

# **CHIMIE GENERALE**

**B. CHAFIK EL IDRISI**

*Equipe Matériaux surfaces et Interfaces, Laboratoire Matériaux et énergétiques*

*Qu'est-ce que la chimie ?*

**«La chimie s'occupe de la matière, de ses propriétés et de ses transformations »**

Pourquoi étudier la chimie ?

**Vie humaine :**

**Plus de 2000 réactions chimiques thermodynamique, cinétique strictement contrôlées :  $37,0 \pm 0,2$  °C**

**Ressources naturelles :**

**nourriture** (agriculture)

**matériaux** (habitat, loisirs)

**textiles** (habillement)

**médicaments** (santé)

Aujourd'hui, la chimie est une science **quantitative**

→ 18<sup>e</sup> siècle : descriptive

Lavoisier énonce en 1793 :

Loi de conservation de la matière :

« Rien ne se perd, rien ne se crée tout se transforme »



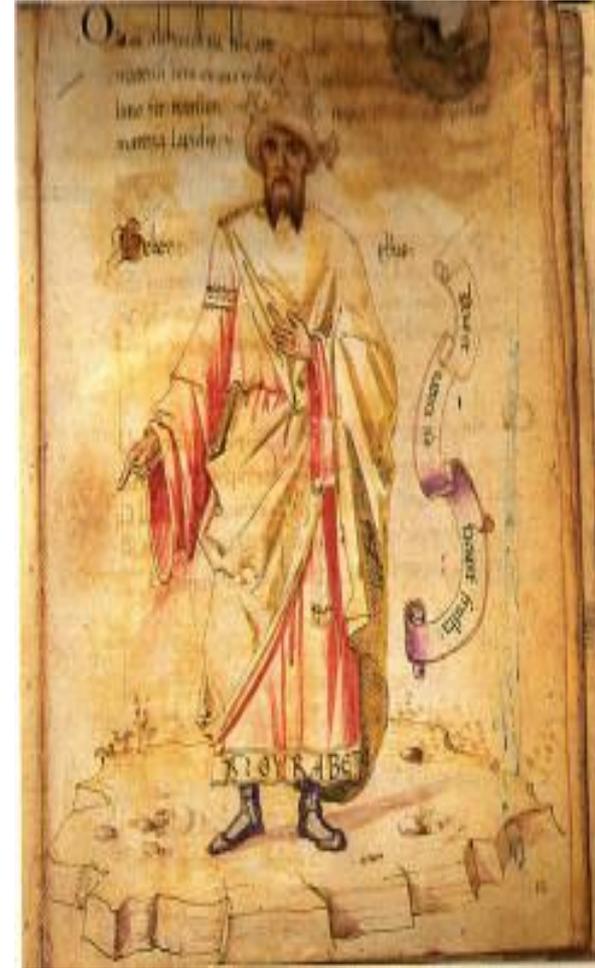
**Antoine Laurent de Lavoisier  
(1743-1794)**

## origines de la chimie...

Il est considéré comme un des précurseurs de la chimie pour être le premier à l'avoir pratiqué de manière scientifique.

Il reconnut clairement et proclama l'importance de l'expérimentation :

Ses travaux constituèrent des avancées significatives à la fois sur les plans théoriques et expérimentaux



أبو موسى جابر بن حيان الأزدي

Jabir Ibn Hayyan (Geber)

721 - 815

# Plan

**ATOMISTIQUE**

**ACIDES ET BASES**

**OXYDOREDUCTION**

**CINETIQUE**

**THERMODYNAMIQUE**

# ***ATOMISTIQUE***

- *Généralités*
- *Structure de la matière*
- *Classification périodique*
  - *Liaisons*

## Quel est le but de l'atomistique ?

Description de la répartition des électrons pour tous les éléments

Etude des conséquences de cette répartition sur les propriétés physico-chimiques des éléments

Nous nous intéresserons à la construction de molécules à partir de ces éléments.

# DEFINITIONS

## Nombre d'Avogadro

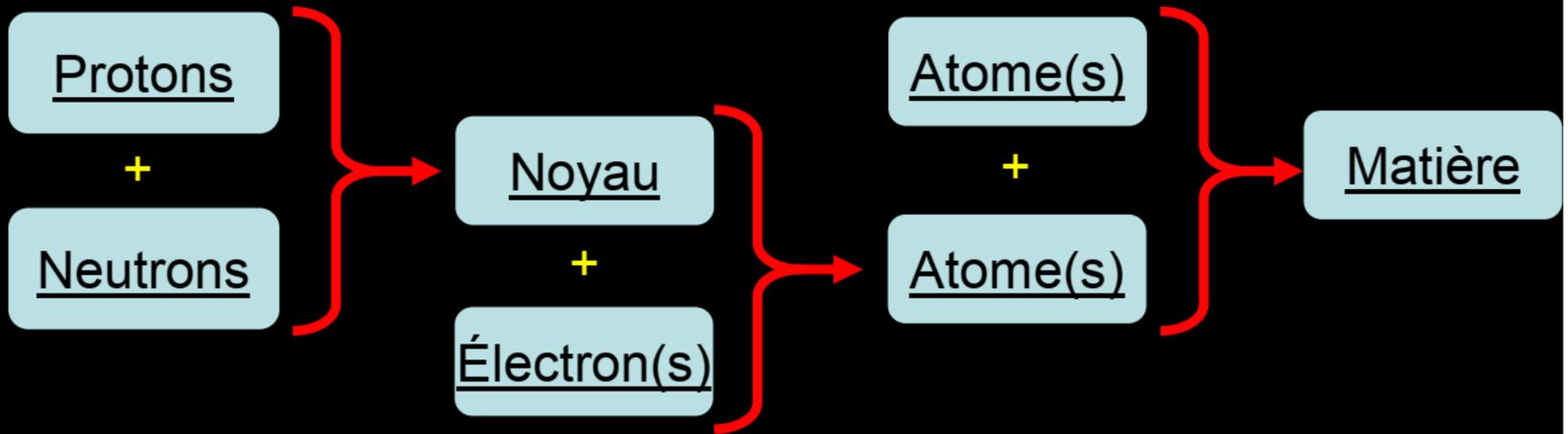
En chimie et en physique, le **nombre d'Avogadro** noté  $N_A$  ou  $N$ , est défini comme étant le nombre d'entités qui se trouvent dans une mole, c'est le nombre d'atomes réels contenus dans 12 g de carbone 12.

$$. N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$$

## Définition de la mole

Unité de quantité de matière. *La mole [symbole **mol**] est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires [atomes, molécules, ions, électrons, etc.] qu'il y a d'atomes dans 12 grammes de carbone 12*

# Constitution de la matière.



La matière est constituée de particules : **les atomes**

Les atomes étant des particules très petites (Å),  
on préfère travailler à notre échelle sur  **$N$**  atomes réels,

où  **$N = 6,02 \cdot 10^{23} =$  nombre d'Avogadro**

Sa valeur a été déterminée expérimentalement par Perrin (pour la 1<sup>ère</sup> fois en 1908)

Amadeo Avogadro  
(1776-1856)



Jean-Baptiste Perrin  
(1870-1942)  
Prix Nobel 1926



même nombre d'atomes que  
12 g exactement de  $^{12}\text{C}$  pur

**$N$**  atomes réels = 1 atome-gramme (at.gr) = 1 mole d'atomes

masse atomique d'un élément = masse d'une mole d'atomes de cet élément

Ex.: masse atomique du sodium =  $M_{\text{Na}} = 22,99 \text{ g}$

masse d'un atome de Na =  $M_{\text{Na}} = 22,99 / 6,02 \cdot 10^{23} = 3,8 \cdot 10^{-23} \text{ g}$

Les atomes peuvent s'unir entre eux et former des molécules.

Les molécules sont également très petites:

On considère plutôt  $N$  molécules réelles.

où  $N = 6,02 \cdot 10^{23} =$  nombre d'Avogadro

$N$  molécules réelles = 1 molécule-gramme = 1 mole de molécules

masse molaire = masse d'une mole de molécules =  $\Sigma$  masses atomiques  
des éléments de  
la molécule

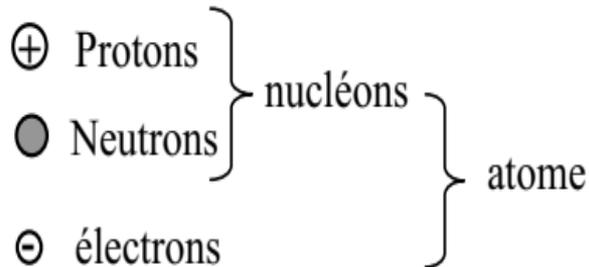
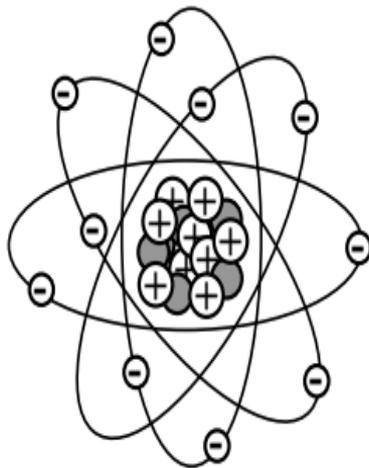
Ex.: masse d'une mole de NaOH =  $M_{\text{NaOH}} = M_{\text{Na}} + M_{\text{O}} + M_{\text{H}} =$   
 $22,99 \text{ g} + 15,99 \text{ g} + 1 \text{ g} = 39,98$

## Connaissances actuelles sur l'atome:

Les principaux constituants du **noyau** sont les **protons** et les **neutrons** dont l'ensemble constitue les **nucléons**.

Les électrons gravitent autour du noyau

La presque totalité de la masse de l'atome est concentrée dans le noyau qui est très petit.



### ***Le proton:***

**Charge:  $+e = 1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{C}$ .**

**Masse: m**

**$p = 1,6726231 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$ .**

### ***Le neutron***

**Charge: nulle**

**Masse: m**

**$n = 1,6749286 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$**

### ***L'électron***

**Charge:  $-e = -1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{C}$**

**Masse: m**

**$e = 9,1093897 \cdot 10^{-28} \text{ g}$ .**

**1 u.m.a. = unité de masse atomique = 1/12 de la masse de l'atome de carbone =  $1,6606 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$**

	Particules	Charge	Masse
Nucléons {	Proton	+1 ou $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$	$1,00728 \text{ u.m.a}$ ou $1,6725 \times 10^{-27} \text{ Kg}$
	Neutron	0	$1,00867 \text{ u.m.a}$ ou $1,6750 \times 10^{-27} \text{ Kg}$
	Électron	-1 ou $-1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$	$0,000549 \text{ u.m.a}$ ou $0,91 \times 10^{-30} \text{ Kg}$

Atome

Coulomb

## *Notation du noyau*

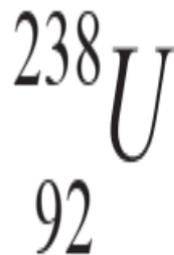
Un noyau X, constitué de **Z** protons et de **N** neutrons est noté



$A = Z + N$  appelé nombre de masse

$Z = n^{\circ}$  atomique ou charge nucléaire

### Exemple



$$Z = 92 \quad A = 238$$

$$N = 238 - 92 = 146 \text{ neutrons}$$

## Nomenclature des espèces chimiques

« Tout noyau défini par un nombre de protons  $Z$  et un nombre de masse  $A$  est un **nucléide** »

Exemple de nucléides:  ${}^{14}_7\text{N}$  ;  ${}^{17}_8\text{O}$  ;  ${}^{35}_{17}\text{Cl}$

« Des nucléides sont dits **isotopes** lorsqu'ils appartiennent au même élément ».

Exemple d'isotopes:  ${}^{16}_8\text{O}$  ;  ${}^{17}_8\text{O}$  ;  ${}^{18}_8\text{O}$

Les différents isotopes portent le même nom évidemment, exception pour l'hydrogène.

