un gaz rare. Il s'agirait alors du groupe VIIA ; mais l'hydrogène ne ressemble pas non plus aux éléments de cette famille. Dans ce cours, nous avons choisi de le placer au sommet et milieu du tableau périodique.

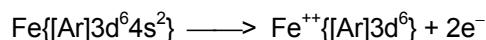
L'examen des propriétés physiques et chimiques des éléments du tableau périodique, permet de classer ceux-ci en quatre catégories : les métaux, les non-métaux, les métalloïdes, et les gaz rares.

Les *gaz rares* sont dans le groupe O. A l'exception de l'hélium, ils ont tous huit électrons sur la couche externe; ce qui correspond à la configuration ns^2np^2 qui leur confère une très grande stabilité chimique.

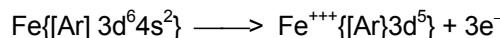
Les *métaux*, sont des éléments qui se caractérisent par un petit nombre d'électrons dans la couche externe (orbitales s et p). Leurs propriétés caractéristiques essentielles sont basées sur l'aptitude de leurs atomes à perdre un ou plus d'un électron (dans des conditions déterminées) pour devenir des ions positifs appelés "*cations*".



Les éléments des groupes IA et IIA sont des métaux. Il en est de même des éléments de transition, qui possèdent pour la plupart deux électrons dans l'orbitale s de la couche externe. Sous des conditions appropriées, ils peuvent perdre un nombre différent d'électrons. Par exemple l'atome de fer peut perdre deux électrons pour former l'ion Fe^{++} ;

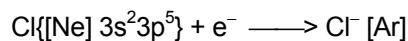


Il peut aussi perdre trois électrons pour former l'ion Fe^{+++} ;



Enfin, certains éléments du groupe IIIA (Al, Ga, In, Tl), du groupe IVA (Sn et Pb) et du groupe VA (Bi), sont métalliques.

Les *non-métaux*, sont des éléments dont les atomes peuvent gagner un petit nombre d'électrons sur leur couche externe et donner lieu à un ion négatif appelé "*anion*".



Les éléments suivants sont des non-métaux : C, N, P, O, S, Se, F, Cl, Br, I.

Certains éléments, bien qu'ayant des apparences métalliques, présentent des propriétés des non-métaux; ils sont dits "*métalloïdes*" ou semi-métaux. Ils sont doués de propriétés qui sont intermédiaires entre celles des métaux et celles des non-métaux. Il s'agit des éléments suivants : B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po, At.

Les métaux du groupe IA sont appelés "*métaux alcalins*", ceux du groupe IIA "*métaux alcalino-terreux*", et ceux du groupe IIIA, "*métaux terreux*".

Les éléments des groupes VIIA, VIA, VA et IVA, s'appellent respectivement : *halogènes*, *chalcogènes (sulfurides)*, *azotides*, et *carbonides*.

Les éléments de transition qui suivent le lanthane sont les *lanthanides*; ceux qui suivent l'actinium sont les *actinides*. L'ensemble des lanthanides et actinides constitue ce que l'on appelle "*métaux de transition interne*". Les lanthanides sont qualifiés de terres rares parce qu'on pensait autrefois que ces éléments n'existaient qu'en très faibles quantités. Les actinides sont eux des éléments radioactifs dont la plupart ne se rencontrent pas à l'état naturel, mais sont produits au cours des réactions nucléaires.

3.6. DIMENSIONS DE L'ATOME

La méthode la plus rigoureuse pour déterminer le rayon des atomes, consiste à déduire la distance qui sépare deux atomes unis par une liaison covalente (voir chapitre suivant) à partir des spectres de diffraction des rayon X, des spectres de vibration ou des spectres de rotation.. Le rayon d'un atome est la moitié de la distance qui sépare les centres de deux atomes d'une molécule biatomique à l'état gazeux. Les rayons ainsi obtenus sont dits "*rayons covalents*"; on les considère généralement comme les rayons des atomes. Tandis que le *rayon ionique* est basée sur la distance entre les centres d'ions dans un composé ionique, par exemple, NaCl (le cation et l'anion ont des dimensions différentes).

Par contre le *rayon métallique* est la moitié de la distance entre les centres d'atomes adjacents dans un solide métallique.

On observe que pour le sodium par exemple, le rayon covalent est de 1,57 Å, alors que le rayon métallique est de 1,81 Å. Quant au rayon ionique il est de 0,95 Å. On constate donc que lorsque les atomes sont liés au sein d'une molécule, le rayon associé aux atomes liés est différent du rayon hypothétique des atomes isolés. De plus, les rayons covalents varient avec le caractère covalent de la liaison entre deux atomes. Les rayons covalents rapportés dans le tableau 3.5, sont basés sur la liaison covalente simple dans laquelle chaque atome apporte un électron comme par exemple H – H ou Cl-Cl.

On peut déterminer également des *rayons dits "cristallographiques* à partir des dimensions des cristaux atomiques. Si on connaît le volume de la maille élémentaire, il est aisé de calculer la longueur d'une arête ou d'une diagonale et, dès lors, le rayon cristallographique des atomes constitutifs. Quant au volume de la maille élémentaire d'un solide cristallin composé d'atomes, il peut être déterminé si on connaît sa masse volumique ainsi que sa structure cristalline.

En examinant le tableau 3.5, on observe qu'au sein d'un groupe, le rayon atomique augmente de haut en bas. Ce constat s'interprète par le fait qu'en passant d'un élément à un autre au sein d'un même groupe, les électrons extérieurs occupent des couches électroniques différentes (K, L, M) de plus en plus éloignées du noyau.

Au sein d'une période, le rayon atomique décroît lorsque le nombre atomique augmente. L'élément le plus lourd est le plus petit. Lorsqu'on passe du lithium au fluor par exemple, et bien que le nombre d'électrons externes augmente, ces électrons occupent toujours la même couche électronique. Il est donc normal que le rayon atomique ne puisse pas augmenter. Pour expliquer la diminution de la taille observée, il faut considérer que la charge positive du noyau augmente avec le nombre atomique ; de ce fait, la force avec laquelle le noyau attire les électrons d'une même couche électronique, croît avec le nombre atomique et provoque ainsi la diminution du rayon.

On observe également que le rayon atomique des éléments de transition varie faiblement. Ce constat s'explique par le fait que dans cette série d'éléments, les électrons supplémentaires se placent dans les couches électroniques internes, la couche externe restant inchangée.

Par ailleurs, lorsqu'un atome d'un métal perd des électrons pour devenir ion positif, il s'ensuit une réduction sensible de la taille. En effet, les électrons perdus sont habituellement ceux de la couche externe ; et l'ion résultant a une couche de moins que l'atome neutre. De plus, l'ion métallique a un excès de charges positives, ce qui signifie que le noyau, chargé positivement, peut attirer plus fortement les couches restantes.

<u>Exemples :</u>	Na	1,57 Å
	Na ⁺	0,95 Å
	Mg	1,36 Å
	Mg ⁺⁺	0,65 Å

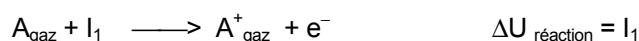
De même, lorsqu'un non-métal gagne des électrons pour former un ion négatif, il en résulte une augmentation de la taille de l'atome. En effet, l'ion présente un excès d'électrons sur les protons; la répulsion mutuelle des électrons cause une augmentation dans la taille.

3.7. ENERGIE D'IONISATION ET ELECTROAFFINITE

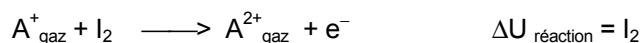
3.7.1. Energie d'ionisation

L'énergie d'ionisation I est définie comme l'énergie qu'il faut fournir à un atome ou ion gazeux pour pouvoir lui enlever un ou plusieurs électrons. On distingue l'énergie de première, de deuxième... ionisation, suivant qu'il s'agit d'extraire un électron de l'atome neutre, de l'ion positif monovalent etc ..

L'énergie de première ionisation I_1 , d'un atome est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome neutre A, à l'état gazeux, pour en arracher un électron, ce qui donne naissance à un ion positif gazeux.



L'énergie de deuxième ionisation, I_2 , est l'énergie minimale requise pour arracher un électron de l'ion A^+ de manière à produire l'ion A^{2+} :



Cette énergie ainsi déterminée, s'exprime généralement en électronvolts (eV), ou en calories par atome-gramme.

$$1 \text{ eV} = 23,06 \text{ kcal/atomé-gramme} = 96,483 \text{ kJ/atomé-gramme} = 0,096483 \text{ MJ/atomé-gramme}$$

Par exemple, l'énergie d'ionisation de l'hydrogène est de 13,53 eV ou 311,8 kcal/atomé-gramme, soit encore $1,31 \text{ MJ.mol}^{-1}$; cela signifie qu'il faut fournir 311,8 kcal à un atome gazeux d'hydrogène pour le transformer en un ion-gramme de H^+ gazeux.

Il est logique de s'attendre à ce que, dans la succession des énergies d'ionisation, chacune d'elles soit supérieure à la précédente, étant donné qu'en enlevant l'un après l'autre des électrons d'un atome, il faut vaincre l'attraction électrique de plus en plus marquée entre l'ion positif et l'électron à arracher. Ce qui revient à dire que $I_1 < I_2 < I_3 < I_4$ et ainsi de suite, pour n'importe quel atome gazeux envisagé.

Lorsqu'on porte en graphique les énergies d'ionisation des éléments en fonction de leur nombre atomique, on observe que ces données présentent une périodicité au même titre que les propriétés chimiques de ces éléments. Donc l'énergie d'ionisation tout comme les propriétés chimiques dépendent de la structure électronique des éléments.

D'ailleurs, il est possible de mieux comprendre encore la structure électronique des atomes en répertoriant non pas simplement les énergies de première ionisation des éléments mais aussi toutes les autres qui suivent, comme l'illustre le tableau 3.1. Dans ce tableau, nous avons indiqué les valeurs de I_1 jusqu'à I_{10} pour les 18 premiers éléments (de l'hydrogène à l'argon).

