Partie I : Atomistique

Chap I : Structure de l'atome

I- Constituants et propriétés de l'atome :

- Les atomes sont des particules électriquement neutre qui diffèrent les uns des autres par leurs structures et leurs masses.
- Les atomes peuvent exister à l'état libre, ou s'associer avec des autres pour former des molécules.
- On distingue des molécules diatomique (O_2, H_2) et des molécules polyatomique (H_2O, CH_4...)
- La taille de l'atome est d'ordre $1A° = 10^{-10}$ m

1- Constituants de l'atome :

a- Les électrons :

Un électron est une particule de charge électriquement négatif ($q_e = -1,6210^{-19}$ C) et de masse ($m_e = 9,0210^{-31}$ kg) (masse très faible). Cette particule est en mut dans le nuage électrique de l'atome.

b- Le noyau :

Le noyau est composé d'un ensemble des particules chargés positivement : sont les protons et particules neutres appelées neutrons

Proton	$m_p = 1,6721 10^{-27}$ kg	$q_p = 1,60210^{-19}$ C
Neutron	$m_N = 1,6741 10^{-27}$ kg	q_N ~~Proto~~ 0

+ Les protons et les neutrons ont la même masse
+ $\frac{m_p}{m_e} = \frac{1,6\,10^{-24}}{9,02\,10^{-31}} = \frac{10^{-24}}{10^{-30}} \approx 10^3$.

⇒ La totalité de la masse d'un atome est concentrée dans le noyau.

2 Propriétés de l'atome:

a- Le numéro atomique Z:

• Le numéro atomique d'un atome X représente le nombre des protons (nb charge (+)), il est symbolisé par Z
• L'atome est une particule neutre donc Z égale aussi nbre des électrons.
• Toute les propriétés chimiques d'un atome dépend de Z (classification périodique, évolution d'énergies d'ionisation...).

b- Le nombre de masse A:

Le nombre de masse est égale au nombre totale de neutron et proton

$$A = P + N = Z + N$$

c- Le Symbole:

On symbolise un atome X par ${}^{A}_{Z}X$

${}^{A}_{Z}X^{+n}$: cation (charge +)

${}^{A}_{Z}X^{-n}$: anion (charge −)

Application

Déterminer la composition des atomes suivantes

${}^{1}_{1}H$ ${}^{16}_{8}O$ ${}^{12}_{6}C$

tjrs $A \geq Z$

- Pour le $^{1}_{1}H$

$N(e^-) = Z = 1$

$N(P) = Z = 1$.

$N(N) = A - Z = 0$

- Pour le $^{16}_{8}O$

$N(e^-) = N(P) = Z = 8$.

$N(N) = A - Z = 8$.

- Pour le $^{12}_{6}C$

$N(e^-) = N(P) = Z = 6$

$N(N) = A - Z = 6$

4- Les isotopes:

- On appelle isotopes d'un élément chimique les atomes ont le même numéro atomique Z mais des nombres de masse A différents
- Un élément chimique peuve avoir plusieurs isotopes
- Des isotopes ont des propriétés chimiques voisines et des propriétés physiques ≠.
- A l'état naturel tout élément chimique se trouve sous la forme d'un mélange d'isotopes.

Exemple:

$^{1}_{1}H$	$^{2}_{1}H$	$^{3}_{1}H$
99,98%	0,02%	traces

Ki-tijbid H réellement bch tilga mélange des isotopes de H mais $^{1}_{1}H$ howwa abondant

e Masse atomique relative.

La masse atomique relative d'un atome X est égale à la somme $m(X) = \sum a_i m_i$