La ***masse molaire atomique isotopique***, c'est la masse molaire caractéristique de chaque isotope :

$$M(^{16}\text{O}) = 15,99491 \text{ g.mol}^{-1} \text{ d'abondance } 99,76 \%$$

$$M(^{17}\text{O}) = 16,99913 \text{ g.mol}^{-1} \text{ d'abondance } 0,04 \%$$

$$M(^{18}\text{O}) = 17,99915 \text{ g.mol}^{-1} \text{ d'abondance } 0,20 \%$$

La ***masse molaire***, c'est la masse de l'élément, c'est-à-dire de l'ensemble des isotopes naturels.

C'est la plus couramment utilisée.

La **masse atomique  $M$** , c'est la moyenne pondérée des masses atomiques  $M_i$  des ses différents isotopes.

$$M_X = \frac{\sum \% X_{is} \times M_{is}}{100}$$

- $M_X$  : masse atomique de l'atome X
- $M_{is}$  : masse atomique des isotopes
- $\% X_{is}$  : abondance des isotopes (% des isotopes, tels qu'ils apparaissent dans la nature).
- Avec  **$\sum \% X_{is} = 100$**

**Le potassium (Z=19) existe sous forme de trois isotopes :**

**$^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{K}$  et  $^{41}\text{K}$  dont les masses atomiques respectives sont : 38,9637 ; 39,9640 ; 40,9618 u.m.a . L'isotope  $^{40}\text{K}$  est le plus rare, son abondance naturelle est de 0,012 %.**

**Sachant que la masse molaire du potassium naturel est 39,102 g/mol, calculer les abondances naturelles des isotopes  $^{39}\text{K}$  et  $^{41}\text{K}$  dans le potassium naturel.**

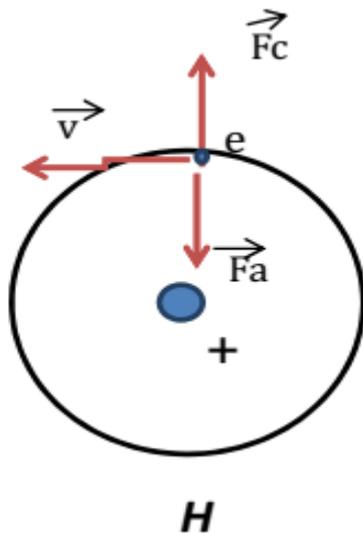
$$X_{39} + X_{41} = 99,988 \quad (1)$$

$$(X_{39}).38,9637 + (X_{41}).40,9618 = 39,097\% \quad (2)$$

$$X_{39} = 92,98 \text{ et } X_{41} = 7,01\%$$

# Les modèles atomiques

## Modèle de Rutherford

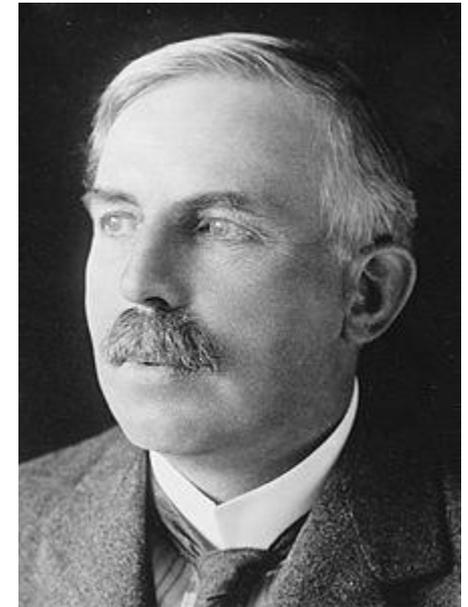


$$F_a = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r^2}$$

$$F_c = m \times \frac{v^2}{r}$$

$$F_a = F_c \longrightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r^2} = m \times \frac{v^2}{r}$$

$$\text{D'où: } mv^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r}$$



L'énergie totale de l'électron est  $E_T = E_C + E_P$

$$E_C = \frac{1}{2} m v^2 \quad \longrightarrow \quad E_C = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r}$$

$$\begin{aligned} E_P &= q V \\ V &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e}{r} \\ q &= -e \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad E_P = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r}$$

D'où :

$$E_T = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{r}$$

Ce modèle présente des inconvénients

## Insuffisances du modèle de Rutherford

**Rutherford:**  $E = f(r)$  donc elle est continue

*Expérience: Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est un spectre discontinu*

**Rutherford:** la théorie électromagnétique: quand une particule chargée est soumise à une accélération elle doit rayonner.

*Expérience: L'atome d'Hydrogène dans son état fondamental ne rayonne pas.*

**Rutherford:** Si la particule rayonne, son énergie doit diminuer et son  $r$  aussi ; d'après l'expression de  $E_T$ , l'électron devrait tomber sur le noyau.

**Expérience:** L'atome est stable, l'électron ne tombe jamais sur le noyau.



Vu ces contradictions dans le modèle de Rutherford, **Bohr** avait proposé une **autre théorie**.

# Modèle de Bohr(et de Sommerfeld)

Ce modèle repose sur  
4 postulats



**Niels Henrik David Bohr**

**1885 – 1962**



**Arnold Sommerfeld**

**1868 – 1951**

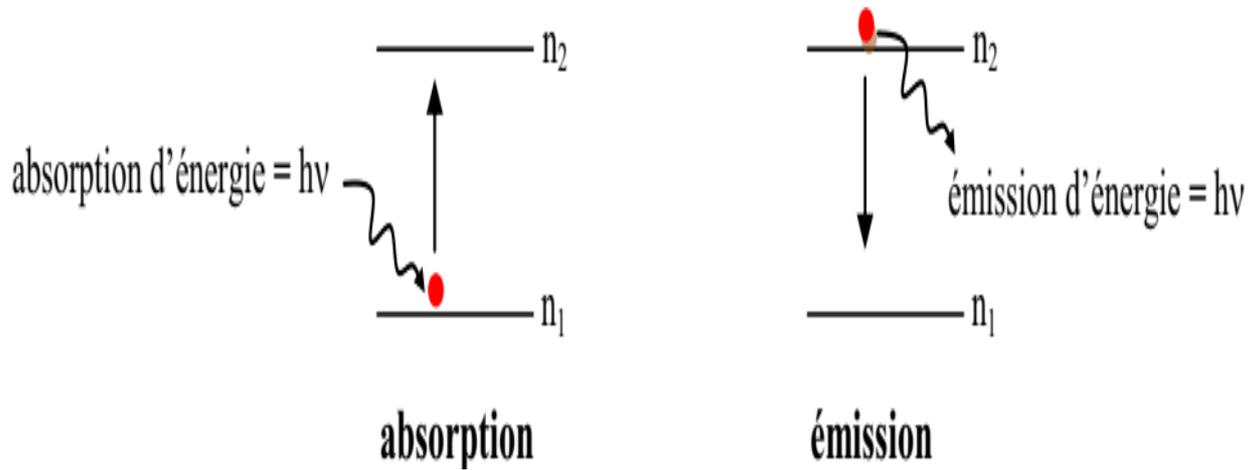
**1<sup>er</sup> postulat:** *Un atome d'hydrogène est constitué d'un noyau positif autour duquel gravite un électron négatif sur une orbite circulaire*

**2<sup>ième</sup> postulat:** *L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie. Ces orbites sont dites « **orbites stationnaires** ».*

**3<sup>ième</sup> postulat:** *Lorsqu'un électron est sur l'une de ces orbites, il n'y a ni émission ni absorption d'énergie.*

*L'émission ou l'absorption n'a lieu que lorsque l'e- passe d'une orbite stationnaire à une autre orbite stationnaire*

**$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu$**  ( $\nu$  : fréquence;  $h$  : constante de Planck =  $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ ).



**4<sup>ième</sup> postulat:** *Hypothèse de la quantification du moment cinétique* : le moment cinétique de l'électron est quantifié et vaut un nombre entier de fois la constante de **Planck**

Soit  $mvr = n\hbar$  avec  $\hbar = h/2\pi$

***n*** entier naturel non nul

# Application des hypothèses de Bohr:

Cas général d'un ion hydrogénoïde de numéro atomique  $Z$

**Ion hydrogénoïde:** Ion possédant un seul électron.

**Exemple:** Indiquer les ions hydrogénoïdes dans la liste suivante:  $\text{Li}^{2+}$   ~~$\text{Be}^{4+}$~~   $\text{B}^{4+}$   $\text{C}^{5+}$   ~~$\text{N}^{3+}$~~

$$mvr = n\hbar$$

$$F_a = F_c \quad \Rightarrow \quad m \frac{v^2}{r} = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

$$\frac{kZe^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

**Energie cinétique:**

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{kZe^2}{r} \right) = \frac{kZe^2}{2r}$$

**Energie potentielle:**

$$E_p = \frac{kqq'}{r} = \frac{k(+Ze)(-e)}{r} = -\frac{kZe^2}{r}$$

**Energie totale:**

$$E = E_c + E_p = \frac{kZe^2}{2r} - \frac{kZe^2}{r} = -\frac{kZe^2}{2r}$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{kZe^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \\ mvr = n\hbar \end{array} \right\}$$

$$m^2 v^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{r^2} = \frac{mkZe^2}{r}$$

$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2}{mkZe^2} = \frac{n^2}{Z} r_0$$

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2} = 0,529 \text{ \AA}$$

$r_0$  = RAYON DE BOHR

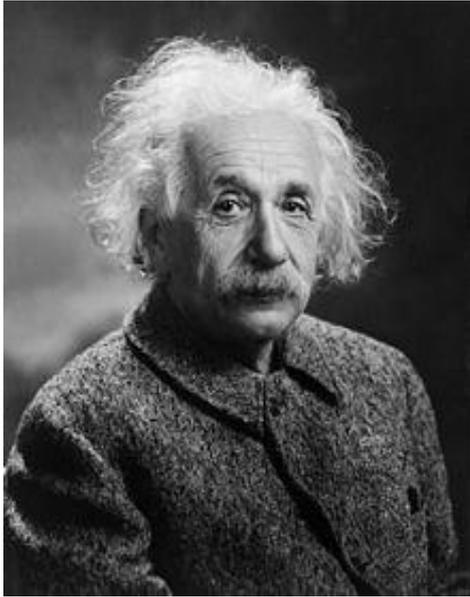
Rayon de l'orbite de rang  $n$

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} = \left(\frac{Z}{n}\right)^2 E_0$$

Energie d'un électron  
sur l'orbite de rang  $n$

$$E_0 = -\frac{mk^2e^4}{2\hbar^2} = -13,60 \text{ eV} \quad E_0 = \text{ENERGIE DU NIVEAU FONDAMENTAL DE L'ATOME H}$$