Tableau 3.1 : Energies d'ionisations successives des 18 premiers éléments (H à Ar)

Z	Élément	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8	I_9	I_{10}
1	H	1,31									
2	He	2,37	5,25								
3	Li	0,52	7,30	11,81							
4	Be	0,90	1,76	14,85	21,01						
5	B	0,80	2,42	3,66	25,02	32,82					
6	C	1,09	2,35	4,62	6,22	37,83	47,28				
7	N	1,40	2,86	4,58	7,48	9,44	53,27	64,36			
8	O	1,31	3,39	5,30	7,47	10,98	13,33	71,33	84,08		
9	F	1,68	3,37	6,05	8,41	11,02	15,16	17,87	92,04	106,43	
10	Ne	2,08	3,95	6,12	9,37	12,18	15,24	20,00	23,07	115,38	131,43
11	Na	0,50	4,56	6,91	9,54	13,35	16,61	20,11	25,49	28,93	141,37
12	Mg	0,74	1,45	7,73	10,54	13,62	17,99	21,70	25,66	31,64	35,46
13	Al	0,58	1,82	2,74	11,58	14,83	18,38	23,30	27,46	31,86	38,46
14	Si	0,79	1,58	3,23	4,36	16,09	19,78	23,79	29,25	33,87	38,73
15	P	1,06	1,90	2,91	4,96	6,27	21,27	25,40	29,85	35,87	40,96
16	S	1,00	2,25	3,36	4,56	7,01	8,49	27,11	31,67	36,58	43,14
17	Cl	1,26	2,30	3,82	5,16	6,54	9,36	11,02	33,60	38,60	43,96
18	Ar	1,52	2,67	3,93	5,77	7,24	8,78	11,99	13,84	40,76	46,19
19	K	0,41	3,05	4,40	5,87	7,96	9,63	11,32			
20	Ca	0,59	1,14	4,90	6,46	8,13	10,48	12,30			
21	Sc	0,63	1,23	2,38	7,08	8,82	10,70	13,29			

Figure 3.1 : les valeurs logarithmiques des 11 énergies d'ionisations successives de l'atome de sodium.

Il faut d'abord remarquer que les énergies de première ionisation des gaz rares sont très élevées comparativement aux éléments de la même période (He et H)

Pour le sodium par exemple, la structure électronique peut être décryptée en mettant en graphique les valeurs logarithmiques des 11 énergies d'ionisations successives en fonction du nombre d'électrons extraits, comme l'illustre la figure 3.1. Ce graphique laisse entrevoir que les électrons d'un atome de sodium sont réparties en trois catégories distinctes qu'on appelle *couches*. Le premier électron se laisse facilement arracher, car on aboutit à l'ion Na^+ , qui est un cœur isoélectronique du néon et donc stable. Lorsqu'on aura ainsi successivement enlevé neuf électrons, il n'en restera plus que deux, lesquels se trouveront étroitement liés dans un cœur isoélectronique de l'hélium. L'énorme différence entre I_9 et I_{10} indique que les deux derniers électrons à extraire de l'atome de sodium constituent une troisième couche.

D'une manière générale, comme semble l'indiquer le tableau 3.2, les électrons se disposent au sein des atomes sous forme de couches avec un cœur du type gaz noble entouré d'*électrons externes*, lesquels sont responsables de la réactivité chimique dudit atome. Ces électrons qui occupent la couche la plus externe d'un atome sont également appelés des *électrons de valence*. Ainsi par exemple, le beryllium est représenté par un cœur interne du type hélium avec deux électrons de valence à la périphérie de ce cœur; la position des points (représentant les électrons externes) est arbitraire. Comme on le verra dans le chapitre suivant, ce sont les électrons de valence qui conditionnent fondamentalement la liaison chimique. Le mot valence est un terme ancien qui concerne la liaison et la notion de valence chimique, qui est actuellement quasiment périmée, s'applique à la liaison chimique.

Tableau 3.2 : Une représentation des 18 premiers éléments, avec leur cœur interne isoélectronique d'un gaz noble et leurs électrons externes

Symbol	Représentation	Formule	Symbol	Représentation	Formule
	De Lewis			de Lewis	de Lewis
H	H	H•			
He	He	[He]:	Ne	[Ne]	:[Ne]:
Li	[He]•	Li•	Na	[Ne]•	Na•
Be	[He]:	Be:	Mg	[Ne]:	Mg:
B	•[He]:	•B:	Al	•[Ne]:	•Al:
C	:[He]:	:C:	Si	:[Ne]:	:Si:
N	:[He]:	:N:	P	:[Ne]:	:P:
O	:[He]:	:O:	S	:[Ne]:	:S:
F	:[He]:	:F:	Cl	:[Ne]:	:Cl:
			Ar	[Ar]	:Ar:

3.7.2. Electroaffinité

L'électroaffinité est la mesure de l'affinité des atomes pour les électrons. L'électroaffinité E_A d'un élément est l'énergie libérée lors de l'addition d'un électron à un atome gazeux de l'élément, pour former un ion négatif gazeux.

L'électroaffinité est une de ces propriétés qui ne peuvent être facilement mesurées expérimentalement. On a pu le faire pour quelques éléments. De quelques résultats disponibles, il apparaît que dans une période du tableau périodique, l'électroaffinité croît avec le nombre atomique.

L'électroaffinité dépend aussi de la configuration électronique des éléments; aussi, les gaz rares ont une électroaffinité nulle. Pour la formation d'ions portant plusieurs charges négatives, l'électroaffinité est négative.



On remarquera que la valeur de l'affinité pour le deuxième électron, E_{A2} , est positive : il faut fournir de l'énergie pour vaincre la répulsion qui existe entre l'ion $O_{(g)}^-$ qui est chargé négativement et l'électron à fixer. D'une manière générale, les électroaffinités les plus importantes sont celles des non-métaux réactionnels (voir tableau 3.3).

Tableau 3.3 : Electroaffinités de quelques non-métaux réactifs

Atome	$E_{A1}/ \text{kJ.mol}^{-1}$	Atome	$E_{A1}/ \text{kJ.mol}^{-1}$	$E_{A2}/ \text{kJ.mol}^{-1}$	$E_{A3}/ \text{kJ.mol}^{-1}$
H	- 72	O	- 136	+ 780	
F	- 333	S	- 200	+ 590	
Cl	- 348	Se	- 210	+ 420	
Br	- 324	N	- 58	+ 800	+ 1300
I	- 295				

4. LIAISON CHIMIQUE

4.1. INTRODUCTION

Le problème qui nous préoccupe, est de savoir ce qui détermine la possibilité ou l'impossibilité de l'assemblage entre atomes.

Pour répondre à cette question, il est indispensable d'examiner ce qu'est une liaison entre deux atomes, et comment elle peut se former ou se rompre. Dans ce cours, nous faisons appel à deux modèles scientifiques pour rendre compte de la nature de la liaison chimique. Il s'agit d'abord du *modèle de Lewis*, qui se fonde sur le modèle quantique de Bohr, en ce qu'il considère l'électron comme une particule en mouvement autour du noyau. On abordera ensuite une autre description de la liaison chimique, fondée sur le *modèle ondulatoire*, où l'électron est associé à une onde électromagnétique.

4.2. NATURE DE LA LIAISON CHIMIQUE SELON LE MODELE DE LEWIS

4.2.1. La liaison covalente

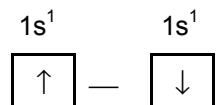
Dans le modèle de Lewis, la liaison chimique résulte de la mise en commun par deux atomes d'un doublet électronique (doublet de liaison). C'est la liaison covalente ou covalence. Deux possibilités peuvent être envisagées :

A. Chaque partenaire apporte un électron

Pour la constitution du doublet commun de liaison, chaque partenaire fournit un électron de sa couche externe occupant seul une case quantique (électron impair, ou célibataire). Les deux électrons s'apparent. C'est le schéma classique de la *covalence* proprement dite.

Illustrations

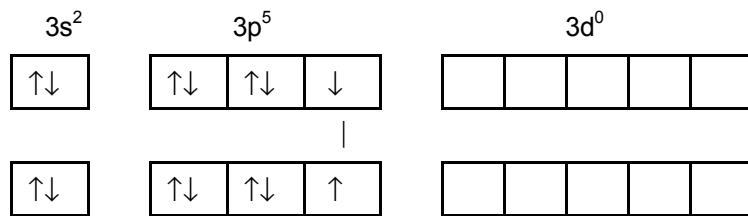
- Cas de la molécule d'hydrogène H_2 (dihydrogène).



La couche externe de chaque atome d'hydrogène peut recevoir $2n^2$, c'est-à-dire 2 électrons au maximum. Donc, deux atomes d'hydrogène ne peuvent engendrer qu'une seule liaison covalente.

- Cas de la molécule de chlore Cl_2 (dichlore).

La configuration électronique de la couche externe pour chacun des deux atomes de chlore se présente de la manière suivante :



La couche externe de chaque atome de chlore peut recevoir jusqu'à 18 électrons. Donc, un atome de chlore peut former un grand nombre de liaisons covalentes. Mais le rapprochement de deux atomes de chlore engendre une seule liaison.



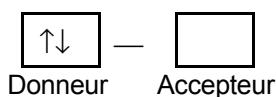
- Cas de l'hélium.



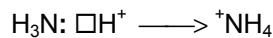
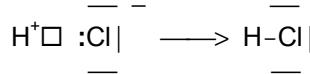
Comme on peut le constater, la couche périphérique d'un atome d'hélium, ne peut pas recevoir plus de deux électrons. Or, la mise en commun d'électrons entre deux atomes d'hélium, impliquerait la présence de plus de deux électrons sur la couche externe. Donc, la rencontre entre deux atomes d'hélium, n'engendre pas de liaison.

B. L'un des deux partenaires fournit le doublet à partager

L'un des deux atomes partenaires (le *donneur*) fournit un doublet déjà constitué dans sa couche externe. L'autre atome (l'*accepteur*) reçoit ce doublet dans une case vide de sa couche externe. Ce schéma de covalence est appelé "*coordinence*" ou "*liaison de coordination*" ou encore "*liaison dative*". Dès qu'un doublet électronique est partagé entre deux atomes, la liaison qui en découle est identique quelle que soit la provenance de deux électrons constituant ce doublet.



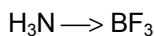
Illustrations



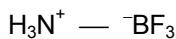
Ainsi, l'ion ${}^+\text{NH}_4$ comporte trois liaisons covalentes N-H qui existaient déjà dans l'ammoniac NH_3 et une quatrième liaison N-H formée par coordinence. Mais seule "l'histoire" de la quatrième liaison la distingue des autres et le résultat est identique. Les quatre liaisons sont indiscernables.

Dans la représentation de l'ion ammonium, une charge formelle +1 a été attribuée à l'azote. Mais on admet également la représentation NH_4^+ , dans laquelle la charge +1 est attribuée globalement à l'ensemble de la molécule, qui contient un proton de plus qu'il ne contient d'électrons.