a_i : Pourcentage de l'isotope i

m_i : masse atomique de l'isotope i

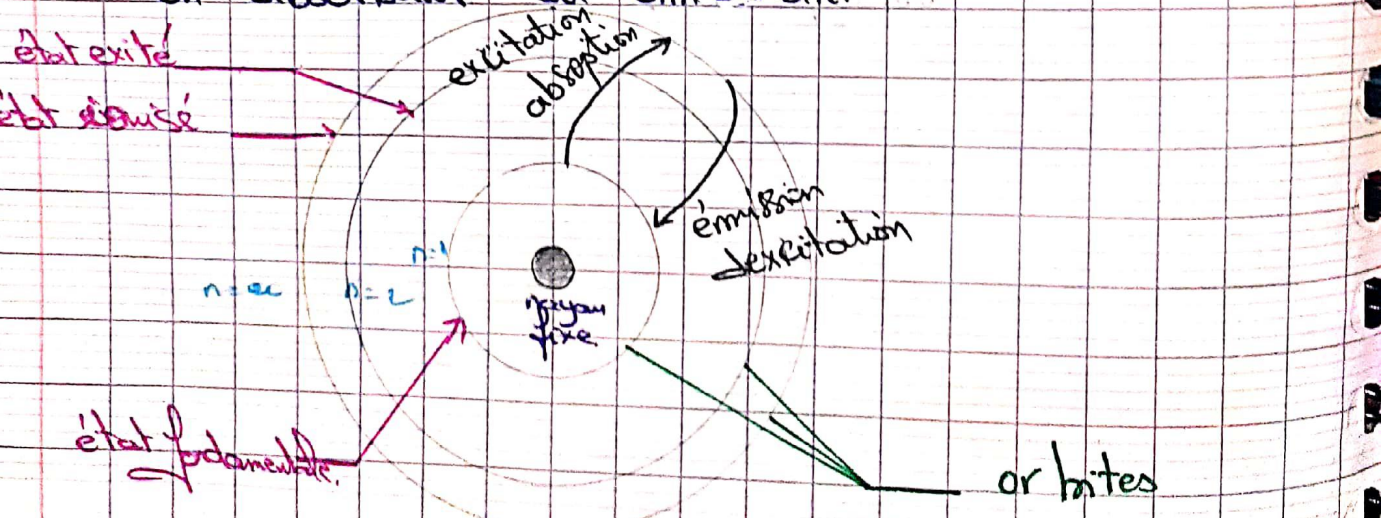
f - Masse molaire

La masse molaire d'un élément chimique X est définie comme étant la masse d'une mole de cette entité chimique. Elle s'exprime en $g.mol^{-1}$

II - Description de l'atome selon le modèle de Bohr

1. Postulats de Bohr:

- Bohr a proposé (hypothèse principale) les principales hypothèses suivantes:
  - Dans l'atome le noyau est immobile (fixe) alors que l'électron de masse m est au mvt.
  - L'électron décrit des trajectoires circulaires autour du noyau (.....), en mécanique classique, la position de l'électron peut être déterminée à chaque instant avec précision)
  - Les trajectoires notées aussi orbites sont caractérisées par une énergie quantifiée notée E_n ; n présente le niveau d'énergie
  - Electron passe d'une orbitale d'énergie E_n à E_m en absorbant ou émettant



On calcule la variation de l'énergie aucours d'un passage:

$$\Delta E = |E_{n_2} - E_{n_1}| = h\nu > 0 = h\frac{c}{\lambda}$$

Si $\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} < 0$.

$\Rightarrow$ émission

Si $\Delta E > 0$

$\Rightarrow$ absorption

Selon le modèle de Bohr:

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$

E : énergie de l'état fondamental ($n = 1$).

$E_0 = 13{,}6$ ev.

Le rayon de chaque orbitale d'ordre n est déterminé par:

$$R_n = m \times n^2 \quad a_0$$

a_0: rayon de l'état fond. ; $a_0 = 0{,}529$ A°

2_ Généralités sur les ions hydrogénoïdes:

a_ Définition:

Un ion hydrogénoïde est tout ion mono électronique qui possède un seul électron. Ce sont toujours des cations.

(+) Exemple:

$_3Li^{2+}$: $3e^- - 2e^- = 1e^-$ hydrogénoïde

$_7N^{6+}$: $1e^-$ ..

$_8O^{4+}$

$_{11}Na^{10+}$: $1e^-$ hydrogénoïde

b- Énergie totale et rayon des ions hydrogénoïdes:

L'énergie totale pour un ion hydrogénoïde est calculé:

$$E_n = -\frac{Z^2 E_0}{n^2}$$

Le rayon est calculé par la formule

$$r_n = \frac{n^2 \cdot a_0}{Z}$$

3) Conséquence du modèle de Bohr:

L'énergie de l'ionisation E_I est l'énergie nécessaire pour arracher un électron (passage de l'état fondamental à l'état ionisé) cette quantité d'énergie est égale

$$E_I = |E_\infty - E_1|$$

$$= \left|\frac{-E_0}{\infty} - (-E_0)\right|$$

$$E_I = E_0 = 13{,}6\ ev > 0$$

- Pour des atomes poly électroniques il y a $E_{I_1}, E_{I_2} \ldots E_{I_n}$
- L'Energie d'ionisation est toujours positive.

Fonction d'onde, Trajectoire, Principe d'incertitude, Schrödinger, espace réel

III- Atome en mécanique quantique : Modèle ondulatoire

Introduction

Le modèle de Bohr possède 2 aspects : aspect géométrique (notion trajectoire) et un aspect énergétique (notion d'énergie quantifiée). Le nouveau modèle s'appuit sur les travaux de Broglie, Heisenberg, Schrödinger

Dans ce modèle la notion d'énergie quantifiée a été conservée. Tendu que la notion trajectoire a été remplacé par probabilité de présence.