# Dualité onde-corpuscule



Albert Einstein  
1879-1955



Louis de Broglie  
1892- 1987



Max Planck  
1858-1947

La lumière se comporte comme une onde et comme un corpuscule

## Modèle ondulatoire

$$\lambda = cT = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\sigma}$$

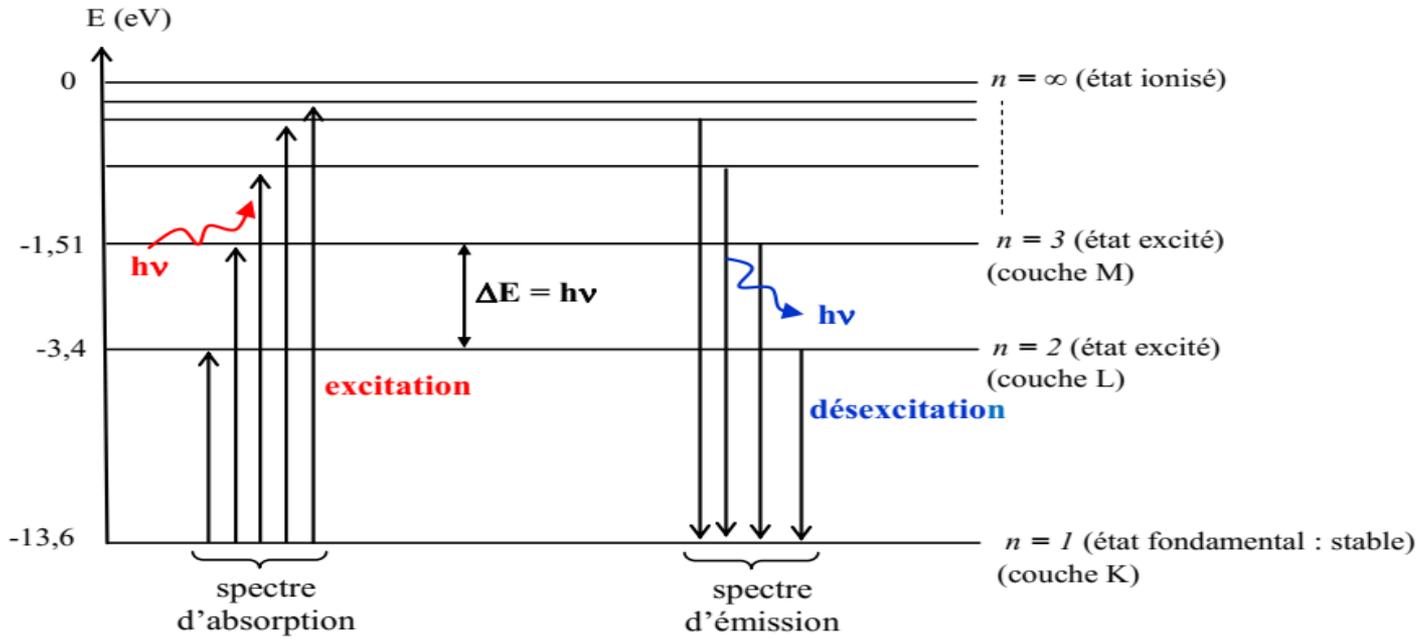
$\sigma$  = nombre d'onde

## Modèle corpusculaire

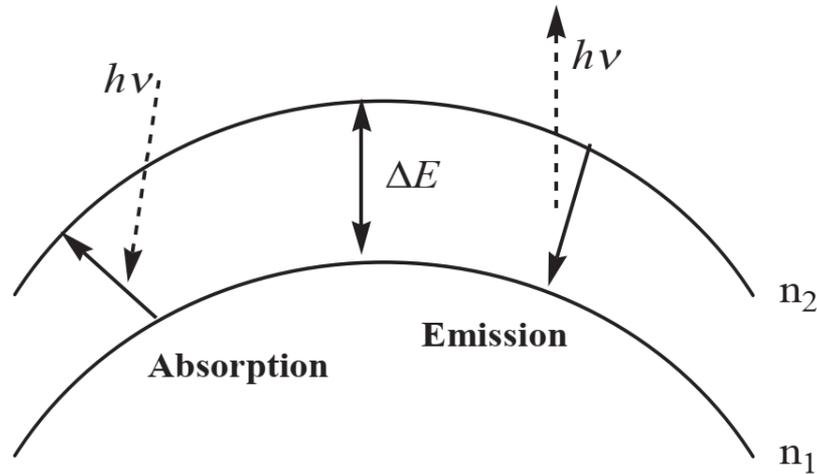
$$E = h\nu$$

$$E = h\nu = hc\sigma$$

C'est l'énergie d'un **photon** (quantum)



$$\Delta E = E_{n_f} - E_{n_i} = h \cdot \nu$$



$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = hc\sigma = -\frac{Z^2 me^4}{n_2^2 8\varepsilon_0^2 \cdot h^2} + \frac{Z^2 me^4}{n_1^2 8\varepsilon_0^2 \cdot h^2} = \frac{mZ^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 \cdot h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\sigma = \frac{mZ^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 \cdot h^3 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\sigma = R_H Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

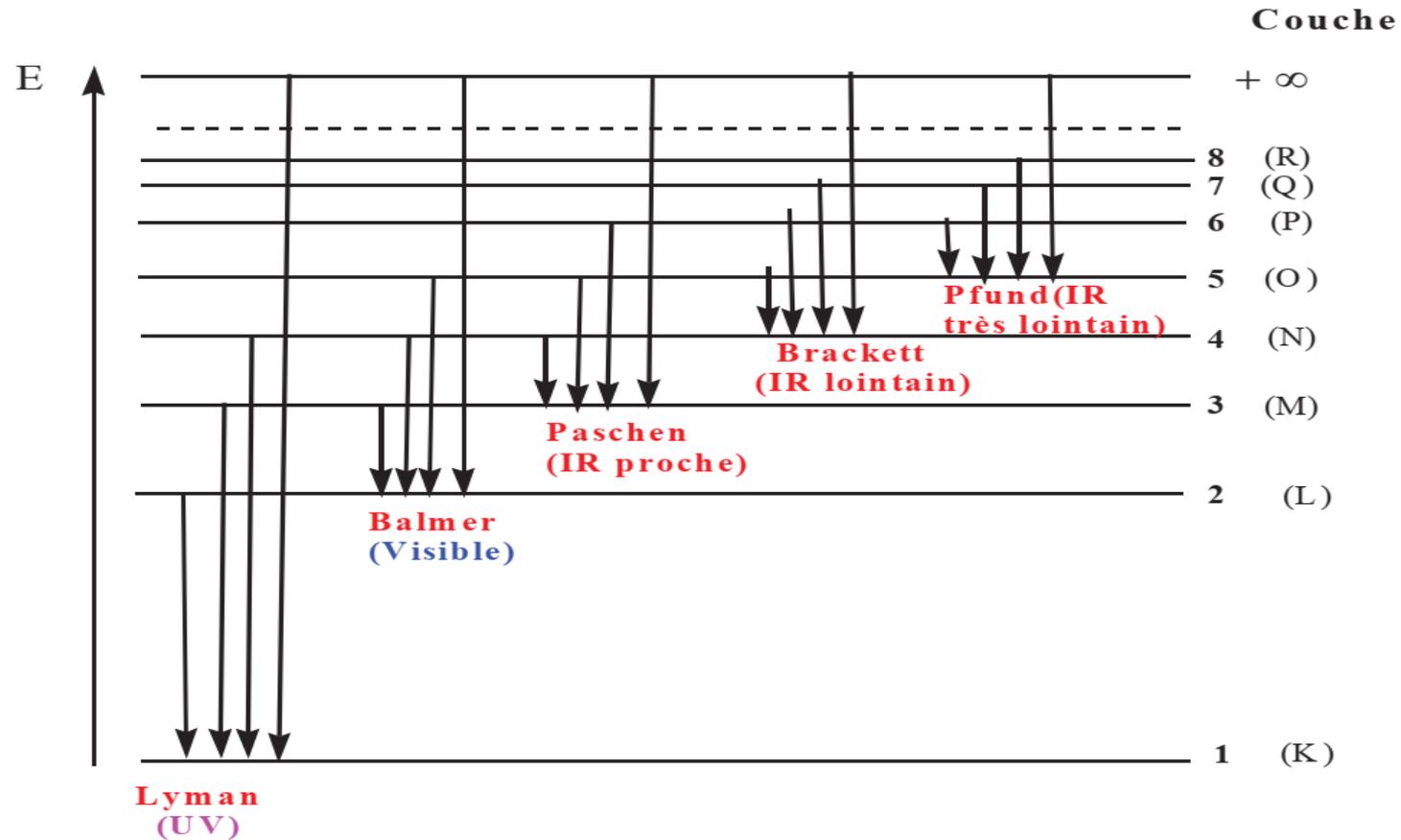
**Formule de RITZ**

$$R_H = \frac{me^4}{8 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot h^3 c} = 10969261,57 m^{-1}$$

**Cas de l'atome d'hydrogène**

$$\sigma = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Les raies spectrales observées correspondent donc à des séries de **transitions** électroniques entre couches permises



**Exemple:** Calculer la longueur d'onde et l'énergie correspondant à la **4ème raie** de la série spectrale de **Paschen**.  $R_H = 109677,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $c = 2,998.10^8 \text{ m/s}$ ,  
 $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$

**Solution :** On part de la formule  $\sigma = R_H Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

$$Z = 1 \quad n_1 = 3 \quad n_2 = 7$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = 109677,5 \cdot \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{7^2} \right) = 9948,0726 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow \lambda = 1,0052.10^{-4} \text{ cm} = 1005,22 \text{ nm}$$

$$\Delta E = h\nu = hc\sigma = 6,626.10^{-34} \times 2,998.10^8 \times 994807,26 = 1,976.10^{-19}$$

$$\Delta E = \frac{1,976.10^{-19}}{1,602.10^{-19}} = 1,23 \text{ eV}$$

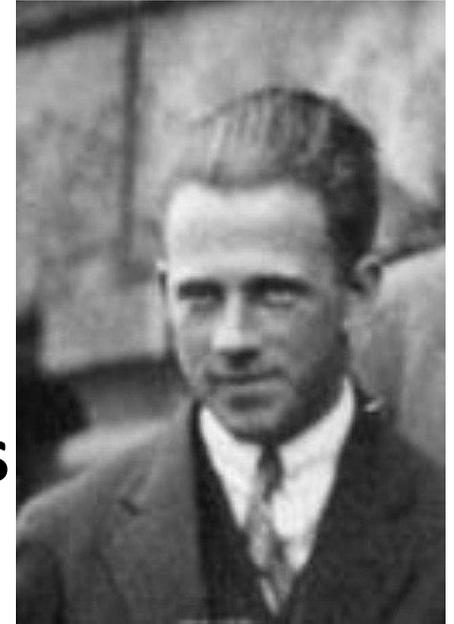
# Modèle quantique de l'atome

Le modèle de l'atome de Bohr permet d'expliquer le spectre de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes. Malheureusement, il ne permet pas d'expliquer les spectres des atomes polyélectroniques, d'où la nécessité d'une nouvelle théorie, **la mécanique quantique** (*mécanique ondulatoire*)

# Principe d'incertitude (ou d'exclusion) d'Heisenberg

*« Il est impossible de donner en même temps et de façon exacte, la position et la quantité de mouvement d'une particule ».*

**Le principe d'incertitude montre qu'on ne peut localiser l'électron dans l'espace.**



**Werner Heisenberg**  
**1901 – 1976**

On passe alors de la notion de trajectoire à celle de **probabilité de présence** de l'électron dans une portion de l'espace appelée **orbitale atomique**.

**Question:**

**Comment calculer cette probabilité  
de présence ?**

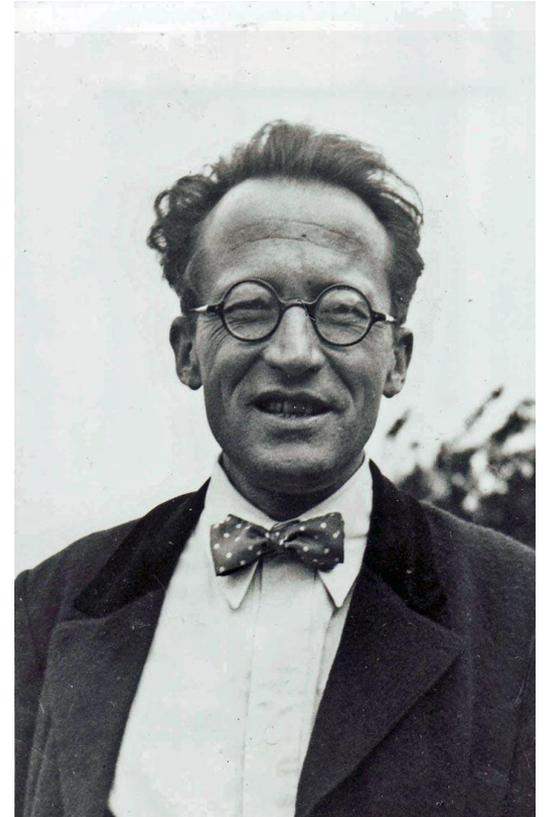
# L'équation de Schrödinger

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

$\Psi(x, y, z)$ : Fonction d'onde électronique

$E$ : Energie de l'électron

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} : \text{Opérateur laplacien ( ou } \nabla^2 \text{ )}$$



**Erwin Schrödinger**  
**1887 – 1961**

L'équation de Schrödinger est une équation différentielle dont la résolution donne  $E$  et  $\Psi(x, y, z)$ .  $\Psi^2$  est mesurable et représente la **probabilité** de trouver l'électron au point  $(x, y, z)$  au temps  $t$ .