La liaison dative est parfois indiquée par une flèche allant du donneur à l'accepteur :



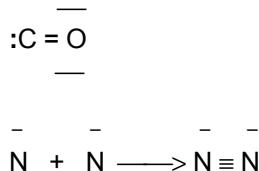
Cette écriture est susceptible d'engendrer de la confusion et on lui préfère actuellement un simple trait, éventuellement doublé d'un signe positif et d'un signe négatif indiquant le sens du déplacement de la charge, au cas où les atomes de départ sont électriquement neutres :



C. Nombre de liaisons covalentes entre deux atomes

Il faut signaler que deux atomes peuvent également s'unir par une double ou une triple liaison, qui implique la mise en commun respectivement de deux ou trois paires électroniques. Dans chacune de ces liaisons dite "*liaison multiple*", les électrons d'une même paire sont appariés.

Exemples :



Dans ces cas, les deux ou trois liaisons n'ont pas des caractéristiques identiques (longueur, énergie). On appelle l'une d'elles « *liaison σ (sigma)* » et l'autre ou les deux autres *liaison π (pi)*. De même, les électrons s'appellent *électrons σ* et *électrons π*

D'une manière générale, le nombre de liaisons qu'un atome peut réaliser, est fonction tout d'abord du nombre d'électrons sur la couche externe. Il dépend également de la capacité d'accueil de la couche externe. Il faut à cet effet se rappeler que le nombre maximum d'électrons que peut accueillir une couche électronique dépend du nombre quantique principal n et vaut $2n^2$.

La couche électronique externe des éléments de la période allant du lithium au fluor, a comme nombre quantique principal " $n = 2$ ", et ne peut pas contenir plus de " $2n^2 = 8$ " électrons. Les éléments de cette période ne pourront pas contracter plus de quatre liaisons covalentes.

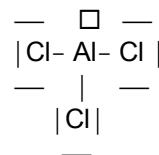
Les éléments de la période allant du sodium au chlore peuvent accueillir dans leur couche externe, de nombre quantique " $n = 3$ ", jusqu'à dix huit électrons. Ils peuvent en principe contracter jusqu'à neuf liaisons covalentes.

Exemples :

D. Situation des électrons externes n'ayant pas participé à la liaison

Les exemples ci-dessus montrent que, parmi les électrons de la couche externe, certains seulement participent à la formation des liaisons. Très souvent, il subsiste dans la couche externe des atomes liés, des doublets électroniques non utilisés (voir ci-dessus le cas de l'ammoniac, du dichlore et de l'eau). Les doublets des liaisons sont dits *liants*. Ceux qui n'assurent pas de liaison sont dits *non-liants*; on les appelle aussi doublets, ou paires libres, et également *doublets n* .

De même, la formation des liaisons ne conduit pas nécessairement à la saturation des couches externes. Il peut subsister dans les molécules des cases vides sur certains atomes. C'est le cas par exemple des composés du bore, du beryllium, de l'aluminium...:

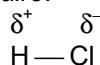


La molécule de chlorure d'aluminium comporte donc trois doublets liants, neuf doublets non-liants et une case vide.

4.2.2. Polarisation de la liaison covalente.

Lorsque la liaison covalente unit deux atomes identiques (H_2 , Cl_2), ceux-ci attirent avec une force égale la paire électronique ; le doublet en commun est partagé de manière égale entre les deux partenaires, et se trouve de ce fait à égale distance des deux noyaux. Dans ce cas, la liaison covalente est dite *homopolaire* ou *covalence pure*.

Par contre, si les deux atomes liés par covalence sont différents ($\text{H}-\text{Cl}$, CO), l'un d'eux attire plus fortement le doublet de liaison. Le nuage électronique n'est plus globalement symétrique, il est déplacé vers l'atome qui attire plus fortement le doublet. De ce fait, le centre de gravité des charges positives ne coïncide plus avec le centre de gravité des charges négatives. On dit en ce cas que la liaison est polarisée. L'élément qui attire plus fortement le doublet présente un excès de charge négative. Par voie de conséquence, son partenaire présente un déficit de charge négative, c'est-à-dire, un excès de charge positive. Ces charges électriques fractionnaires (partielles), sont notées δ^+ et δ^- (qu'on nomme delta plus et delta moins). Ce type de liaison est dite *covalente hétéropolaire* ou tout simplement *liaison covalente polaire*.

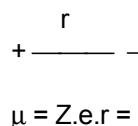


La molécule $\text{H}-\text{Cl}$ quoique globalement neutre, se comporte comme un dipôle électrique, constitué de deux charges électriques (q) de signes opposés. Ces charges ont une valeur absolue comprise entre 0 et 1. La valeur 0 correspond à une liaison covalente pure et la valeur de 1 ne peut être dépassée. La valeur 1 correspond au cas limite où le doublet serait totalement accaparé par l'atome Cl . On aurait dans ce cas la formation de deux ions H^+ Cl^- . On parle alors souvent de *liaison ionique*.

Cependant, il y a lieu de remarquer qu'en dehors d'un solvant adéquat, le transfert d'un électron d'un atome à un autre avec comme résultat la formation de deux ions, est une situation limite qui n'est jamais réalisée à 100 %. La polarisation la plus forte est observée dans la liaison entre Na et F . Dans ce dernier cas les charges δ n'atteignent que $\pm 0,90$.

On peut donc considérer que pour une molécule à l'état isolé, il n'existe qu'un type de liaison : la covalence, soit pure, soit polarisée plus ou moins fortement, et pouvant à l'extrême, tendre vers une *liaison de type ionique*.

Cette polarisation d'une liaison est généralement mesurée au moyen d'une grandeur physique appelée *moment dipolaire* ou *moment électrique* μ , dont la valeur est le produit d'une des charges par la distance qui les sépare (r). Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle; il possède une direction, un sens et un module. On le représente généralement par une flèche allant du pôle positif au pôle négatif:



Le moment dipolaire peut être déterminé expérimentalement (μ_{exp}). Son unité est le Debye D (prononcez Debaille).

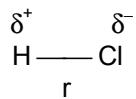
$$1 \text{ Debye} = 3,33 \cdot 10^{-28} \text{ coulomb.cm} = 10^{-18} \text{ u.e.s.}$$

Le moment dipolaire d'une liaison covalente pure est évidemment nul puisque le centre de

gravité des charges positives (barycentre positif) et celui des charges négatives (barycentre négatif) coïncident.

Dans le cas d'une liaison qui serait à 100 % ionique, il y a une séparation complète des charges; c'est un dipôle constitué des charges entières. Son moment dipolaire se calcule à partir de la distance inter ionique et de la charge ionique.

Pour une liaison covalente polaire, le moment dipolaire ne peut être obtenu qu'expérimentalement. On peut également admettre que le moment dipolaire résulte de l'apparition des charges fractionnaires δ^+ et δ^- sur les deux atomes se trouvant à une distance r l'un de l'autre.



$$\mu = \delta \cdot e \cdot r$$

Le rapport du moment dipolaire expérimental d'une molécule (μ_{exp}) au moment dipolaire calculé dans l'hypothèse d'une liaison à 100 % ionique, indique le *caractère ionique* de cette liaison :

$$\text{caractère ionique} = \mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{ionique}}$$

$$\% \text{ de caractère ionique} = \mu_{\text{exp}} \cdot 100 / \mu_{\text{ionique}}$$

La longueur de la liaison H-Cl est de 1,275 Å. Si cette liaison était à 100 % ionique, on aurait eu

$$\mu_{\text{ionique}} = 4,80 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.s.} \times 1,275 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$= 6,11 \cdot 10^{-18} \text{ u.e.s.}$$

$$= 6,11 \text{ D}$$

Or, le moment dipolaire expérimental de la liaison H-Cl vaut 1,03 D. Le pourcentage de caractère ionique de cette liaison est donc :

$$\frac{1,03 \times 100}{6,11} = 17$$

4.2.3. L'électronégativité des atomes

Le glissement des électrons dans une liaison covalente, est déterminé par l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique. La liaison est une covalence pure si la différence entre l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique est la même pour les deux atomes unis. Si cette égalité n'est pas réalisée, la liaison sera polarisée, c'est-à-dire partiellement ionique ; la paire électronique est dans ce cas attirée par l'atome pour lequel la différence entre l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique est plus grande. Cette différence est directement liée à une grandeur appelée "électronégativité".

L'électronégativité, est la tendance d'un atome à attirer vers lui le nuage électronique d'une liaison covalente. Ainsi, la polarité de la molécule H-Cl résulte d'une différence d'électronégativité entre l'atome d'hydrogène et l'atome de chlore ; l'atome de chlore étant le plus électronégatif, il constitue le pôle négatif du dipôle.

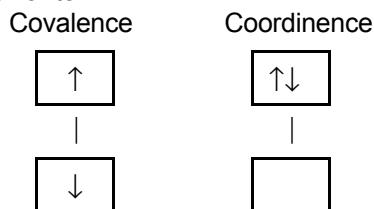
Diverses échelles d'électronégativités des éléments ont été proposées. La plus utilisée est celle élaborée par PAULING à partir des énergies de liaisons. Les valeurs sont comprises entre 0,8 et 4, l'élément le plus électronégatif étant le fluor (cfr tableau 4.2).

En examinant le tableau 4.2., on constate que l'électronégativité augmente de gauche à droite dans une même période du tableau périodique des éléments ; elle diminue de haut en bas au sein d'une

colonne. Les éléments les moins électronégatifs, c'est-à-dire ceux qui ont plutôt tendance à céder les électrons, sont souvent qualifiés d'*éléments électropositifs*; c'est le cas particulièrement des éléments métalliques.

4.2.4. Structure électronique des molécules.

Décrire la structure électronique d'une molécule, c'est préciser le rôle de tous les électrons des couches externes des atomes constitutifs. Dans cette description, les liaisons seront symbolisées de la manière suivante :

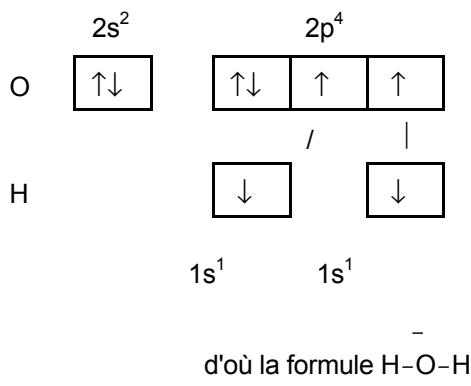


Il faut noter que cette façon d'écrire ne représente pas un mode de formation réel des molécules; il s'agit seulement d'établir un schéma de leur structure en rapport avec les observations expérimentales.