1) Postulats et bases :

a- Principe de Broglie : fait d'une intuition

Broglie a montré que tout corpuscule en mvt à une nature ondulatoire. Il a associé la quantité de mvt d'une particule à une longueur d'onde λ appelée longueur d'onde de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v}$$ Relation de Broglie

quantité de mvt $p = m \cdot v$

Application :

1) Soit un électron de vitesse $v = 10^6\ m\,s^{-1}$

Calculer λ en utilisant la relation de Broglie.

$\lambda = 7{,}27\ 10^{-10}\ m$. → De valeur à l'ordre Angstrom

$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$ ← $kg\ m^2\ s^{-1}$ ⇒

m ; kg ; $m\,s^{-1}$

2) Pour un objet de masse $m = 1kg$, $v = 10 m.s^{-1}$

Calculer $\lambda = 6,62 \cdot 10^{-35} m$.

↳ La valeur est très faible et n'a pas de sens physique

Conséquence

La Relation de Broglie est applicable que sur les corps à faible dimention

b- Principe de Heiseberg:

= Principe d'incertitude

A l'échelle macroscopique. Heiseberg a montré que la position et la vitesse d'un corpuscule ne peut être connus avec précision. Il a prouvé que. d'incertitude. Sur la position Δx est liée a l'incertitude. Sur la quantité de mvt Δp par la relation Suivante.

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

Relation de Heisberg.

Application:

Ex 1:

Pour un e^-, de position connu noté $x = 0,1 nm$.

$$\Delta v \geq 1,15 \cdot 10^6 m.s^{-1}$$

$$v = 10^6 m.s^{-1}.$$

Ex 2:

Un corps $m = 1500 kg$ $\Delta x = 5 m$.

$\Delta v \geq 1,4 \cdot 10^{-38} m.s^{-1}$.

1 Kg

$\Delta m = 10^{-3} g$ $\Delta m = 1 \mu g$

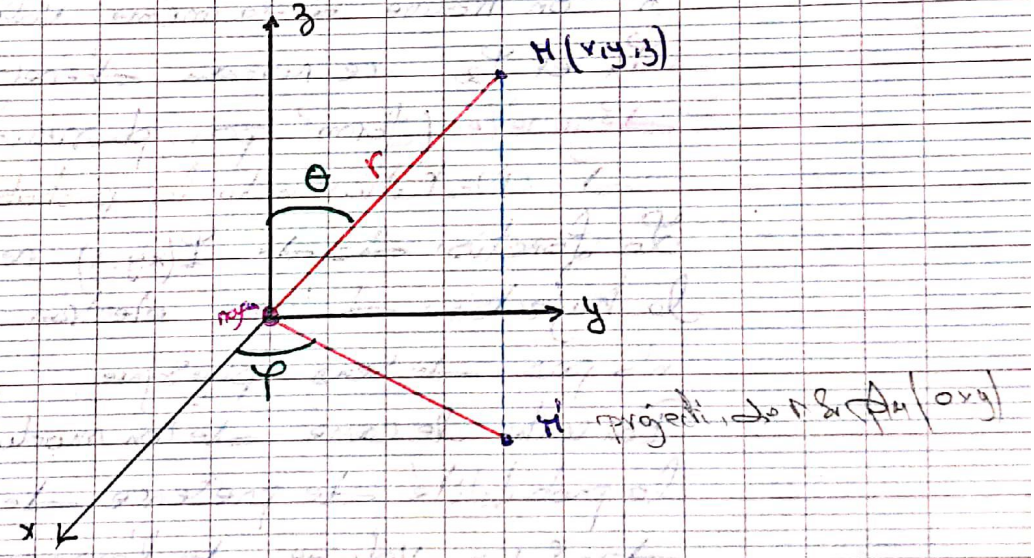
Pour un corpuscule de vitesse importante on ne peut pas déterminer sa position avec précision

c- Principe de Schrödinger: Modèle de l'atome hydrogène

Dans le modèle ondulatoire l'électron est considéré comme une onde. Sa position ne peut pas être déterminée avec précision. Pour déterminer et étudier le comportement d'un électron dans le nuage électronique de l'atome d'hydrogène une fonction mathématique a été introduite par Schrödinger. Cette fonction est appelée

Ψ (Psi) dépend (x, y, z)

Généralement la fonction d'onde Ψ est donnée en coordonné sphérique. $\Psi(r, \theta, \varphi)$



La fonction Ψ est une solution d'une équation mathématique appelée équation de Schrödinger

$$\frac{\delta^2 \psi}{\delta^2 x} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta^2 y} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta^2 z} + \frac{8\pi^2 m}{h}(E - Ep)\psi = 0.$$

m: masse de l'é
E: Energie totale

Remarque:
La résolution de cette éq de Shrödinger conduit à des fonctions d'ondes Ψ qui correspond à une énergie E

Les fonctions solutions sont appelées fonctions propres et les énergies E qui sont appelées valeurs propres.
Donc la résolution revient à déterminer un ensemble des couples (Ψ_i, E_i)
→ couple (Ψ_1, E_1) : état fondamental
→ couple (Ψ_2, E_2) : état excité