Les fonctions d'onde  $\Psi$ , solutions de l'équation de Schrödinger, sont appelées **orbitales atomiques** : elles sont définies par 3 nombres quantiques  **$n, l$  et  $m$**

$$\Psi_{n,l,m}$$

Une orbitale atomique (**O.A**) est représentée par une surface fermée limitant le **volume** dans lequel la **probabilité** de présence de l'électron est **maximale**

## Signification des nombres quantiques

*n* : **nombre quantique principal**

**Entier naturel différent de zéro.  $n=1, 2, 3, \dots$**  définit une couche électronique ou un niveau d'énergie

$n = 1$	→	couche <b>K</b>
$n = 2$	→	couche <b>L</b>
$n = 3$	→	couche <b>M</b>
$n = 4$	→	couche <b>N</b>
<i>etc...</i>		

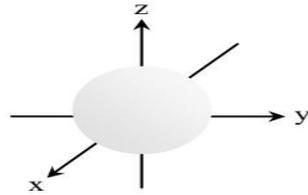
# Le nombre quantique secondaire $l$

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

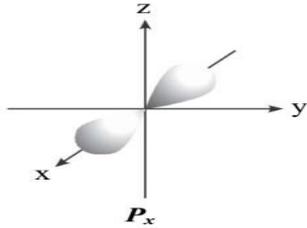
→ Caractérise la forme de l'orbitale.

→ Définit une sous-couche électronique

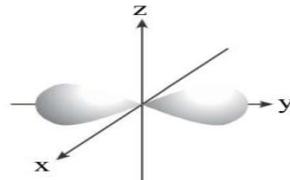
$l = 0$	→	sous-couche $s$	<i>sharp</i>
$l = 1$	→	sous-couche $p$	<i>principal</i>
$l = 2$	→	sous-couche $d$	<i>diffuse</i>
$l = 3$	→	sous-couche $f$	<i>fundamental</i>



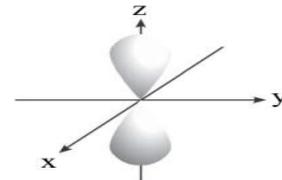
L'orbitale « s »



$P_x$

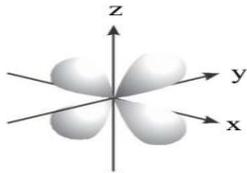


$P_y$

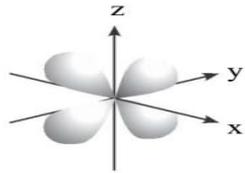


$P_z$

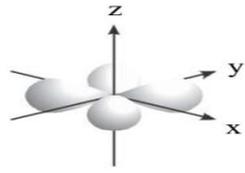
Les orbitales « p »



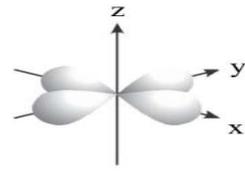
$d_{xz}$



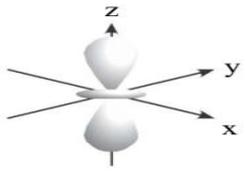
$d_{yz}$



$d_{xy}$



$d_{x^2 - y^2}$



$d_z^2$

Les orbitales « d »

*Représentation des orbitales atomiques*

Symboliquement les O.A sont représentées par une case

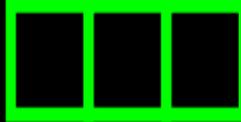


# Le nombre quantique magnétique $m_l$

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

↪ Définit l'orientation de l'orbitale.

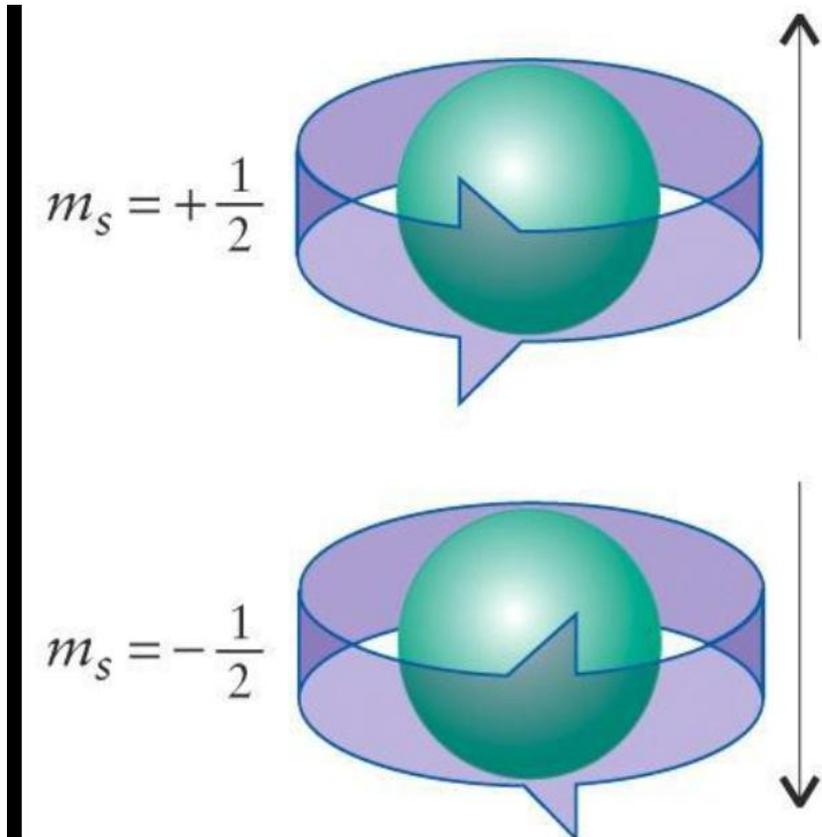
$l = 0 \Rightarrow m_l = 0 \Rightarrow$  1 seule orientation  $\Rightarrow$  1 orbitale s 

$l = 1 \Rightarrow m_l = -1 ; 0 ; +1 \Rightarrow$  3 orientations  
3 orbitales p 

$l = 2 \Rightarrow m_l = -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2 \Rightarrow$  5 orientations  
5 orbitales d 

# Le nombre quantique de spin « s »

caractérise les deux états de rotation possible de l'électron sur lui-même.



---

2 états possibles :  
 $s = \frac{1}{2} (\uparrow) ; -\frac{1}{2} (\downarrow)$

# RESUME

<u><math>n</math></u>	<u><math>l</math></u>	<u><math>m</math></u>	<u>sous-couche</u>	<u>nombre d'orbitale</u>
1	0	0	1s	1 $\boxed{\uparrow\downarrow}$ 2e <sup>-</sup>
2	0	0	2s	1 $\boxed{\uparrow\downarrow}$
	1	-1, 0, 1	2p	3 $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$ 6e <sup>-</sup>
				8 e <sup>-</sup> max
3	0	0	3s	1 $\boxed{\uparrow\downarrow}$
	1	-1, 0, 1	3p	3 $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$
	2	-2, -1, 0, 1, 2	3d	5 $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$ 10e <sup>-</sup>
				18 e <sup>-</sup> max
4	0	0	4s	1 $\boxed{\uparrow\downarrow}$
	1	-1, 0, 1	4p	3 $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$
	2	-2, -1, 0, 1, 2	4d	5 $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	4f	7 $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$ 14e <sup>-</sup>
				32 e <sup>-</sup> max

# Les électrons occupent les orbitales atomiques suivant les règles de :

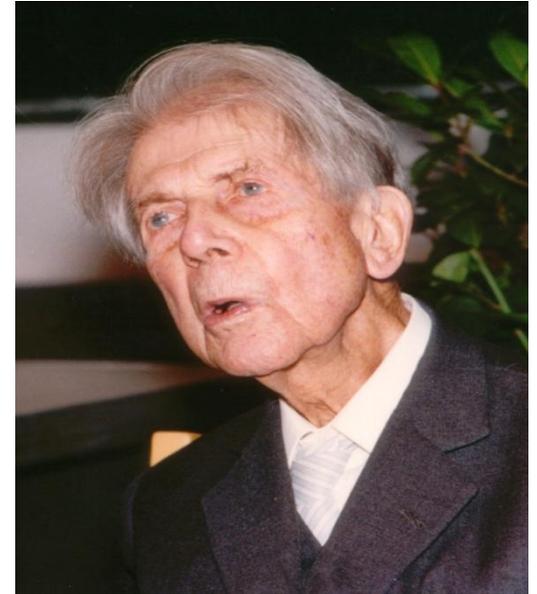
Pauli



Klechkowski



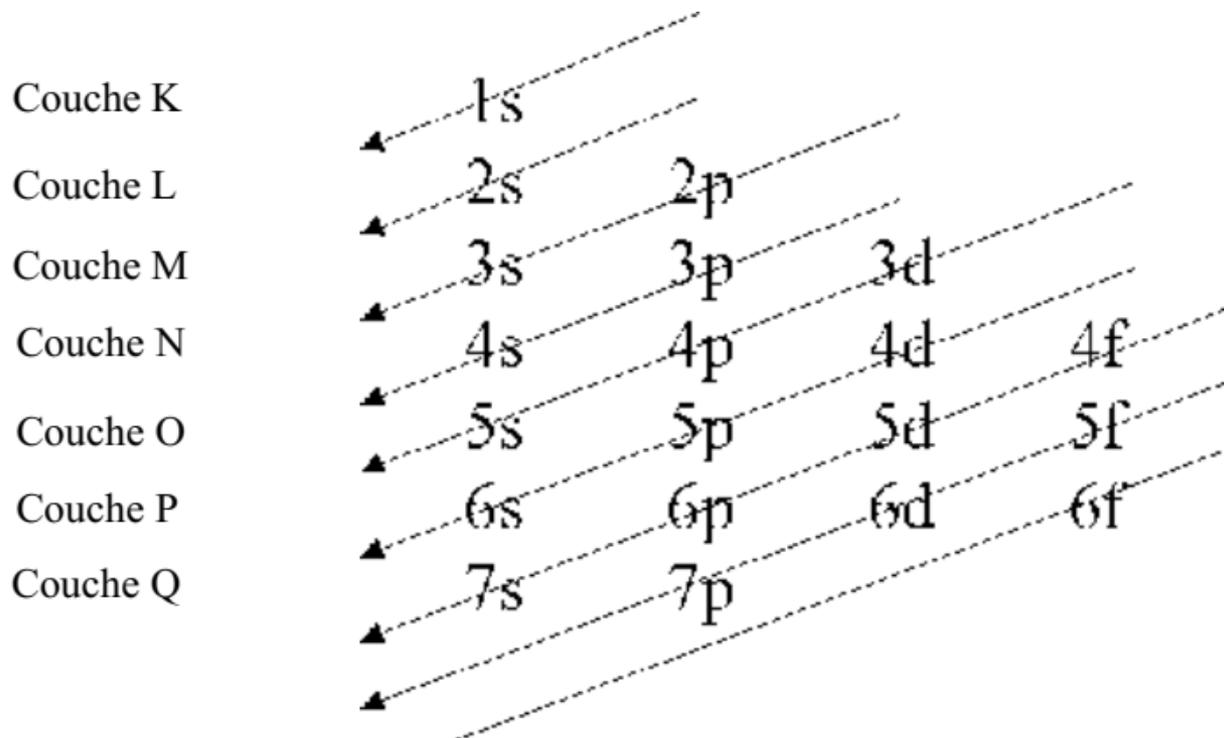
Hund



# Règles de remplissage des orbitales atomiques....

## Règle de Klechkowski

Les orbitales sont remplies de sorte que  $n + l$  soit **croissant** ». De plus, « En cas d'égalité, la sous-couche ayant le plus petit  $n$  est remplie en premier. »