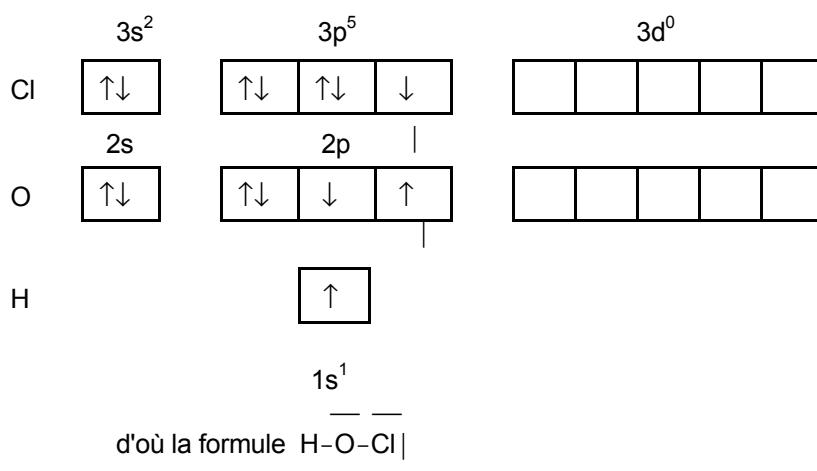
Pour un certain nombre de molécules, la configuration électronique externe de leurs atomes constitutifs à l'état fondamental, permet de décrire le schéma de structure de manière univoque, par des liaisons covalentes ou de coordination.

Exemples:

1) H_2O



2) HOCl

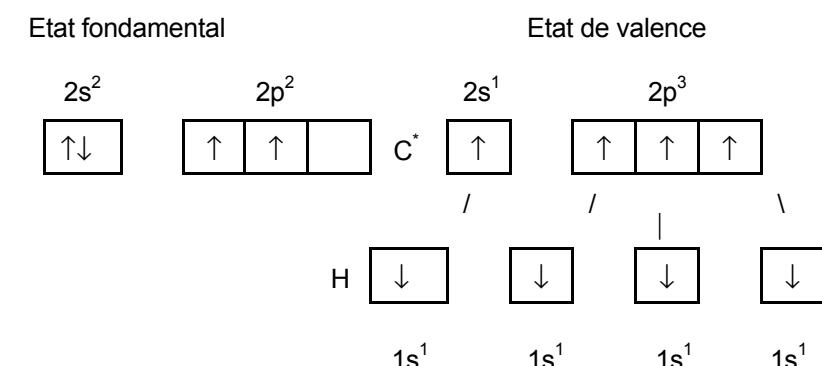


Pour beaucoup de molécules, plusieurs schémas de structure peuvent être envisagés.

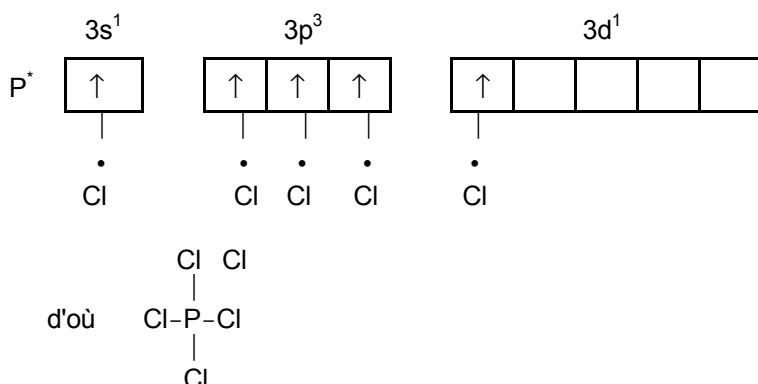
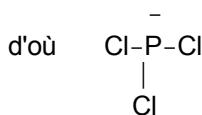
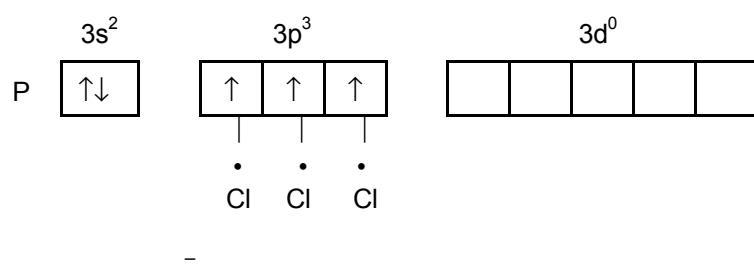
Très souvent, la configuration électronique des atomes constitutifs à l'état fondamental, ne conduit pas directement à la formule expérimentale de la molécule. On envisage dans ce cas une configuration électronique dite "état de valence" dans laquelle au moins un électron appartenant à une paire dans l'état fondamental est passé à l'état impair dans une autre case quantique.

Exemples :

1) Il est constaté expérimentalement que le méthane CH_4 est constitué de quatre liaisons covalentes, alors que la configuration électronique de la couche externe du carbone ne comporte que deux électrons impairs. Pour décrire la structure électronique du méthane, il faut donc envisager un état de valence dans lequel un électron appartenant à une paire électronique, passe de la case $2s$ à la case vide $2p$.



2) Le cas de PCl_3 et de PCl_5

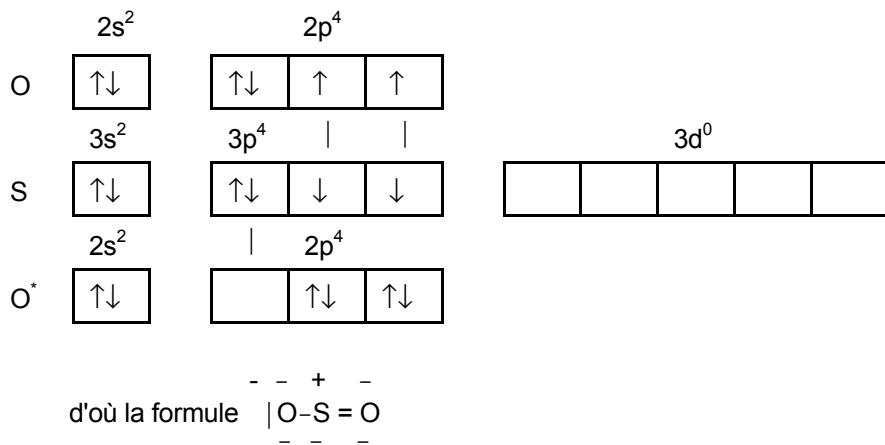


N.B.: pour alléger le schéma, on n'a pas indiqué les cases quantiques des atomes de chlore.

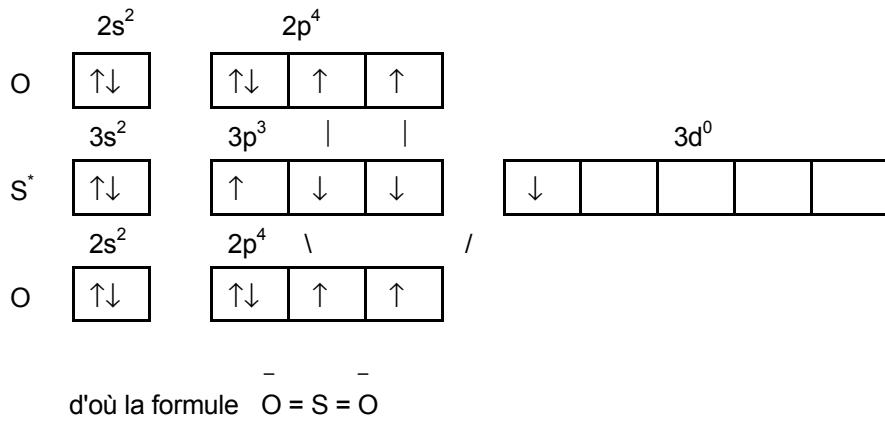
Au lieu d'augmenter le nombre d'électrons impairs, on peut aussi envisager la formation des liaisons multiples.

Exemple : SO_2

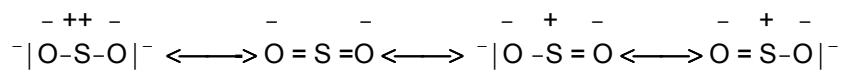
Première possibilité



Deuxième possibilité



Il apparaît donc que quatre formules de structure peuvent être envisagées pour représenter SO_2 :



Cependant, aucune de ces structures ne traduit avec exactitude les propriétés de SO_2 , chacune apportant sa contribution à la structure réelle. On a alors le phénomène de *résonance* ou *mésomérie* : la structure réelle est un *hybride de résonance* des quatre structures électroniques proposées, qu'on appelle *structures limites*, et est plus stable (d'énergie inférieure) que chacune des structures limites prise individuellement.

En comparant les différentes structures électroniques proposées pour SO_2 , on constate qu'elles diffèrent uniquement par la position d'un doublet électronique, qui tantôt se trouve entièrement sur un oxygène, et tantôt est partagé entre un oxygène et le soufre. De tels électrons dont la localisation ou le

rôle ne sont pas déterminés, sont dits *électrons délocalisés*.

La délocalisation signifie que dans un hybride de résonance, un doublet d'électrons est dispersé dans un nuage autour des positions indiquées par les structures limites. Le symbole utilisé pour représenter un hybride de résonance est une flèche à deux pointes (\longleftrightarrow) reliant les formules limites. Tandis que les flèches incurvées montrent comment se conçoit l'interconversion de ces structures.

Il faut par ailleurs souligner que les structures représentées par les formules limites n'existent pas en réalité, et que la structure réelle n'est pas non plus un mélange des structures limites. Mais la structure réelle a un degré de ressemblance avec chacune des structures limites. Lorsque le degré de ressemblance est le même pour deux, trois ou plusieurs structures, on dit qu'elles ont le même poids, c'est-à-dire contribuent à un même degré à la structure réelle.

Enfin, le phénomène de délocalisation des électrons concerne principalement les électrons π ou n . Dans les cas où un doublet sigma pourrait être délocalisé, on parle d'hyperconjugaison (voir cours de chimie organique).

4.2.5. Notion de valence et d'oxydoréduction.

Le recours à la configuration de la couche externe avec les cases quantiques pour définir l'état de liaison d'une molécule, est lourd à utiliser. La connaissance du nombre d'électrons de la couche externe, ainsi que de la capacité d'accueil de celle-ci, à partir du tableau périodique des éléments, suffit pour prévoir le nombre de liaisons qu'un atome est capable de contracter. Ce nombre s'appelle *valence*. On comprend dès lors pourquoi les électrons de la couche externe, les seuls à pouvoir participer à la formation des liaisons, sont souvent qualifiés d'électrons de valence. A cet effet, les formules de Lewis sont utiles.

Tableau 4.3 : Principales valences.