Remarque:
Si on trouve à la même valeur E deux fcts Ψ_1 et Ψ_2 ce niveau d'énergie est dit niveau dégénéré (formé par plusieurs orbitales)

d- Notation de la probabilité de présence.
La fonction d'onde $\Psi(x,y,z)$ ne permet pas de déterminer la trajectoire d'un électron puisque cette fonction n'a pas de sens physique.
Par contre le carré de son module $|\Psi|^2$ représente la probabilité de présence de trouver l'électron dans un volume de l'espace.

$$|\Psi|^2 = \frac{dP_{robr}}{dV_{olm}}$$

dP : probabilité de présence élémentaire
dv : volume $dv(x,y,z)$

$$P = \iiint_{x,y,z} |\Psi|^2 \, dv = \int_{espace} |\Psi|^2 dv$$

Probabilité totale

La probabilité de trouver l'é dans l'espace est égale 1

e- Les nombres quantiques:

La fonction d'onde $\Psi(r, \theta, \varphi)$ en réalité est un produit de 2 parties : Une partie radiale R(r) et une partie angulaire $Y(\theta, \varphi)$

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

La résolution de la partie radiale est introduite par 2 nombres quantiques : nombre quantique principal (n) et nombre quantique secondaire notée (l)

et la partie angulaire dépend aussi de deux nombre quantique secondaire (l) et nombre quantique magnétique, notée m_l

* Nombre quantique principal n :

- Le nombre quantique principale $n \in \mathbb{N}^*$
- Ce nombre caractérise les niveaux d'énergies autrement dit caractérise les couches électroniques
- Réellement ce nbre varie de 1 → 7.

n	1	2	3	4	5	6	7
couche	K	L	M	N	O	P	Q

- Plus n est grand plus la taille de l'atome est grande.

* nbre quantique secondaire l:

- Ce nbre est un entier de N
- l dépend de n

Pour une couche n $0 \leq l \leq n-1$

. Pour n=1, l=0 → couche K présente une case OA

. Pour n=2, l=0,1 → couche L contient 2 OA

. Pour n=3, l=0,1,2 → couche M " 3 OA

. Pour n=4, l=0,1,2,3 → " N " 4 OA

- l caractérise l'orbitale atomique (chaque valeur de l caractérise une seule orbitale atomique)

B

n	1	2		3			4			
l	0 s	0 s	1 p	0 s	1 p	2 d	0 s	1 p	2	3 f
nbre OA	1 S	2 S	2 P	3 S	3 P	3 d	4 S	4 P	4 d	4 f

- Les niveaux d'énergie sauf couche K sont des niveaux dégénérés (ils ont plusieurs OA)

* nbre quantique magnétique, m, m_l

$m_l \in \mathbb{Z}$

Il s'agit d'un nombre relatif, ce nbre dépend de l

m_l ; $-l \leq m_l \leq l$

- Pour n=1, l=0, $m_l = 0$
- Pour n=2, l=0 → $m_l = 0$

l=1 → $m_l = 0, 1, -1$.

* Pour $n=3$, $l=0$, $m_l=0$

$l=1$, $m_l=-1,0,1$

$l=2$, $m_l=-2,-1,0,1,2$

L'orbitale nS présente une seule valeur de m_l donc cette orbitale est formé par une seule sous orbitale atomique.
L'orbitale nP présente 3 valeurs de m_l $(-1,0,1)$. donc cette orbitale est composé de 3 sous orbitales, De même pour nd. et nf. , nd. formée de 5 OA.
- m_l caractérise l'orientation de sous orbitales

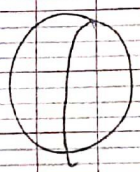
f- Description des fonctions propres: ψ

Représentation des OA

Les fts propres de l'éq de Schrödinger décrivent les orbitales atomiques
Les expressions mathématiques de ces fts donnent les formes géométriques des OA.

↓ Les orbitales atomiques nS

$$nS \longrightarrow \psi(n,0,0)$$

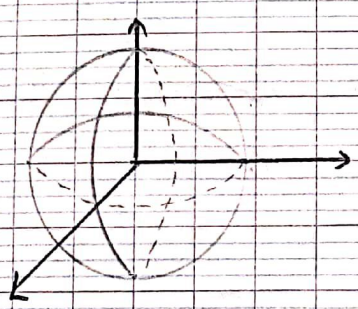


Les orbitales nS ont des fts propres $\psi(n,0,0)$.

Ex.

$$\psi_{1S} = \psi(1,0,0) = 2.\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

Toute les orbitales atomiques nS sont des sphères.