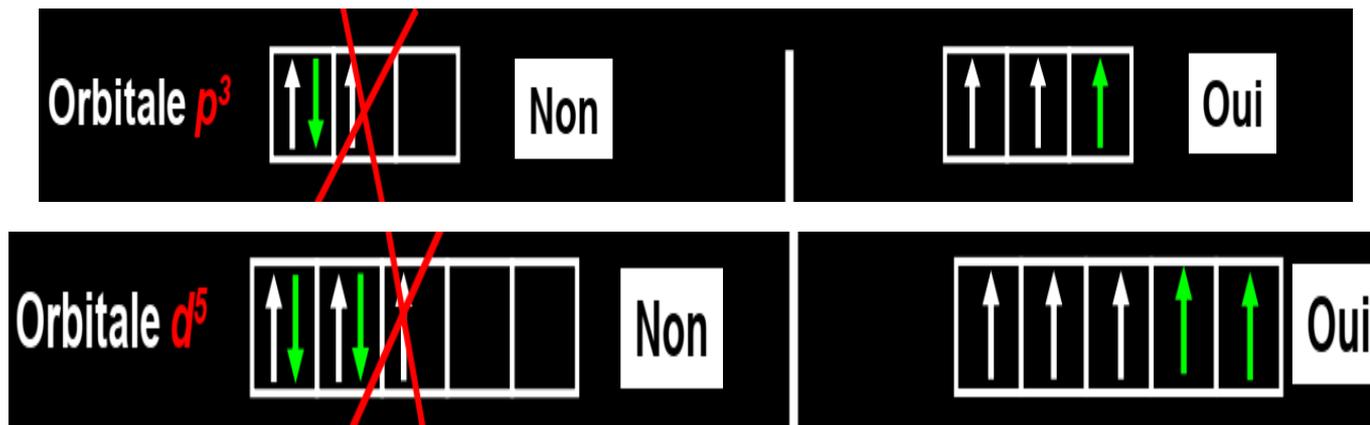


# Le principe de Pauli

« Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et  $s$  identiques »

## La règle de Hund

Lorsque plusieurs O.A de même énergie sont disponibles, les électrons occupent d'abord le maximum d'O.A avec leurs spins parallèles avant de s'apparier



# Un électron est parfaitement identifié par les 4 nbres quantiques ( $n, l, m, s$ )

Sous-couche  $s$  :  $l = 0 \longrightarrow m = 0$

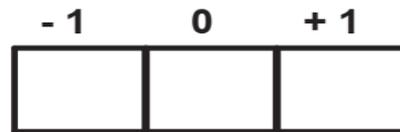
1 valeur de  $m$  donc 1 case quantique:



Maximum  
2 électrons

Sous-couche  $p$  :  $l = 1 \longrightarrow m = -1, 0, +1$

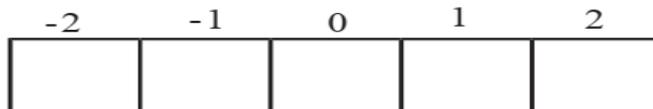
3 valeurs de  $m$  donc 3 cases quantiques:



Maximum  
6 électrons

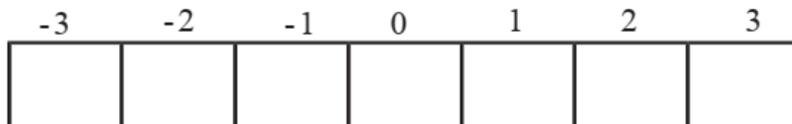
Sous-couche  $d$  :  $l = 2 \longrightarrow m = -2, -1, 0, +1, +2$

5 valeurs de  $m$  donc 5 cases quantiques:



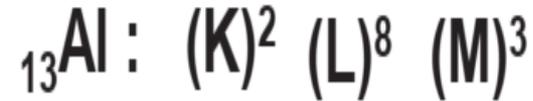
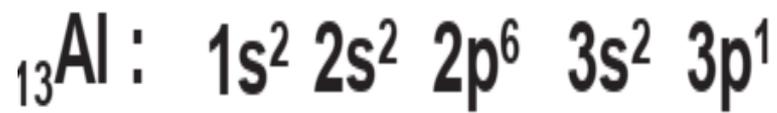
Maximum  
10 électrons

Sous-couche  $f$  :  $l = 3$ , on obtient 7 cases quantiques.



Maximum  
14 électrons

## Exemples de structures électroniques:



**Quelques exceptions à la règle de Klechkowski**



**devient**  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

**Lorsque l'OA 3d commence à se remplir devient plus stable que 4s**

Une sous-couche d présente une stabilité maximale. si elle est soit à moitié remplie soit totalement remplie.



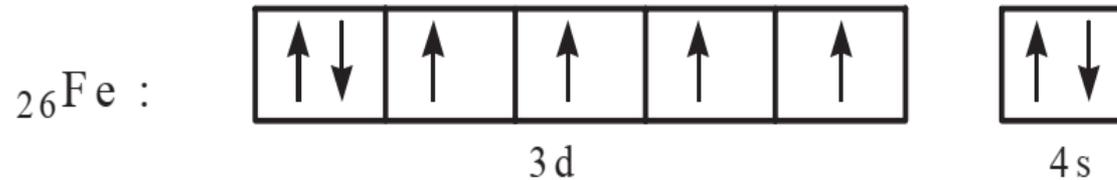
**18 électrons  
de cœur**

**8 électrons  
de valence**

*Couches de valence :* **3 et 4**

*La couche externe ou périphérique :* **4**

# Représentation de la structure électronique de valence par les cases quantiques



**Exemple** : Donner les structures électroniques des atomes suivants en soulignant la structure électronique de valence :  ${}_{23}\text{V}$ ;  ${}_{24}\text{Cr}$  et  ${}_{29}\text{Cu}$

# Classifications périodiques

Plusieurs classifications ont été rapportées, on retient le tableau périodique de **Mendeleïev**

- les éléments sont classés par ordre de numéro atomique **Z croissant**.
- les éléments, qui ont la même configuration électronique externe (à l'état fondamental), sont sur la même verticale.



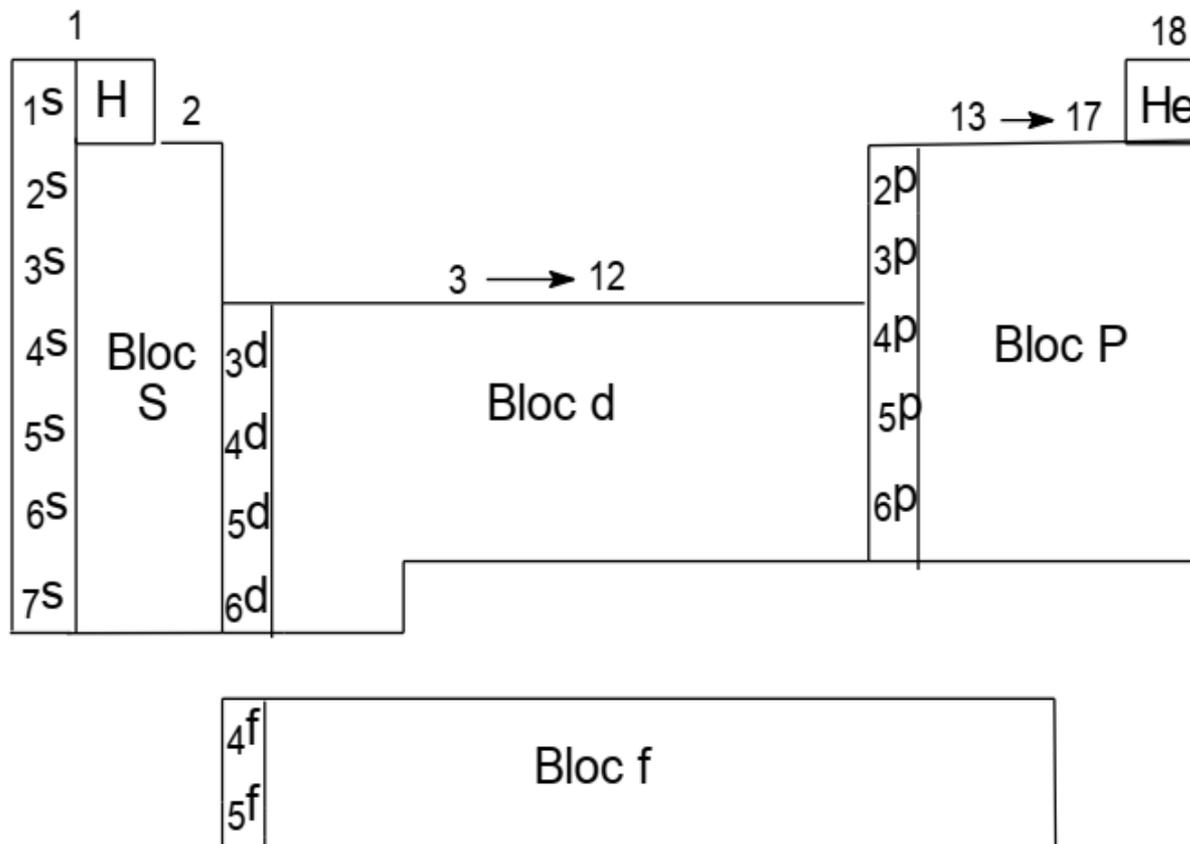
**Dmitri Mendeleïev**  
**(1834 - 1907)**

**La règle de KLECHKOWSKI permet de prévoir le contenu des différentes lignes du tableau et leurs nombres.**

Ligne	Structure électronique externe	Nombre d'éléments
1	1S <sup>1-2</sup>	2
2	2S <sup>1-2</sup> 2P <sup>1-6</sup>	8
3	3S <sup>1-2</sup> 3P <sup>1-6</sup>	8
4	4S <sup>1-2</sup> 3d <sup>1-10</sup> 4P <sup>1-6</sup>	18
5	5S <sup>1-2</sup> 4d <sup>1-10</sup> 5P <sup>1-6</sup>	18
6	6S <sup>1-2</sup> 4f <sup>1-14</sup> 5d <sup>1-10</sup> 6P <sup>1-6</sup>	32
7	7S <sup>1-2</sup> 5f <sup>1-14</sup> 6d <sup>1-3</sup>	19

**Les éléments d'une même colonne verticale ont des structures externes identiques**

**Les blocs S, P, d et f comme indiqué dans le tableau correspondent respectivement au remplissage des sous-couches S, P, d et f.**



sous-groupe A

les e<sup>-</sup> de valence occupent des O.A s et p

groupes

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA											III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII A
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rh	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Dh	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