Aluminium	Al 3	Iode	I 1-3-5-7
Antimoine	Sb 3-5	Krypton	Kr 0
Argent	Ag 1	Lithium	Li 1
Argon	Ar 0	Magnésium	Mg 2
Arsenic	As 3-5	Manganèse	Mn 2-4-7
Azote	N 3-4	Mercure	Hg 1-2
Baryum	Ba 2	Néon	Ne 0
Bismuth	Bi 3-5	Nickel	Ni 2
Bore	B 3	Or	Au 1-3
Brome	Br 1-3-5-7	Oxygène	O 2
Cadmium	Cd 2	Phosphore	P 3-5
Calcium	Ca 2	Platine	Pt 2-4
Carbone	C 4	Plomb	Pb 2-4
Chlore	Cl 1-3-5-7	Potassium	K 1
Chrome	Cr 3-6	Radium	Ra 2
Cobalt	Co 2-3	Sélénium	Se 2-4-6
Cuivre	Cu 1-2	Silicium	Si 4
Etain	Sn 2-4	Sodium	Na 1
Fer	Fe 2-3	Soufre	S 2-4-6
Fluor	F 1	Strontium	Sr 2
Hélium	He 0	Tungstène	W 6
Hydrogène	H 1	Zinc	Zn 2

Exemples :

a) Cas de l'atome d'oxygène.

L'examen du tableau périodique nous renseigne que la couche externe de l'atome d'oxygène correspond au nombre quantique principal 2, et qu'elle contient six électrons. La formule de Lewis qui en découle est :



La couche externe de l'oxygène ne peut pas accueillir plus de $2n^2$, c'est-à-dire huit électrons. Or, elle en contient déjà six. Par conséquent, elle ne peut en accueillir en supplément pas plus de deux. Ce qui correspond à deux électrons mis en commun, c'est-à-dire deux liaisons covalentes. En définitive, dans les composés chimiques, l'atome d'oxygène sera toujours divalent.

b) Cas de l'atome de chlore.

En suivant le raisonnement ci-dessus, la formule de Lewis pour le chlore :



La couche externe correspond au nombre quantique principal 3, et peut donc accueillir jusqu'à dix huit électrons. Les sept électrons dans la couche externe peuvent être mis en commun avec des électrons apportés par un ou plusieurs partenaires, ce qui revient à former sept liaisons sans saturer sa couche externe. Ainsi, l'atome de chlore peut utiliser les valences suivantes : 1, 3, 5, et 7.

Le *nombre d'oxydation N.O.* ou étage d'oxydation d'un atome, est le nombre d'électrons que cet atome a gagné, perdu totalement ou partiellement, dans une liaison avec d'autres atomes.

Dans les molécules ioniques binaires, le nombre d'oxydation d'un élément est égal à la charge portée par cet élément dans la molécule. Ce nombre indique le nombre d'électrons transférés vers cet élément, ou à partir de cet élément. Par exemple dans Na^+Cl^- , un atome de sodium a transféré un électron à un atome de chlore ; les atomes sont à l'étage d'oxydation 1. Le nombre d'oxydation du sodium est +1, puisqu'il devient un ion positif ; tandis que celui du chlore est -1.

Le nombre d'oxydation des ions monoatomiques est tout simplement égal à leur charge.

Pour les molécules covalentes polaires, bien que les électrons soient partagés, on peut arbitrairement considérer qu'ils ont été transférés sur l'un des atomes. Le nombre d'oxydation d'un élément, indique donc le nombre d'électrons transférés partiellement vers ou à partir de cet élément. Dans ce cas, le nombre d'oxydation n'indique pas une charge électrique totale. Dans la molécule d'eau H_2O , l'atome d'oxygène attire vers lui les électrons de chacune des liaisons. Le nombre d'électrons transférés partiellement vers l'atome d'oxygène est -2 ; chacun des atomes d'hydrogène cède partiellement son électron, leur nombre d'oxydation est +1.

Dans les molécules apolaires, il n'y a pas de transfert partiel d'électrons. Le nombre d'oxydation de chaque élément est zéro.

Afin de pouvoir déterminer sans difficulté le nombre d'oxydation d'un élément, il est utile de retenir les règles suivantes :

1. Le nombre d'oxydation d'un élément non combiné à un élément différent est zéro.
2. Dans une molécule neutre, la somme des nombres d'oxydation des éléments constitutifs est zéro; dans un ion la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge de l'ion.
3. Le nombre d'oxydation de l'oxygène dans tous les composés est -2, excepté dans les peroxydes ($\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$) où il est -1, dans F_2O où il vaut +2 (car dans cette molécule, l'oxygène

cède partiellement deux électrons au fluor, plus électronégatif) et dans l'oxygène moléculaire (O_2) où il est évidemment égal à zéro.

4. Dans tous ses composés, l'hydrogène a le nombre d'oxydation +1, sauf évidemment dans la molécule d'hydrogène H_2 , où il est égal à zéro, ainsi que dans les hydrures où il est -1 (NaH).

5. Dans les corps composés, les métaux alcalins et alcalino-terreux ont toujours un nombre d'oxydation +1 et +2 respectivement.

6. Dans leurs composés binaires avec les métaux, les halogènes ont toujours le nombre d'oxydation -1. Dans ses composés binaires avec les métaux, le soufre a le nombre d'oxydation -2.

4.2.5. Magnétisme moléculaire.

Le mouvement des électrons dans les atomes, comme tout déplacement de charges électriques, crée un *moment magnétique*. L'électron en mouvement est assimilable à un petit aimant.

Le moment magnétique global d'une molécule est nul lorsqu'elle comporte un nombre pair d'électrons, tous appariés en doublets. La substance correspondante est dite *diamagnétique*. Un échantillon de celle-ci, placé dans un champ magnétique non uniforme, est repoussé dans les régions où le champ est faible, comme par exemple dans le voisinage des pôles d'un aimant. Un champ magnétique extérieur crée un effet induit dans l'échantillon, lequel effet est généralement très faible pour ne pouvoir être mis en évidence que par des mesures très fines. Les molécules suivantes en constituent des exemples : H_2 , Cl_2 , H_2O , CH_4 , etc.

Par contre, lorsqu'une molécule comporte un nombre impair d'électrons (exemple : NO_2), ou un nombre pair d'électrons qui ne sont pas tous appariés en doublets (exemple : O_2), le moment magnétique global n'est pas nul. La substance correspondante est dite *paramagnétique*. Placée dans un champ magnétique non uniforme, elle est attirée vers les régions où le champ est fort, comme par exemple les pôles d'un aimant.

Il faut noter que les substances paramagnétiques sont aussi diamagnétiques, mais le paramagnétisme est toujours plus important et masque le diamagnétisme.

Dans le domaine des propriétés magnétiques de la matière, le paramagnétisme présente l'intérêt de témoigner de l'existence d'une structure électronique moléculaire particulière. Ses mesures donnent des informations utiles sur l'existence, le nombre et la situation des électrons impairs dans les atomes, les ions et les molécules.

Enfin, le *ferromagnétisme*, caractéristique de l'état solide exclusivement, est manifesté notamment par les métaux comme le fer. C'est une propriété beaucoup plus complexe à analyser. Ses effets sont environ un million de fois plus forts que ceux du paramagnétisme et sont utilisés dans les applications des aimants.

4.2.6. Limites et insuffisances du modèle de Lewis.

La liaison chimique conçue selon le modèle de Lewis, permet d'interpréter de manière simple et satisfaisante plusieurs aspects de la réactivité chimique, en particulier le mode de rupture et de formation des liaisons. Mais beaucoup de faits expérimentaux demeurent encore inexpliqués sur la base de ce modèle.

En effet, ce modèle ne connaît que des liaisons simples, doubles ou triples et s'adapte mal à la description des liaisons de type intermédiaire observées dans certaines structures. Le recours à plusieurs formules mésomères pour rendre compte de la réactivité de certaines molécules, est lourd à utiliser.

Le modèle de Lewis ne permet pas de justifier, d'interpréter ou de prévoir de manière satisfaisante les faits expérimentaux suivants :

- l'orientation des liaisons dans l'espace ;
- les différences entre liaisons simples et liaisons multiples (différences portant sur la longueur, l'énergie et le comportement chimique) ;
- l'équivalence entre les quatre liaisons C-H du méthane CH_4 (trois liaisons seulement sont supposées être équivalentes, à savoir celles qui sont issues de la mise en

commun d'un électron 1s de l'hydrogène avec un électron 2p du carbone ; la quatrième liaison devrait être différente des trois autres, parce que issue de la mise en commun d'un électron 1s de l'hydrogène avec un électron 2s du carbone).

Le modèle ondulatoire apporte des éléments d'interprétation et de justification aux aspects demeurés inexpliqués sur la base du modèle de Lewis.

4.3. NATURE DE LA LIAISON CHIMIQUE SELON LE MODELE ONDULATOIRE.

4.3.1. Molécules diatomiques symétriques.

Le modèle ondulatoire de la liaison chimique conserve du modèle de Lewis, l'idée de mise en commun d'un doublet électronique, mais considère que les atomes concernés sont suffisamment proches l'un de l'autre que leurs orbitales puissent se recouvrir et former ainsi une liaison. Les deux orbitales atomiques fusionnent pour engendrer une *orbitale moléculaire* (OM), englobant les deux noyaux et contenant le doublet électronique.

A l'instar de l'orbitale atomique, l'orbitale moléculaire est une fonction d'onde Ψ , solution de l'équation de Schrödinger, qui définit l'espace de densité de probabilité de présence des électrons (ϕ^2). Comme toute orbitale, l'orbitale moléculaire ne peut pas contenir plus de deux électrons (nécessairement appariés), et on lui attribue un niveau d'énergie.

Le calcul en vue de la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'orbitale moléculaire, est rendu complexe par le fait qu'on doit tenir compte de toutes les interactions qui déterminent l'énergie des électrons de liaison, placés dans un champ d'influence de deux noyaux.

Pour les systèmes à plus de trois particules, comme la molécule H_2 , la résolution de l'équation de Schrödinger est possible aujourd'hui grâce à l'ordinateur. Il faut recourir à des méthodes d'approximation susceptibles de produire des résultats les plus proches possibles des valeurs expérimentales pour les diverses grandeurs observables (énergies des liaison, longueur des liaisons).

La plus simple des méthodes d'approximation est la combinaison linéaire des orbitales atomiques, en sigle L.C.A.O (Linear Combination of Atomic Orbitals). Elle consiste à admettre par exemple pour une molécule AB, que la fonction d'onde Ψ de l'orbitale moléculaire peut être décrite par une combinaison linéaire des fonctions d'onde atomiques Ψ_A et Ψ_B mises en commun par les deux atomes A et B :

$$\Psi = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B$$

Les coefficients C_A et C_B sont déterminés de manière que la solution satisfasse à un certain nombre de conditions : énergie minimale, probabilité de présence des deux électrons dans l'espace entier égal à 1.