La représentation de l'orbitale np est la combinaison des 3 orbitales : npx, npy, npz dans le même repère

* L'orbitale atomique nd

nd → $\Psi(n,2,-2)$ → nd xy dans Avant

$\Psi(n,2,-1)$ → nd yz

$\Psi(n,2,0)$ → nd z^2

$\Psi(n,2,1)$ → nd xz

$\Psi(n,2,2)$ → nd x^2-y^2

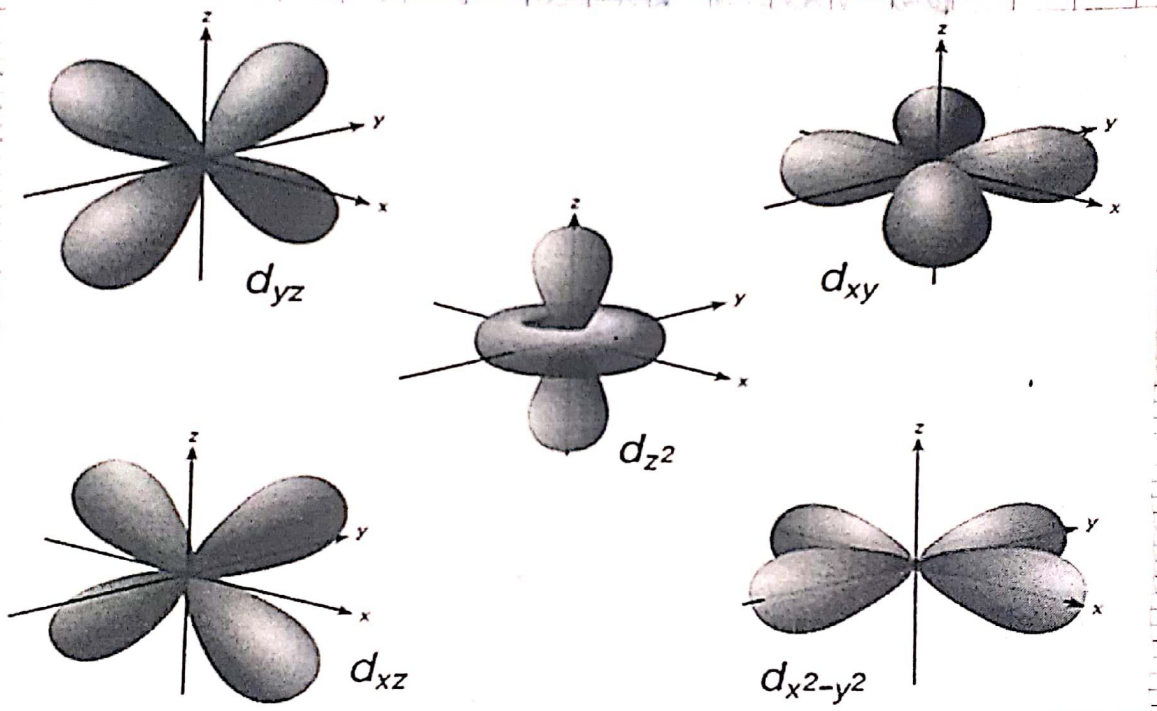


Figure : Les représentations de l'orbitales atomique d.

Rq Les OA sont représentés dans la suite de cours en case quantique

ns → 1 OA

np → 3 OA

nd → 5 OA

nf → 7 OA

Rq :

- Chaque couche électronique présente n^2 orbitale ... atomique
- Chaque orbitale atomique compte $(2 \times l) + 1$ sous orbitales.

II - Les atomes polyélectroniques :

- Pour les atomes polyélectroniques, la fonction Ψ dépend de Z électron ... $\Psi(e_1, e_2 \dots e_Z)$ (car l'atome possède Z é). Cette fct ne pas être une sol de l'eq de Schrödinger (car l'ép de Schrödinger donne les Sols que pour les atomes monoélectroniques)
- Pour avoir une sol de l'eq de Schrödinger, on doit faire une approximation : Décomposer Ψ en des fct monoélectroniques χ_i

$$\Psi(e_1, e_2 \dots e_Z) = \chi_1(e_1) \times \chi_2(e_2) \times \dots \chi_Z(e_Z)$$

- La résolution de l'ép de Schrödinger pour un atome polyélectronique après l'approximation conduit :
  - même orbitale atomique 1S, 2P, 3S ...
  - même géométrie (1S ..., sphérique
  - même nbre quantique (n, l, m_l) (ou L'nombre)
  - même architecture.
  - ⚠ une seule différence : les énergies des orbitales atomiques dans un même niveau sont ≠

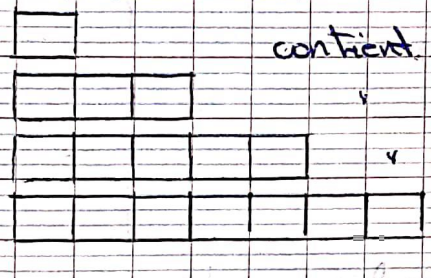
	atome mono			atome poly		
n=3	3S	3P	3d	3S	3P	3d
n=2	2S	2P		2S	2P	
n=1	1S			1S		