Ex.  $(n-1)d^{10} ns^2 np^y$

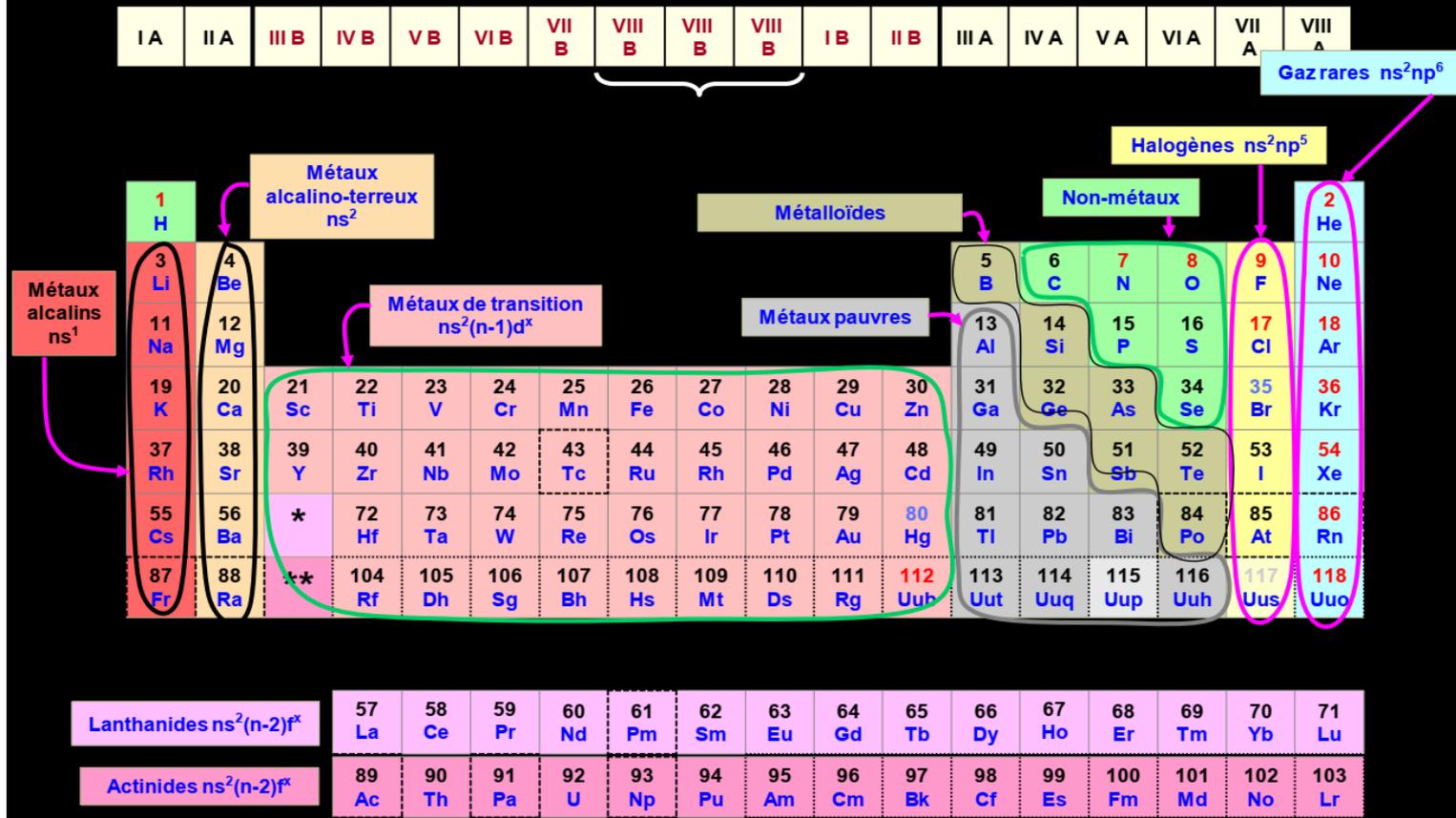
${}_{31}\text{Ga} : [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$

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

périodes

# 4.2.2. Description

# Tableau périodique des éléments



Groupes :	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	VIII <sub>A</sub>
Sous-groupes:	I <sub>A</sub> I <sub>B</sub>	II <sub>A</sub> II <sub>B</sub>	III <sub>A</sub> III <sub>B</sub>	IV <sub>A</sub> IV <sub>B</sub>	V <sub>A</sub> V <sub>B</sub>	VI <sub>A</sub> VI <sub>B</sub>	VII <sub>A</sub> VII <sub>B</sub>		0
Colonne:	1 11	2 12	13 3	14 4	15 5	16 6	17 7	8-9-10	18

## Période ou ligne

Les éléments ont même nb. quantique principal  $n$

## Colonne

Les éléments ont même configuration élect. externe

- Le chiffre romain  $\longrightarrow$  le nombre d'électrons de valence.
- Les éléments de groupe VIII présentent des analogies dans le sens vertical et dans le sens horizontal. On les appelle les triades.

**Les sous groupes A :** les électrons de valence sont des électrons "S" ou "P".

**Les sous groupes B:** les électrons "d" interviennent comme électrons de valence.

# Les familles chimiques

La 1<sup>ère</sup> colonne (groupe 1) : **Métaux alcalins**

SE de valence:  **$ns^1$**

La 2<sup>ème</sup> colonne (groupe 2) : **Métaux alcalino-terreux**

SE de valence:  **$ns^2$**

La 16<sup>ème</sup> colonne (groupe 16) : **Chalcogènes**

SE de valence:  **$ns^2np^4$**

La 17<sup>ème</sup> colonne (groupe 17) : **Halogènes**

SE de valence:  **$ns^2np^5$**

La 18<sup>ème</sup> colonne (groupe 18) : **Gaz nobles ou gaz rares**

SE de valence:  **$ns^2np^6$**

**Exemple** : Donner la structure électronique ainsi que le numéro atomique du **chalcogène** qui appartient à la **3<sup>ème</sup>** période.

**Solution** :

**3<sup>ème</sup>** période signifie que **n** le plus élevé est **3**. On en déduit la structure électronique de valence :  **$3s^2 3p^4$**  .

la structure électronique de l'élément cherché est donc:  
 **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$**

En faisant la somme des e- on obtient  **$Z = 16$** , il s'agit donc de l'élément **soufre** (S).

# Eléments de transition

a) **Les éléments de transition de 1ère espèce :**

« *Eléments ayant une sous-couche (n-1)d incomplète à l'état d'atome neutre ou d'ion le plus stable* » (définition IUPAC )

**Exemple :**

Cu :  $3d^{10} 4s^1$       s-c (n-1)d est saturée

L'ion le plus stable est :  $Cu^{2+} : 3d^9$  **insaturée**

Donc Cu est un élément de transition

Zn :  $3d^{10} 4s^2$       s-c (n-1)d est saturée

L'ion le plus stable est :  $Zn^{2+} : 3d^{10}$  **tjs saturée**

Donc Zn n'est pas un élément de transition

# Les métaux

*Un élément est considéré comme un **métal** si le nombre de ses électrons sur la **couche externe** est inférieur ou égal au numéro de la période dans laquelle il se trouve.*

Exemple :

Cl :  $3s^2 3p^5$       Couche externe = **3** avec **7** électrons

**7 > 3** donc **Cl** n'est pas un métal

$_{28}\text{Ni}$  :  $3d^8 4s^2$       Couche externe = **4** avec **2** électrons

**2 < 4** donc **Ni** est un un métal

**Exception:** *H(Z=1) et Ge(Z=32) ne sont pas des métaux*

**Remarque :** On peut donner la structure électronique d'un élément en utilisant le symbole du gaz noble qui le précède.

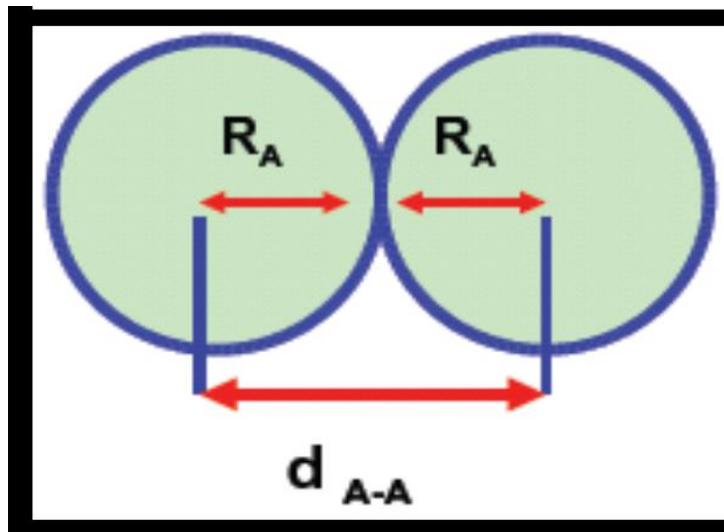
$_{8}\text{O}$  :  $1s^2 2s^2 2p^4$       devient       $_{8}\text{O}$  :  $[\text{He}]^2 2s^2 2p^4$

$_{26}\text{Fe}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^1$       devient       $_{26}\text{Fe}$  :  $[\text{Ar}]^{18} 3d^6 4s^1$

## Rayon atomique $r_a$

On suppose que les atomes ont une symétrie sphérique. Le rayon de la sphère correspondante sera appelé le rayon atomique.

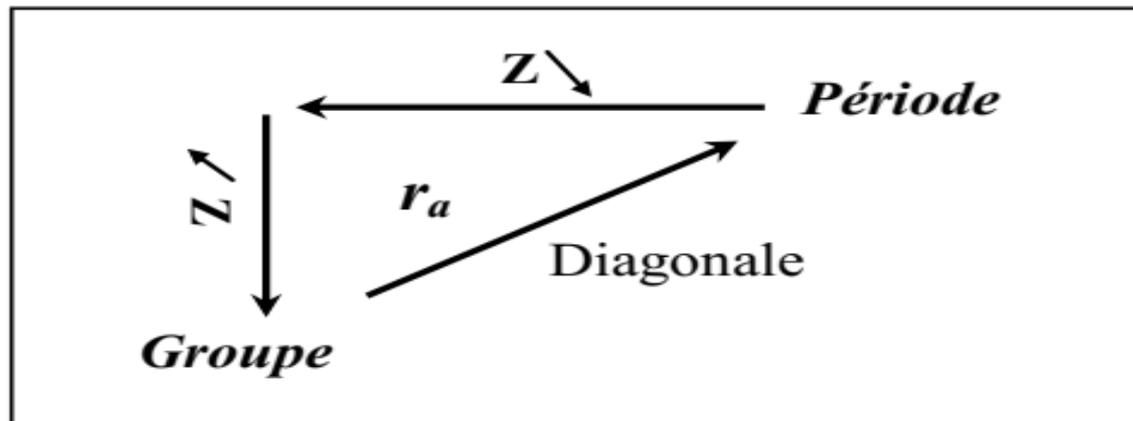
Par définition, le rayon de covalence de l'atome A sera la moitié de cette distance de liaison.



$$R_{cov}(A) = d_{A-A} / 2$$

Le long d'une période  $\rightarrow n = \text{cte}$  mais  $Z \uparrow$

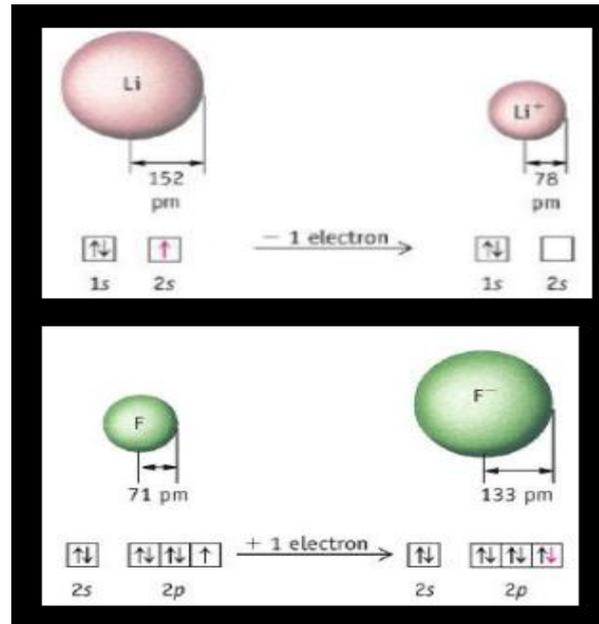
Les  $e^-$  sont donc plus attirés par le noyau et donc le rayon  $\downarrow$  de gauche à droite.



## Rayon ionique : $r_i$

Les **cations** sont toujours plus **petits** que leurs **atomes** neutres d'origines ( le rayons  $r$  diminue).

Les **anions** sont toujours plus **gros** que leurs **atomes** neutres d'origines.