Exemple:

Cas de la molécule de dihydrogène H_2 .

Dans le cas de H_2 , les calculs conduisent à deux solutions mathématiquement possibles:

$$\Psi_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{1s}(H_A) + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{1s}(H_B)$$

$$\Psi_{\sigma^*} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{1s}(H_A) - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{1s}(H_B)$$

Les densités de présence des électrons dans les deux orbitales moléculaires ainsi obtenues sont:

$$\Psi_{\sigma}^2 = \frac{1}{[\Psi_{1s}^2(H_A) + \Psi_{1s}^2(H_B) + 2\Psi_{1s}(H_A).\Psi_{1s}(H_B)]}$$

2

$$\Psi_{\sigma^*}^2 = \frac{1}{2} [\Psi_{1s}^2(H_A) + \Psi_{1s}^2(H_B) - 2\Psi_{1s}(H_A) \cdot \Psi_{1s}(H_B)]$$

Les deux atomes d'hydrogène étant équivalents, on peut dire :

$$\Psi_{1s}^2(H_A) + \Psi_{1s}^2(H_B) = 2\Psi_{1s}(H_A) \cdot \Psi_{1s}(H_B)$$

Par conséquent, dans la deuxième solution, la densité électronique dans cette orbitale est nulle. Cette orbitale ne contribue pas à lier les deux atomes. On la qualifie d'*orbitale antiliante* ou *orbitale σ^** . Par contre, dans la première solution, du fait de l'existence d'un troisième terme positif, la densité électronique est plus forte entre les deux noyaux que si la densité des nuages électroniques des deux atomes s'additionnait simplement. L'orbitale moléculaire correspondante contribue donc à la liaison et est dite *orbitale liante*, ou *orbitale σ* .

Donc, les deux atomes d'hydrogène sont liés, si les fonctions d'ondes $\Psi(H_A)$ et $\Psi(H_B)$ s'ajoutent. Ce qui correspond à la situation où les deux fonctions d'onde sont de même signe dans la région de recouvrement.

Le recouvrement des deux orbitales atomiques conduit à deux orbitales moléculaires. Pour des raisons mathématiques, il y aura autant d'orbitales moléculaires qu'il y a d'orbitales d'orbitales atomiques qui se recouvrent.

La molécule formée est plus stable (d'énergie plus faible) que les atomes séparés, comme le montre le diagramme suivant :

Le remplissage de ces niveaux moléculaires d'énergie, est régi par les mêmes règles que dans les cas des couches électroniques des atomes. Dans l'état fondamental, les électrons occupent en priorité les niveaux les plus bas, en respectant les règles de Pauli et de Hund. De la sorte, dans la molécule de dihydrogène, l'orbitale antiliante n'est pas occupée. Comme on le verra dans la suite, il peut arriver que même dans l'état fondamental, une orbitale antiliante soit occupée.

D'une manière générale, l'ordre de liaison est égal à la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants et le nombre d'électrons antiliants.

électrons liants – électrons antiliants
Ordre de liaison = _____
2

Pour qu'il y ait liaison, la valeur de l'ordre de liaison doit être supérieure à zéro. Plus il est élevé, plus la liaison est stable.

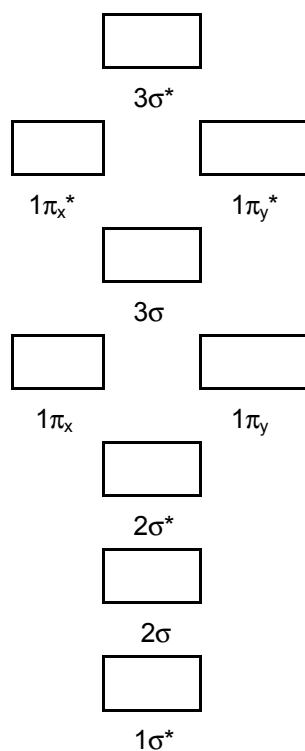
Il faut signaler que le recouvrement des orbitales atomiques ne concerne pas seulement les orbitales s (s-s). Un recouvrement frontal (axial) peut intervenir entre une orbitale s et une orbitale p (s-p), ou entre deux orbitales p (p-p).

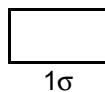
Plus la zone de recouvrement est importante, plus la liaison correspondante est stable. En raison de la symétrie axiale des orbitales moléculaires σ , les deux atomes liés peuvent tourner l'un par rapport à l'autre autour de l'axe de liaison.

Par ailleurs, il arrive que la disposition dans l'espace de deux orbitales p (p_x par exemple), autorise exclusivement un recouvrement latéral.

Comme on peut le constater dans les illustrations ci-dessus, la zone de recouvrement latéral est moins importante que dans le cas d'un recouvrement axial. Il en résulte une liaison moins stable que la liaison π ; c'est la liaison π . En raison de l'absence de symétrie axiale, la rotation des atomes autour d'une liaison π n'est pas possible.

Les calculs montrent que l'ordre croissant de niveaux énergétiques des orbitales moléculaires se présente comme suit : 1σ , $1\sigma^*$, 2σ , $2\sigma^*$, $1\pi_x$ et $1\pi_y$, $3\sigma^*$, $1\sigma\pi_x^*$ et $1\sigma\pi_y^*$, $3\sigma^*$.

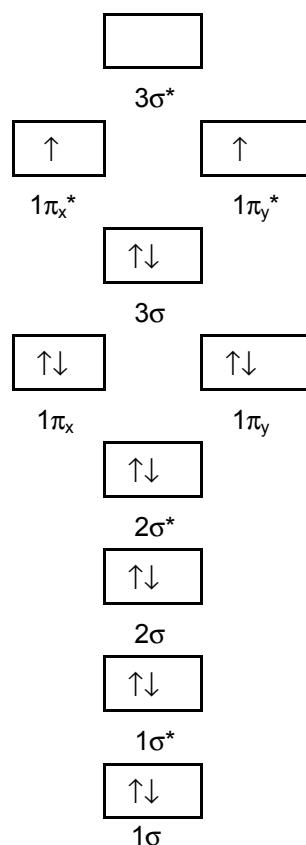
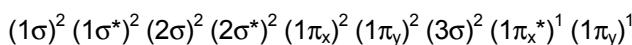




Exemple :

Cas de la molécule de O₂

Chaque atome d'oxygène possède 8 électrons; O₂ a au total, 16 électrons. Lorsque les 16 électrons sont disposés selon le diagramme des orbitales moléculaires, on trouve la configuration électronique suivante :



10 - 4

$$\text{L'ordre de liaison est de : } \frac{10 - 4}{2} = 2$$

Il y a dans O₂ 16 électrons qui occupent les orbitales moléculaires de la manière indiquée. On remarquera que deux parmi ceux-ci occupent les orbitales 1σ* et que pour respecter la règle de Hund, ils se trouvent placés dans des orbitales séparées et avec des spins non appariés. La molécule présente donc au total un spin électronique net, de sorte qu'elle se comporte comme un minuscule aimant. C'est ainsi que O₂ est attiré par le champ magnétique qui existe entre les pôles d'un aimant.

La quantité d'oxygène de l'air peut être surveillée en mesurant son paramagnétisme. Etant donné que l'oxygène est le seul constituant de l'air qui soit paramagnétique, le paramagnétisme de l'air que l'on mesure est directement proportionnel à la teneur du dit air en oxygène. Linus Pauling mit au point une méthode basée sur le paramagnétisme de l'oxygène pour contrôler la concentration en oxygène dans les sous-marins et les avions, au cours de la Seconde Guerre

mondiale. Une méthode analogue est encore toujours employée par les médecins pour contrôler le contenu en oxygène du sang au cours des anesthésies.

Par ailleurs, il existe une relation entre l'ordre de liaison et la longueur de liaison pour les molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la seconde période (voir tableau ci-dessous). Plus élevé est l'ordre de liaison plus courte est la liaison.

Tableau 4.4 : Propriétés des molécules diatomiques symétriques de Li_2 à Ne_2

Entité	Configuration électronique	Ordre	longueur	Energie
Li_2	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (2\sigma)^2$	1	267pm	110 kJ.mol ⁻¹
Be_2	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (2\sigma)^2 (2\sigma^*)^2$	0	P.o.	P.o.
B_2	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (2\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi_x)^1 (1\pi_y)^1$	1	159pm	289
C_2	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (2\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi_x)^2 (1\pi_y)^2$	2	124pm	599
N_2	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (2\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi_x)^2 (1\pi_y)^2 (3\sigma)^2$	3	110pm	941
O_2	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (2\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi_x)^2 (1\pi_y)^2 (3\sigma)^2 (1\pi_x^*)^1 (1\pi_y^*)^1$	2	121pm	494
F_2	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (2\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi_x)^2 (1\pi_y)^2 (3\sigma)^2 (1\pi_{\delta_x}^*)^2 (1\pi_{\delta_y}^*)^2$	1	142pm	154
Ne_2	$(1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (2\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi_x)^2 (1\pi_y)^2 (3\sigma)^2 (1\pi_x^*)^2 (1\pi_y^*)^2 (3\sigma^*)^2$	0	P.o.	P.o.

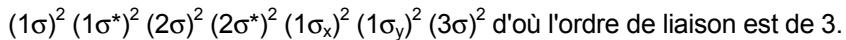
N.B : P.o. = Pas observée

4.3.2. Molécules diatomiques non-symétriques

Lorsque deux atomes différents sont mis face à face, on doit prendre en compte les considérations suivantes pour pouvoir envisager l'établissement de liaison :

- les deux atomes n'offrent pas nécessairement des orbitales atomiques de même type ;
- les niveaux d'énergie des orbitales atomiques initiales, même si elles sont de type identique, ne sont pas les mêmes (leurs noyaux respectifs n'ont pas la même charge).

En d'autres termes, les nombres atomiques des deux atomes de la molécule ne doivent différer que d'une ou de deux unités. On a par exemple pour la molécule CO la configuration électronique suivante (un O contient 8 électrons, un C en contient 6):



Exemple : Cas de la molécule HF

Les configurations externes des atomes constitutifs de HF se présentent de la manière suivante:

- H : $1s^1$ (- 13,6 eV)
- F : $2s^2$ (- 42,6 eV), $2p^5$ (- 8,7 eV).