1- Configuration électronique d'un atome polyélectronique

On appelle configuration électronique ou structure électronique d'un atome ou d'un ion est la répartition de ses électrons sur les différentes orbitales atomiques. Cette répartition doit satisfaire à certaines règles dites règle de remplissage qui sont - Principe de Pauli
- Règle de Klechkowsky
- Règle de Hund

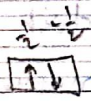
a- Principe de Pauli:

Une OA contient au max 2 e⁻



contient max 2 e⁻
" max 6 e⁻
" max 10 e⁻
" max 14 e⁻

Couche K (n=1) 1S → 2 e⁻
Couche L (n=2) 2S, 2P → 8 e⁻
Couche M (n=3) 3S, 3P, 3d → 18 e⁻



La position d'un e⁻ dans le nuage électronique est définie par (n, l, ml, S). Si deux e⁻ se trouvent dans la même OA. ce 2 e⁻ ont par obligation 2 quadriplets ≠ (car ils ont deux nbre de Spin ≠).

Rq

 : case vide.

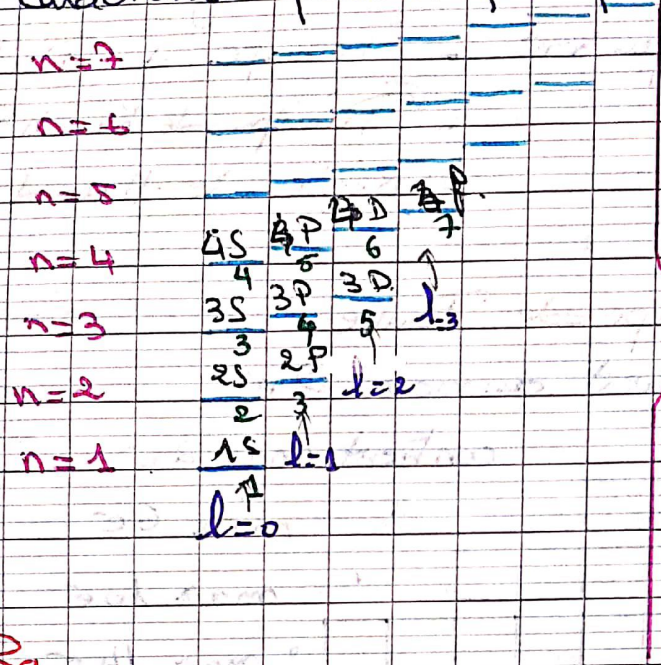
 ou : e⁻ célibataire

 : un doublet e⁻

b- Règle de Klichkowsky

Les OA sont remplies en suivant la valeur → de la somme $(n+l)$.

Si 2 orbitales ont la même somme, on remplie l'orbitale caractérisée par n plus petit



→ 1S, 2S, 2p, 3S, 3p, 4S, 3d, 4p, 5S.

Rq

L'ordre de remplissage obtenue pour les orbitales atomiques nous informe sur les énergies des OA.

($E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s}$ ...)

c- Règle de Hund:

Dans une couche comportant plusieurs OA., on doit remplir ces orbitales par des e⁻ célibataires au premier lieu. Par la suite on remplit par les doublets.

$2p^4$ ↑↓ | ↑ | ↑

App

Etablir les configurations électroniques des atomes suivants:

$_8O$: $1s^2 2s^2 2p^4$

$_{17}Cl$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

$_{11}Na$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

$_{20}Ca$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

$_{26}Fe$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$.

Préciser la couche de valence pour les atomes étudiés et la présentés en case quantique.

La couche de valence est définit comme étant la couche externe de la configuration électronique (la couche caractérisé par le nbre de n le plus élevé) et les orbitales en cours de remplissage (orbitale non saturée)

$_8O$: $1s^2 2s^2 2p^4$

CV

n(e) = 6



$_{26}Fe$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

CV = $4s^2 3d^6$

$_{30}Zn$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

CV

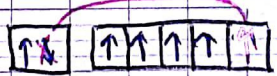
Rq

Les couches de valences sont 4 formes

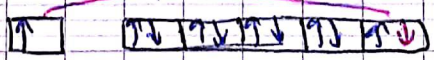
- ns
- $ns^2 np^x$ (x : 1 → 6)
- $ns^2 (n-1)d^x$ (x → 9)
- $ns^2 (n-2)f^x$ (x → 1 à 14)

2°) Anomalies :

$_{24}Cr$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$



$_{29}Cu$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$



3°) Structure d'un ion :

$_{11}Na^{+}$ $\begin{cases} 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^0 \\ 1s^2\,2s^2\,2p^6 \end{cases}$