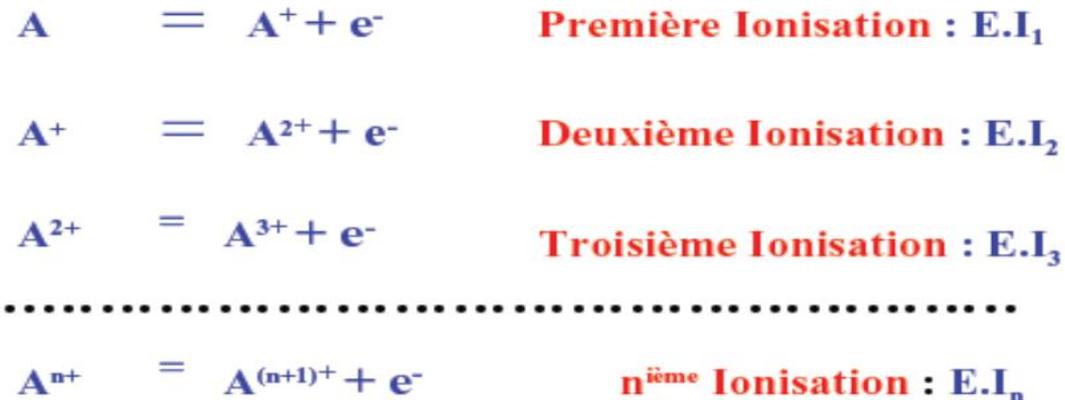


$$r_a^+ < r_a < r_a^-$$

# Énergie d'ionisation : E.I

C'est l'énergie minimale qu'il est nécessaire de fournir à un atome isolé  $A_{(g)}$  (état gazeux) pour lui arracher un électron.

On aura ainsi les potentiels de première, deuxième, troisième, etc..., ionisation.



L'énergie d'ionisation s'exprimera en électron-volts (eV).

Ces énergies sont toujours positives car il faut fournir de l'énergie pour arracher l'électron à l'attraction, du noyau

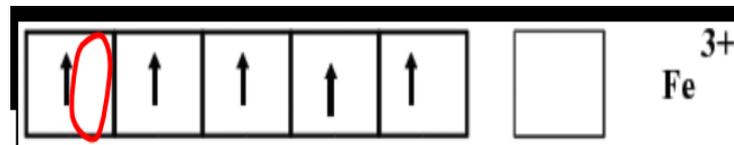
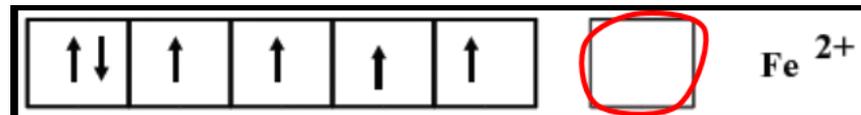
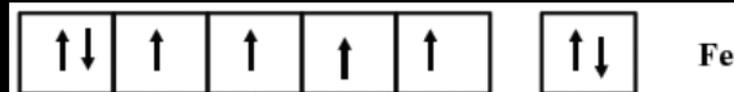
## Energies d'ionisation : évolution

Au fur et à mesure que l'on arrache les électrons, l'élément se charge de plus en plus positivement.

On constate donc une augmentation des énergies d'ionisation avec le degré d'ionisation :

### Energies d'ionisation : ordre d'arrachement

Exemple du fer



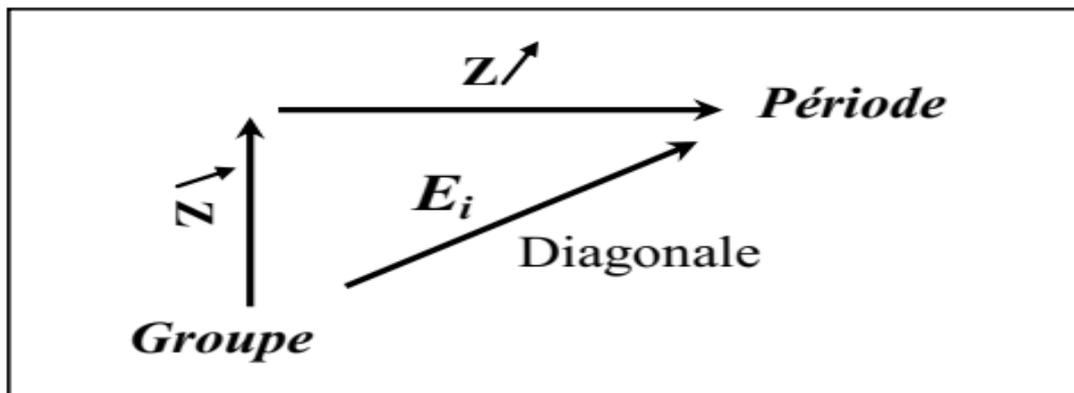
Variation de l'énergie d'ionisation  $E_I$  dans le tableau périodique.

a) Dans une colonne, lorsque  $Z$  augmente, (en allant de haut en bas) :

→ l'énergie d'ionisation diminue.

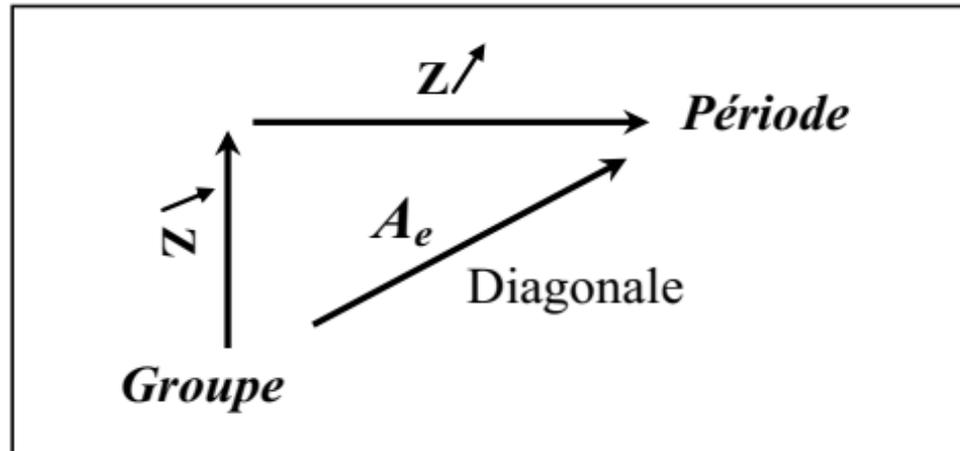
b) Dans une période, lorsque  $Z$  augmente (en allant de gauche à droite) :

→ l'énergie d'ionisation augmente.



## Affinité électronique : A.E ( $A_e$ )

C'est l'énergie mise en jeu pour retourner de l'ion négatif à l'atome neutre ou l'énergie mise en jeu pour qu'un atome, pris à l'état gazeux, capte un électron :  $A_{(g)} + e^- \rightarrow A_{(g)}^-$



$A_e$  varie dans le même sens que  $E_i$

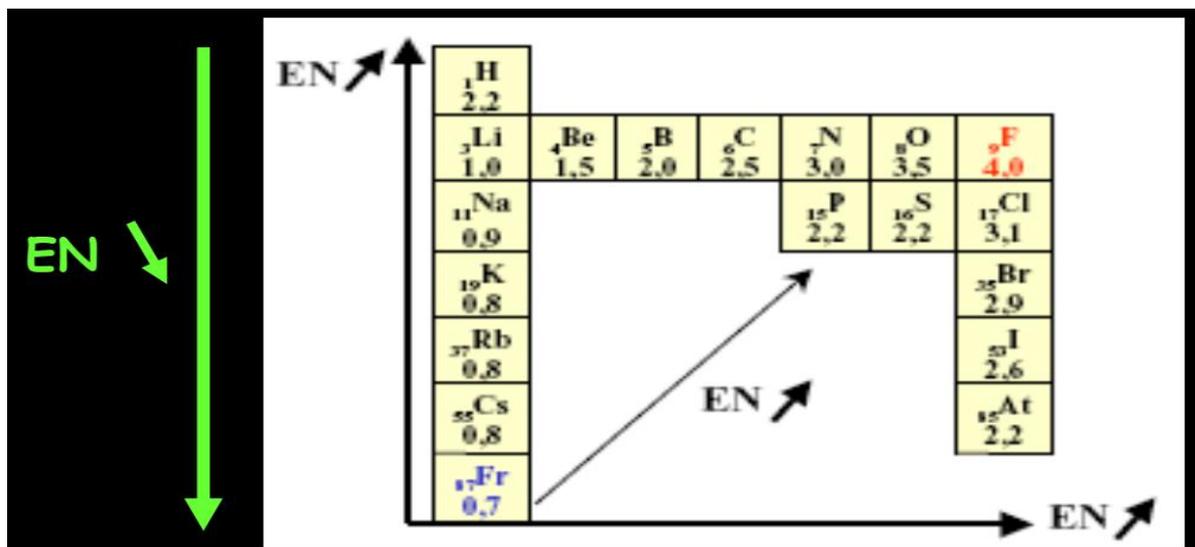
# Électronégativité : EN ( $\chi$ )

L'électronégativité ( $\chi$ ) mesure l'aptitude d'un atome chimiquement lié à attirer à lui les électrons de liaison.

## Échelle de Mulliken.

L'électronégativité d'un élément dans l'échelle de Mulliken est égale à la moyenne arithmétique de l'énergie de première ionisation,  $EI_1$ , et de l'affinité électronique,  $AE$ .

$$EN = \frac{(EI_1 + AE)}{2} \quad (\text{en eV})$$



# Liaisons Chimiques

*Selon Linus **Pauling**, une liaison chimique lie deux atomes, lorsqu'il existe entre eux une **force** qui les rassemble.*

IL faut distinguer quatre types de liaisons :

- les liaisons covalentes

- les liaisons ioniques

- les liaisons métalliques

- les forces de Van der Waals

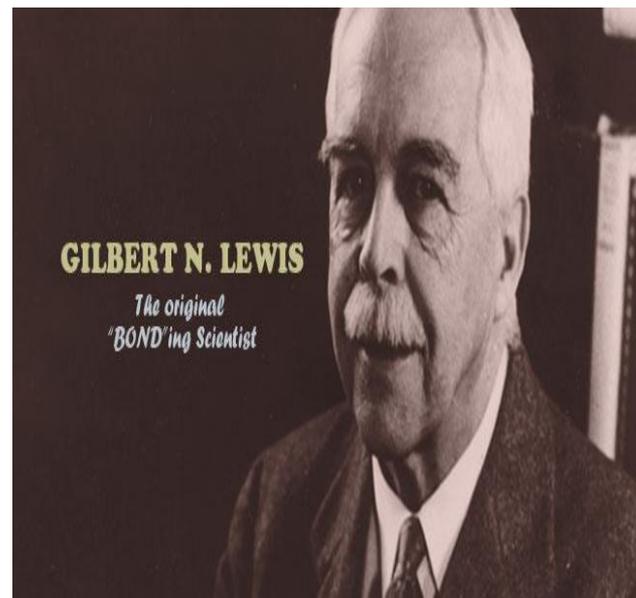
les liaisons hydrogènes

# Modèle de Lewis de la liaison covalente

**L**e modèle de la liaison chimique le plus simple.

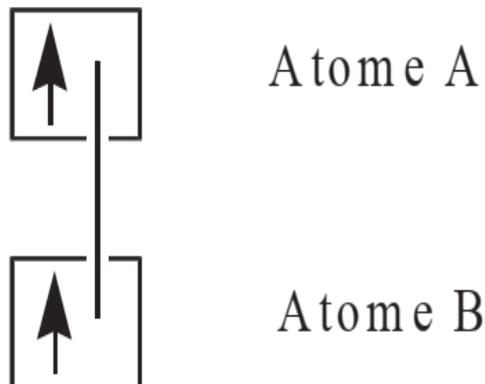
La **liaison covalente** = mise en commun d'une ou de plusieurs paires (ou doublets) d'électrons de valence.