On considère que seules les orbitales 1s de H et 2p de F, dont les énergies sont voisines peuvent se recouvrir de manière efficace et donner lieu à une liaison. L'orbitale 1s de H ne peut

recouvrir coaxialement qu'une seule orbitale 2p. Les deux autres orbitales 2p et l'orbitale 2s ne participent pas à la liaison et restent au niveau énergétique initial. Leurs *électrons* sont dits "*non-liants*", c'est-à-dire ni liants ni antiliants.

Les calculs montrent que l'énergie de l'orbitale liante est plus proche de celle de l'orbitale atomique 2p du fluor que de celle de l'orbitale atomique 1s de l'hydrogène. D'une manière générale, l'énergie de l'orbitale liante est plus proche de l'énergie de l'orbitale atomique de plus basse énergie. Mathématiquement, cela signifie que les coefficients c_A et c_B affectés aux fonctions d'onde Ψ_A et Ψ_B des orbitales atomiques, ne sont pas égaux ; celui de l'orbitale atomique de plus basse énergie est plus grand que celui de l'autre orbitale. L'orbitale ayant le coefficient le plus élevé contribue plus à la formation de l'orbitale moléculaire. Pour la molécule H-F, les calculs ont établi la relation suivante :

$$\Psi = 0,45\Psi_{1s}(H) + 0,83\Psi_{2p}(F)$$

On voit que l'orbitale moléculaire ressemble plus à l'orbitale atomique 2p du fluor qu'à l'orbitale atomique 1s de l'hydrogène, et que les électrons mis en commun sont plus souvent sur l'atome F (77% du temps) que sur l'atome H (23% du temps). En moyenne, les électrons de liaison sont plus près de F que de H. On dit que la liaison est polarisée. A la limite, l'orbitale moléculaire peut se confondre à l'orbitale atomique de plus basse énergie ; il n'y a alors plus d'orbitale moléculaire à proprement parler, ni d'électrons mis en commun, c'est le schéma ionique.

Dans le modèle de Lewis, cette situation avait été attribuée à la différence d'électronégativité entre H et F. Plus la différence est grande, plus polarisée est la liaison. A la limite, le doublet peut appartenir entièrement (ou presque entièrement) à l'atome le plus électronégatif; c'est la structure ionique.

Parallèlement, on observe que l'orbitale antiliante ressemble plus à l'orbitale atomique de plus haute énergie.

4.3.4. Hybridation des orbitales atomiques

La théorie de recouvrement des orbitales atomiques à l'état fondamental n'explique pas de manière satisfaisante un certain nombre d'observations expérimentales, en ce qui concerne par exemple l'angle, la longueur ou l'énergie des liaisons.

En effet, si la liaison dans une molécule implique le recouvrement d'une orbitale p de la couche électronique externe de l'atome central avec l'orbitale s d'un autre atome, l'angle de valence devrait être de 90°, car les orbitales p sont situées dans des plans orthogonaux.

Or, l'on constate en réalité que les valeurs expérimentales s'écartent de 90°. On observe en effet: 92° pour H₂S, 104,5° pour H₂O, 107° dans NH₃, et 109,4° dans CH₄.

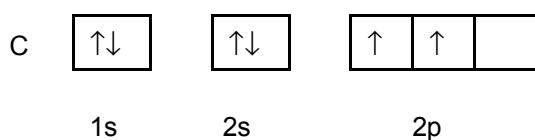
La répulsion des charges partielles positives portées par les atomes d'hydrogène dans ces molécules, peut d'une certaine manière expliquer l'ouverture des angles au delà de 90°; mais elle ne justifie pas pour autant leur géométrie.

En effet, en considérant l'atome de carbone à l'état fondamental, on peut envisager la structure |CH₂. Le composé correspondant à une telle structure n'existe pas. Par contre, en utilisant un état de valence de l'atome de carbone, la structure CH₄ pourrait être envisagée. Dans cette structure, trois liaisons C-H sont équivalentes (recouvrement d'une orbitale 1s avec une orbitale 2p), alors que la qua-

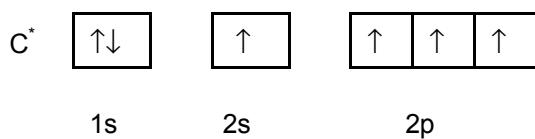
trième (recouvrement entre une orbitale 1s avec une orbitale 2s) est différente tant du point de vue de la longueur de liaison que de celui de son énergie. Or, dans la molécule de CH_4 connue, toutes les quatre liaisons C-H sont équivalentes, et l'angle de valence est de $109,4^\circ$. Les quatre liaisons C-H sont donc de même énergie et ont dû être par conséquent engendrées de la même manière, c'est-à-dire à partir du recouvrement de quatre orbitales identiques du carbone avec chaque fois une orbitale 1s de l'hydrogène. Cette situation ne peut pas se concevoir à partir de l'état fondamental de l'atome de carbone, ni à partir de son état de valence. On doit admettre que les trois orbitales 2p ont dû fusionner avec l'orbitale 2s pour donner naissance à quatre orbitales identiques présentant une plus grande stabilité. Ces orbitales hybrides s'appellent " sp^3 ".

Schéma de l'hybridation de C

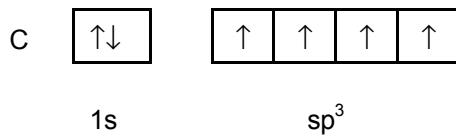
Etat fondamental



Etat de valence



Hybridation

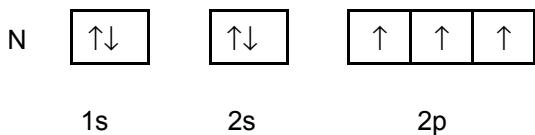
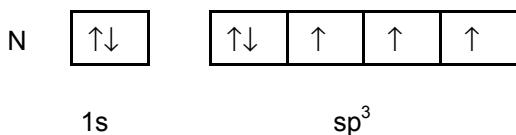


Les quatre orbitales hybrides sont orientées suivant les directions joignant le centre d'un tétraèdre à ses quatre sommets. Ceci explique l'angle de $109,4^\circ$ observé expérimentalement :

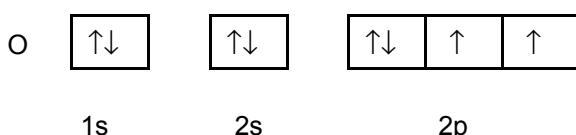
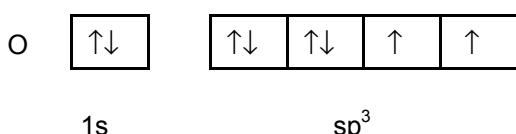
Chacune des orbitales hybrides se recouvre avec une orbitale 1s de l'hydrogène pour donner la molécule CH_4 .

Le phénomène d'hybridation explique mieux les écarts entre les valeurs théoriques et les valeurs observées des angles de valence dans H_2O et NH_3 . Dans ces deux molécules, les orbitales des couches périphériques de N et O sont hybridées sp^3 :

Atome N à l'état fondamental

Atome N dans NH₃

Atome O à l'état fondamental

Atome O dans H₂O

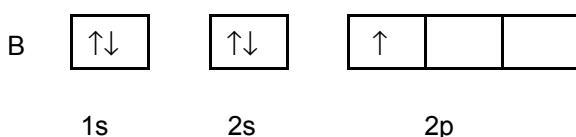
Dans la molécule NH₃, il y a trois liaisons sigma et une paire électronique libre; la molécule a une géométrie pyramidale. Tandis que la molécule H₂O comporte deux liaisons sigma et deux paires électroniques libres.

Outre l'hybridation sp^3 , il existe quatre autres modes d'hybridation: sp^2 , sp , sp^3d , sp^3d^2 .

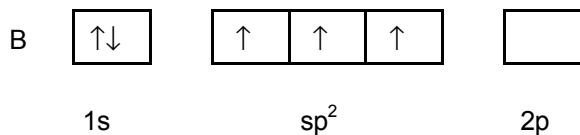
Les orbitales hybrides sp^2 proviennent de la fusion d'une orbitale s avec deux orbitales p. Leurs axes sont dirigés du centre vers les trois sommets d'un triangle équilatéral. Ces orbitales sont situées dans un même plan et leurs axes forment entre eux des angles de 120°.

Exemple : BH₃

Atome B à l'état isolé



Atome B dans BH_3

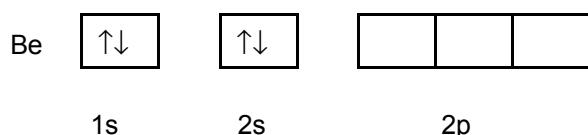


Cette molécule a une géométrie trigonale.

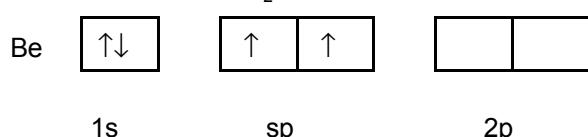
Les orbitales **sp** résultent de la fusion d'une orbitale s avec une orbitale p. Les axes des deux orbitales sp sont orientés suivant des directions opposées.

Exemple : BeH_2

Atome Be à l'état isolé



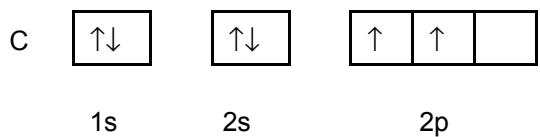
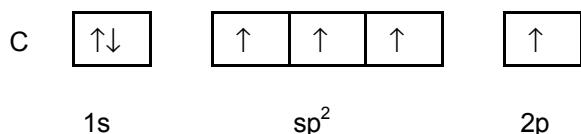
Atome Be dans BeH_2



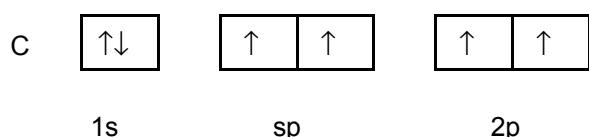
La molécule BeH_2 a une géométrie linéaire.

Il faut noter qu'après la formation des orbitales sp^2 ou sp, il reste des orbitales p non hybridées. Lorsque ces orbitales non hybridées contiennent des électrons célibataires, leur recouvrement latéral conduit aux liaisons multiples δ . Examinons le cas de la molécule d'éthylène :

Atome C isolé

Atome C dans $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 

Le recouvrement des orbitales p ne sera important que si leurs axes sont parallèles.