$_{17}Cl^{-}$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$

$_{26}Fe^{3+}$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^0\,3d^5$

$_{8}O^{2-}$ $1s^2\,2s^2\,2p^6$

Chap II-
Le tableau périodique

I- Architecture du T.p:

- La classification des éléments chimiques dans le Tp est basé sur 2 principes:
  - Les éléments sont classés par ordre ↗ de leur numéro atomique Z
  - Les éléments sont rangés en colonne de façon que les éléments d'une même colonne présentent des propriétés chimiques analogues
- Donc ce tableau est établit en utilisant la configuration externe (couche de valence)

Le TP comporte 7 lignes et 18 lignes

1- Période:

Une période encore appelée ligne, regroupe les éléments chimiques dont la couche externe correspond au même nbre quantique principale n

- O $1s^2 2s^2 2p^4$ n=2
- C $1s^2 2s^2 2p^2$ n=2

} même ligne n=2

2- Colonne:

La colonne appelée encore groupe, famille regroupe les éléments chimiques qui ont la même configuration externe. Les colonnes sont numérotés de 1 à 18.

★ Colonne 1: alcalins

- La structure externe (couche de valence) est de la forme ns^1
- Il donne des cations monovalent (ex $_3Li: 1s^2 2s^1 \rightarrow Li^+: 1s^2$)
- Il donne des oxyde basique

Black heart

* colonne 2 : Alcalino-terreux
  - nS^2 : couche de valence
  ex : $_{12}Mg$ $_{20}Ca$
  - Il donne des cations bivalents
  Mg^{2+}, Ca^{2+}
  - Il donne des oxyde basique
* colonne 3 ⟶ 12 Métaux de transition
  - $nS^2 (n-1)d^x$
  ex Fe, Zn, Cu, Cr
  - cations polyvalent.

Fe → Fe^{2+}, Fe^{3+} ; Cu → Cu^{+}, Cu^{2+} ; Cr → Cr^{3+}, Cr^{6+}

* colonne 14 : famille du colonne
  - $nS^2 np^2$
* colonne 16 : famille de l'oxygène (Chalcogènes)
  - $nS^2 np^4$
  $_8O$, $_{16}S$
  - donnent anions bivalents
  O^{2-}, S^{2-}
* Colonne 17. halogènes
  - $nS^2 np^5$
  $_9F$, $_{17}Cl$, $_{35}Br$
  - donnent des anions monovalents.
  F^- Cl^- Br^-

* Colonne 18 : gaz rares
- $ns^2\ np^6$

Les gaz rares présentent une couche externe saturée on les trouve à l'état atomique (état isolée) sauf.

He $(2s^2)$

Rp

on peut diviser le TP en 4 bloc.

- Bloc s : colonne 1 et 2
- Bloc d : colonne 3 ⟶ 12 $ns^2(n-1)d^x$
- Bloc p : colonne 13 ⟶ 18.
- Bloc f : bloc externe de TP (ligne 6 et 7)

$_{20}Ca$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underbrace{4s^2}_{CV}$

période 4ème

$ns^1 \in 1^{ère}$ colonne.

$ns^2 \in 2^{ème}$ colonne

colonne : 2 colonne.

$_{17}Cl$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underbrace{3s^2\ 3p^5}$

période 3ème

colonne 17ème

Pour bloc p ⟶ numéro colonne $= n(e)_{CV} + 10$

$_{26}Fe$: $1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6\ \underbrace{4s^2 3d^6}_{CV}$

période 4ème

8ème colonne.

Pour bloc d : numéro colonne $= n(e)_{CV}$

$_{14}Si$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underbrace{3s^2 3p^2}$

période 3ème

colonne 14

$_{30}Zn$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{4s^2\ 3d^{10}}$

période 4ème

colonne 12

$_{24}Cr$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{4s^1\ 3d^5}$

période 4ème

colonne 6

II - Propriétés chimiques : définition et évolution

1°) Rayon atomique :

- Le rayon atomique est définie comme étant la distance entre le noyau et la couche externe.
- Pour le déterminer on mesure la distance entre deux atomes de même type liés par une liaison covalente simple. Le rayon est égale à la $\frac{1}{2}$ de cette distance.

Pour la molécule : H_2

H — H

liaison covalente simple

$d = r_H + r_H$

$d = 74$ pm.

$r_H = 37$ p.m $= 37 \cdot 10^{-12}$ m.

- Pour mesurer le rayon atomique de l'oxygène on mesure la distance H — O dans la molécule H_2O_2.
- Pour un atome de type B on mesure une distance A — B en connaissant r_A.