- La représentation de Lewis



**Gilbert Newton Lewis**

**Liaison covalente**





liaison *covalente dative*



Atome A

Atome B

Liaison double



Liaison triple



## - Règle de l'octet

Les atomes caractérisés par  $Z > 4$  tendent à posséder **8 e-** sur leur **couche périphérique** afin d'acquérir un état stable (*configuration des gaz rares  $ns^2 np^6$* )

## Exemple :

Carbone  ${}_6\text{C}$  :  $2s^2 2p^2$       **4** électrons

Azote  ${}_7\text{N}$  :  $2s^2 2p^3$       **3** électrons

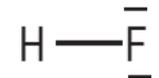
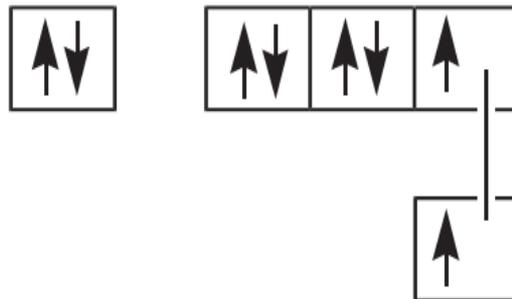
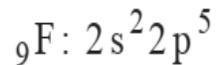
Oxygène  ${}_8\text{O}$  :  $2s^2 2p^4$       **2** électrons

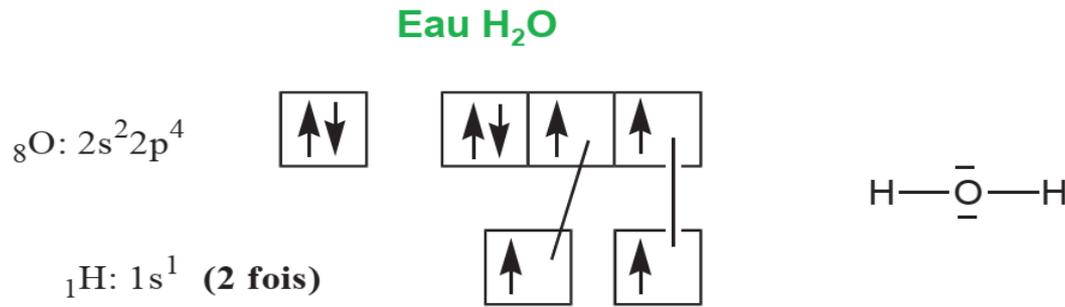
Dans les molécules, les doublets s'organisent autour d'un atome dit *central*.

L'atome central est très souvent souligné dans les structures.

**Exemple** : La règle de l'octet permet d'expliquer la formation du fluorure d'hydrogène HF de l'eau H<sub>2</sub>O

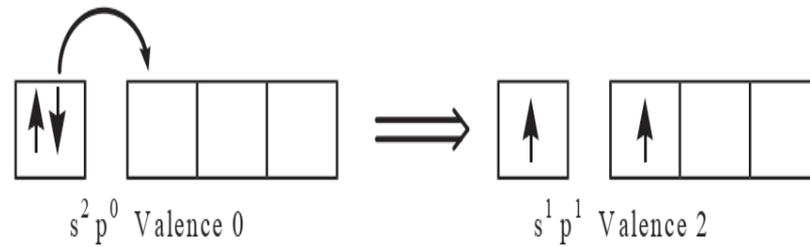
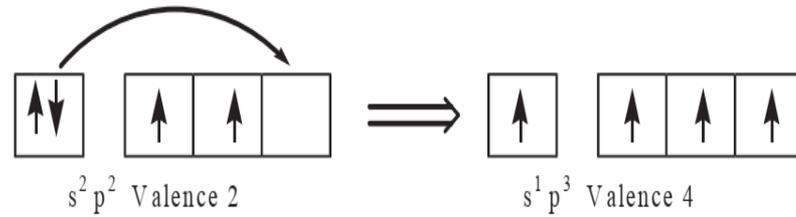
### Fluorure d'hydrogène HF



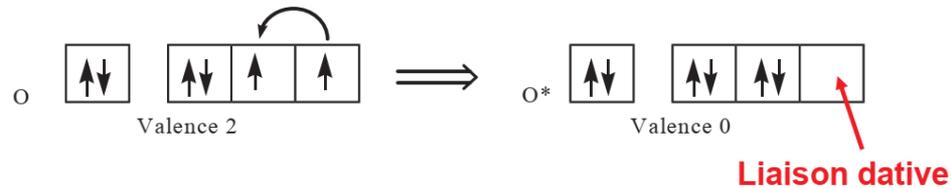


## Etat excité (Réarrangement)

Dans certains cas, l'état fondamental ne permet pas d'obtenir les liaisons désirées. Donc modifications de certains schémas de Lewis atomiques pour obtenir des **états excités** qui sont obtenus par mouvement d'électrons de valence entre cases quantiques. Ce mouvement appelé promotion de valence ou **réarrangement**.



### Exemple de l'atome d'oxygène



## Exemple de $\text{H}\underline{\text{N}}\text{O}_3$

## **- Limites du modèle de Lewis**

- La règle de l'octet est quelquefois prise à défaut**
- Géométrie des molécules non prévue**
- Réactivité des gaz nobles (découverte dans les années 1960) non prévue.**

## Forme des molécules : théorie de Gillespie

Développée dans les années 1960 par le Canadien Gillespie.

**Objectif :** Donner la **forme spatiale** des molécules

Théorie de Gillespie

Théorie **VSEPR** ( Valence Shell Electron Pair Repulsion )

Théorie **RPECV** (Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence )



La formule VSEPR d'un composé s'écrit :



$m$  = nombre d'atomes  $X$  liés à l'atome central  $A$

$n$  = nombre d'entités non liantes  $E$

(doublet libre ou électron célibataire) situés sur l'atome central.

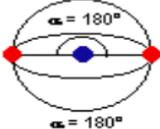
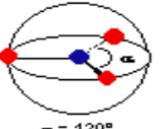
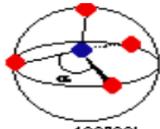
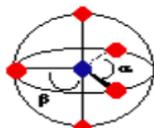
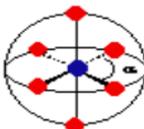
A un couple de valeurs  $(m, n)$ , correspond une forme moléculaire bien précise.

La détermination des nombres  $m$  et  $n$  se fait à partir des représentations de Lewis.

**Exemple :** Donner la forme des molécules et ion suivants :



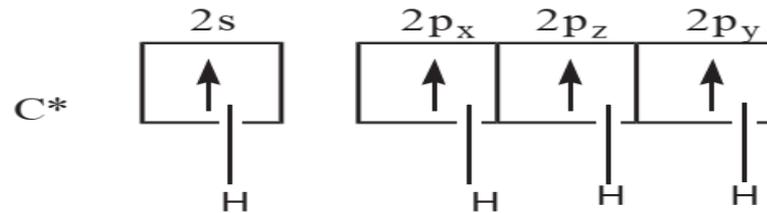
La suivante figure présente les différentes combinaisons couramment rencontrées.

Figure : Répulsion	$AX_mE_n$	$m + n$	$m$	Géométrie	Exemples
	$AX_2$	2	2	Linéaire	$BeCl_2$ ; $CO_2$ ; $HCN$
	$AX_3$	3	3	Trigonal plan	$BF_3$ ; $AlCl_3$ ; $NO_3^-$ ; $CO_3^{2-}$ ; $COCl_2$
	$AX_2E_1$		2	en V (coudée)	$SO_2$ ; $SnCl_2$ ; $NO_2$
	$AX_4$	4	4	Tétraèdre	$CH_4$ ; $NH_4^+$ ; $PO_4^{3-}$
	$AX_3E_1$		3	Pyramide	$NH_3$ ; $H_3O^+$ ; $PCl_3$
	$AX_2E_2$		2	en V	$H_2O$ ; $H_2S$ ; $TeF_2$
	$AX_5$	5	5	Bipyramide trigonale	$PCl_5$
	$AX_4E_1$		4	Pyramide	$TeCl_4$ ; $SF_4$ ; $TeF_4$
	$AX_3E_2$		3	en T	$ICl_3$ ; $ClF_3$
	$AX_2E_3$		2	Linéaire	$XeF_2$
	$AX_6$	6	6	Octaèdre	$SF_6$ ; $SeF_6$ ; $TeF_6$
	$AX_5E_1$		5	Pyramide à base carrée	$BrF_5$ ; $IF_5$
	$AX_4E_2$		4	Carrée	$XeF_4$ ; $ICl_4^-$

## - La théorie de l'hybridation

Notion introduite par **Linus Pauling** en 1930

Exemple du méthane  $\text{CH}_4$



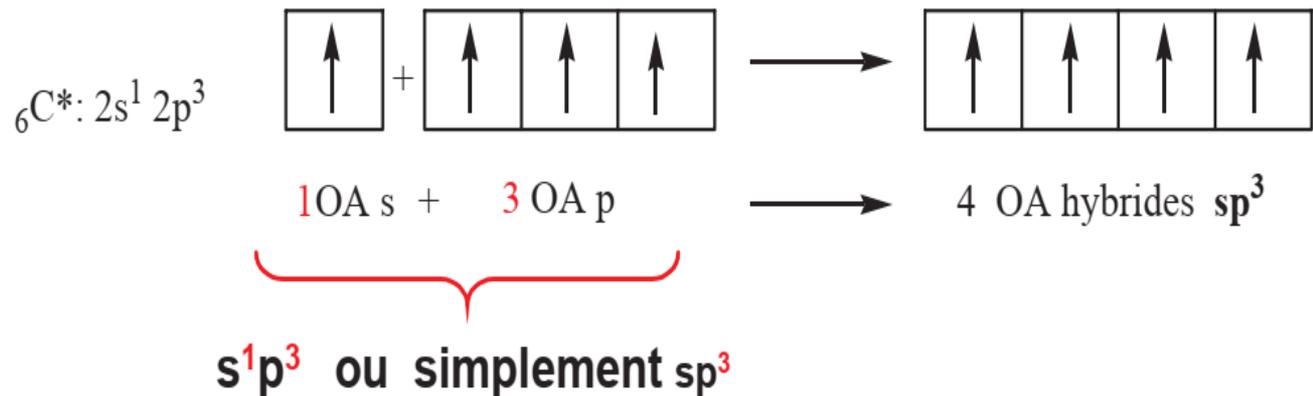
Théoriquement, les 4 liaisons devraient être **différentes**.

L'expérience montre que **les 4 liaisons sont identiques** (même longueur, même intensité...).

# EXPLICATION

On imagine qu'il s'est produit une **précombinaison** entre l'OA 2s et les 3 OA 2p du carbone pour donner naissance à **4 nouvelles OAH de type  $sp^3$** , toutes identiques.

**Hybridation:** « Opération mathématique qui consiste à faire une précombinaison des OA de valence des atomes en présence pour obtenir de nouvelles OA avec une symétrie plus appropriée à la description du système étudié ».

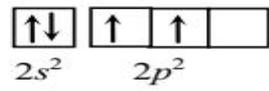


L'angle formé par les liaisons entre elles, autour de l'atome considéré, est appelé **angle de liaison** ou **angle de valence**. Sa valeur standard dépend de l'état d'hybridation de l'atome.

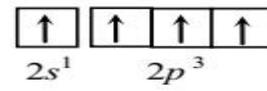
- pour une hybridation  $sp$  ou hybridation **digonale**:  $180^\circ$
- pour une hybridation  $sp^2$  ou hybridation **trigonale**:  $120^\circ$
- pour une hybridation  $sp^3$  ou hybridation **tétraédrique**:  $109^\circ$

Nombre total de paires électroniques $m+n$	Figure de répulsion	Etat d'hybridation de l'atome central
2	<i>linéaire</i>	$sp$
3	<i>trigonal plan</i>	$sp^2$
4	<i>tétraédrique</i>	$sp^3$

C : état fondamental



C\* : état excité



C\* : état hybride