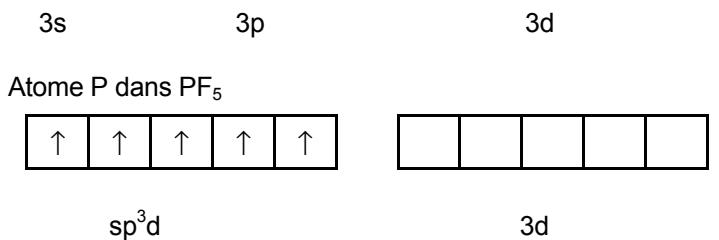
De même, dans la molécule d'acétylène, les deux liaisons σ résultent du recouvrement latéral des orbitales p non hybridées.Atome C dans $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 

Lorsque l'on considère les éléments de la deuxième période du tableau de Mendeljev ($n=2$), l'hybridation concerne les orbitales 2s et 2p dont les énergies sont comparables; les orbitales 3s et 3p ne sont pas impliquées, car les électrons dans ces orbitales posséderaient une énergie de loin supérieure à celle qu'ils ont dans l'état 2s ou 2p.

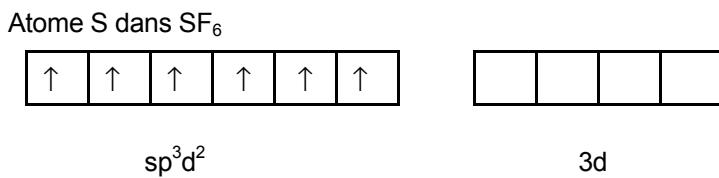
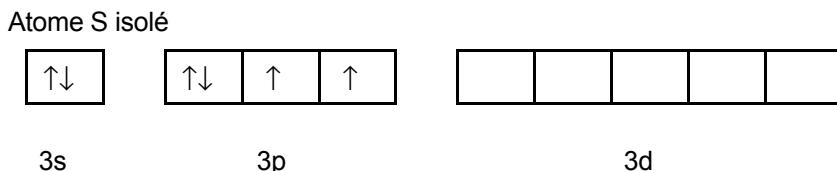
Avec les éléments de la troisième période ($n=3$), l'hybridation peut concerner les orbitales 3s, 3p et 3d, car l'énergie correspondant à ces états électroniques est comparable. Les molécules PF_5 et SF_6 constituent une illustration de l'hybridation sp^3d et sp^3d^2 respectivement.

Atome P isolé

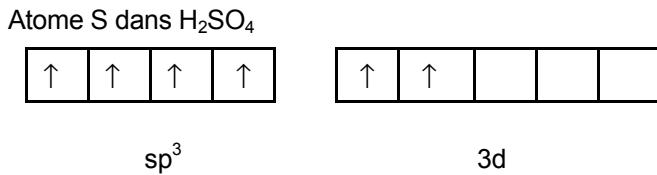




La géométrie correspondante est une bipyramide à base triangulaire.



La géométrie qui en découle, est un octaèdre régulier.



Les quatre orbitales sp^3 participent à la formation des quatre liaisons sigma. Les deux orbitales d occupées chacune par un électron, participent à la formation des deux liaisons pi. La stabilité de ces liaisons dépend de l'ampleur du recouvrement d'une orbitale d avec une orbitale p de l'atome d'oxygène.

5. FORMULES CHIMIQUES, MASSES MOLAIRES ET COMPOSITION DES CORPS

5.1. DEFINITION D'UNE FORMULE

Tout composé chimique doit pouvoir être décrit sans ambiguïté dans un plan (papier ou tableau noir) au moyen d'une combinaison de symboles appelée *formule*.

Dans cette formule, les symboles sont affectés d'indices numériques indiquant le nombre relatif d'atomes de chaque type. L'absence d'indice suppose le nombre 1. Par exemple, la formule H_2O décrit un composé dans lequel il y a deux atomes d'hydrogène pour un atome d'oxygène.

On distingue deux types de formules : la formule brute ou empirique (ou unité de formule) et la formule moléculaire. Les deux types de formules ont été suffisamment décrits dans l'introduction.

La formule moléculaire condensée, est généralement un multiple entier de la formule brute. Ainsi, la formule moléculaire de l'eau oxygénée H_2O_2 vaut deux fois la formule brute HO .

5.2. MASSES MOLAIRES

Avant de définir la masse molaire, il est nécessaire de rappeler la notion de mole.

Pour un corps composé, on définit la mole comme la quantité de substance contenant N_A (nombre d'Avogadro) unités de formule. Lorsque le composé est constitué de molécules distinctes, une mole contient N_A molécules.

Pour les éléments chimiques métalliques tels que le fer, le magnésium, le sodium et le cuivre, qui à l'état solide sont constitués d'un grand nombre d'atomes empilés ensemble, une mole désigne N_A atomes, c'est-à-dire un atome-gramme.

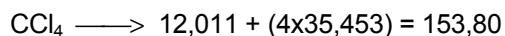
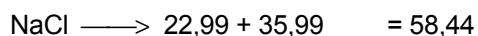
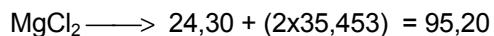
Pour les éléments non-métalliques tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le fluor, le chlore, le brome, l'iode, le phosphore et le soufre, une mole désigne N_A molécules. En effet, dans les conditions normales, ces éléments existent à l'état de molécules individuelles : H_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , I_2 , P_4 et S_8 .

Dans tous les cas, une mole contient toujours N_A unités chimiques individuelles (atomes, molécules, ions, etc.).

La mole désignant une quantité de matière, représente donc une masse. Pour une mole d'atomes (atome-gramme), on parle de *masse molaire atomique* ou *masse atomique*. Tandis que pour une mole de molécules, il s'agit de la *masse molaire moléculaire* ou *masse moléculaire*. Celle-ci est égale à la somme des nombres, chaque nombre étant le produit de la masse atomique d'un des éléments apparaissant dans la formule, par l'indice respectif. Lorsqu'on lit une formule chimique, il faut toujours garder à l'esprit que le symbole d'un élément désigne aussi une quantité déterminée, l'atome-gramme.

En pratique, dans les calculs, on utilise couramment les poids moléculaires (PM). Ceux-ci sont des nombres purs, puisqu'ils présentent des masses relatives.

Exemples :



5.3. DETERMINATION D'UNE FORMULE A PARTIR DE LA COMPOSITION

Pour connaître la formule brute d'un composé, une analyse chimique de ce dernier est nécessaire, afin d'en déterminer les éléments constitutifs avec leurs quantités relatives.

Cette analyse chimique est possible au laboratoire grâce à de nombreuses méthodes modernes d'analyse, basées sur des mesures physiques au moyen d'instruments sophistiqués.

La méthode la plus couramment utilisée pour les composés du carbone (composés organiques) est la combustion: un échantillon du composé est pesé et est ensuite chauffé dans un four; l'hydrogène du composé est converti en vapeur d'eau qui est absorbée par une substance appropriée telle que le $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; le carbone contenu dans le composé est converti en gaz CO_2 qui lui, est absorbé dans NaOH pour produire Na_2CO_3 ; l'augmentation du poids de ces absorbants correspond aux masses de l'eau et du CO_2 produits.

Les résultats d'une analyse chimique sont généralement exprimés en %.

Exemple :

L'analyse chimique d'un composé indique qu'il contient 65,44% de C; 5,49% de H et 29,07% de O. Quelle est sa formule brute ?

Solution

Dans un échantillon pesant 100g, les masses respectives de ces trois éléments sont : 65,44 g de C ; 5,49 g de H et 29,07 g de O. Chacune de ces masses peut être exprimée en nombre de moles (atomes-grammes) d'atomes de la manière suivante :

12,011g est la masse d'un atome-gramme (mole) de C;
1 g sera la masse de 1 at.g / 12,011 g

$$65,44 \text{ g sera la masse de } \frac{1 \text{ at.g} \times 65,44 \text{ g}}{12,011 \text{ g}} = 5,45 \text{ at.g}$$

En procédant de la même manière, on obtient :

$$\text{pour H } \frac{1 \text{ at.g} \times 5,49 \text{ g}}{1,008 \text{ g}} = 5,44 \text{ at.g}$$

$$\text{pour O } \frac{1 \text{ at.g} \times 29,07 \text{ g}}{15,9994} = 1,82 \text{ at.g}$$

Les nombres relatifs d'atomes-grammes de chaque type dans 100 g du composé représentent également les nombres relatifs d'atomes de chaque type dans une unité de formule. Il en résulte la formule $\text{C}_{5,45}\text{H}_{5,44}\text{O}_{1,82}$.

Pour obtenir l'unité de formule, il suffit de diviser chaque indice par l'indice le plus petit:



Les indices numériques devant nécessairement être des nombres entiers, la formule brute recherchée est $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$.

Pour déterminer la formule moléculaire condensée, il est indispensable que la masse molaire du composé soit connue.

Supposons que d'autres expériences aient permis d'établir que la masse molaire du composé dont il est question dans l'exemple précédent est 110. Or, la masse de l'unité de formule $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$ est : $(3 \times 12,011) + (3 \times 1,008) + 15,9994 = 55,06$. On observe que cette valeur représente exactement la moitié de la valeur expérimentale. La formule moléculaire du composé est donc $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$.

5.4. DETERMINATION DE LA COMPOSITION A PARTIR DE LA FORMULE

L'existence d'une formule pour un composé implique qu'il y a des relations fixes, soit entre les masses des deux éléments quelconques du composé, soit entre la masse d'un élément quelconque et la masse totale du composé.

Exemple : Quelle est la teneur (% en masse) du chlore dans le DDT ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$) ?

Solution

Une mole de $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$ (354 g) contient 5 atomes-grammes de Cl. Or la masse d'un atome-gramme de Cl est 35,453 g.

On aura :

354 g de DDT contiennent $5 \times 35,453$ g de Cl ;

$$1 \text{ g de DDT contiendra } \frac{35,453 \text{ g} \times 5}{354 \text{ g}} \text{ de Cl}$$

$$100 \text{ g de DDT contiendront } \frac{35,453 \text{ g} \times 5 \times 100}{354 \text{ g}} = 50,1 \text{ g de Cl}$$

Le chlore représente donc 50,1% de la masse du DDT.

La somme des pourcentages qui expriment la quantité relative de chacun des éléments constituants d'un composé quelconque doit être égal à 100.

Quelques fois, la composition d'une substance en ce qui concerne un élément particulier, est exprimée en fonction d'un composé simple, qui peut être préparé à partir de ce élément. Par exemple, la teneur en aluminium d'un verre pourra s'exprimer ainsi : 1,3% Al_2O_3 . Cela signifie que si tout l'aluminium contenu dans 100 g de verre était converti en Al_2O_3 , la masse de Al_2O_3 serait de 1,3 g. Cette convention n'implique pas que l'aluminium contenu dans le verre soit sous forme de Al_2O_3 .