Ex H — Cl

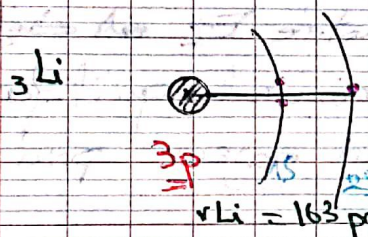
$r_{Cl} = d_{H-Cl} - r_H$

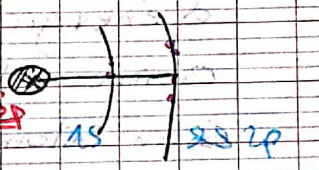
* Evolution du rayon atomique dans TP :

* Sur une période plus Z^* ↗ (Z ↗) plus rayon atomique ↘.

En effet : pour une couche (n^{bre} quantique n) l'attraction électrostatique entre le noyau (Z protons chargé (+)) et les e⁻ de couche de valence. → quand Z ↗ . Les e⁻ seront donc plus proche du noyau.

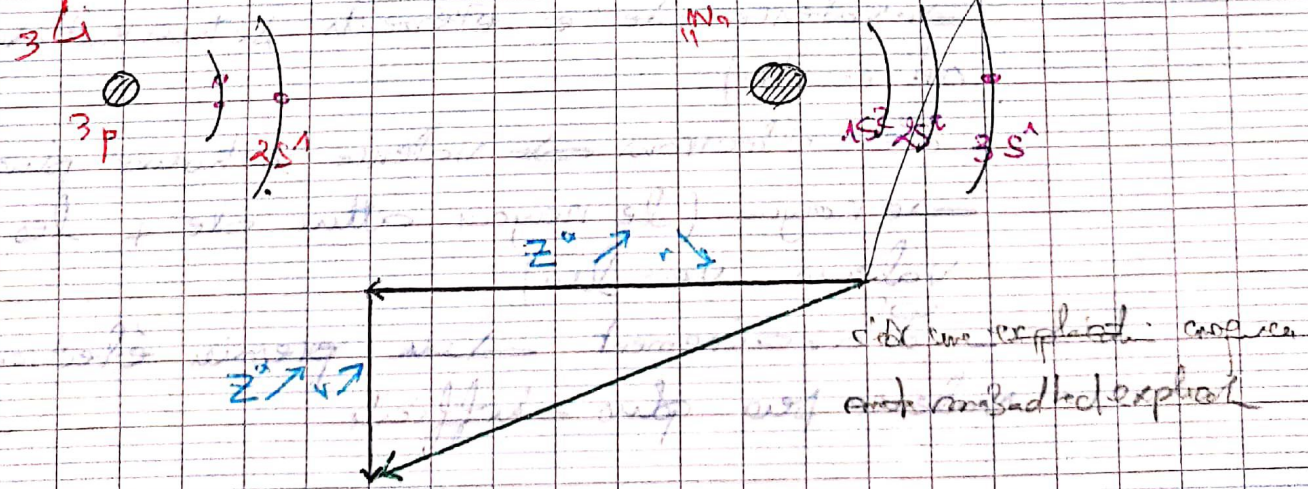
→ la taille de l'atome ↘





* Pour une colonne plus Z^* ↗ plus rayon atomique ↗ :

En effet, Z ↗ dans une colonne l'attraction électrostat devient plus faible (n ↗) (les couches de ♡ ↗)



2) Rayon ionique:

* $r_{A^+} < r_A$
* $r_{A^-} > r_A$
* Pour des ions isoélectronique ($_9F^-$, $_{10}Ne$, $_{11}Na^+$)

Le rayon ↘ quand Z ↗

$r(_9F^-) > r(_{10}Ne) > r(_{11}N^+)$

* Pour des ions de même charges (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+})

Le rayon ionique varie dans le même sens que le rayon atomique

3) Energie d'ionisation:

a) Déf:

L'énergie d'ionisation notée E_I est définit comme étant l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome isolée à l'état gazeux pour arracher un électron

$$A_{(g)} \xrightarrow{E_I} A^+_{(g)} + 1e^-$$

b) Evolution:

Pour une période (n donné) Z ↗ E_I ↗

- Z ↗ l'attraction électrostatique entre le noyau et la cv ↗ (pour une période donné les électrons de valence de ces éléments se trouvent dans la même couche)
- Les électrons de valence se trouve plus proche de noyau (le noyau attire de + les é de valence vers lui)
- L'arrachement d'un premier électron de valence sera plus difficile

- L'énergie d'ionisation nécessaire augmente.

Pour une colonne, Z ↗ n aussi ↗ EI ↘.

- Z ↗ ⇒ n ↗ les é de valence sont loin du noyau.
- L'attraction électrostatique est faible.
- L'ionisation nécessite moins d'énergie.

Rque

- Les gaz rares présentent les EI les plus élevés dans le TP. (structure électronique très stable)
- Les structures $nS^2\,np^3$ [↑↓] [↑] [↑] [↑] s'appelle semi saturée, il s'agit des structures électroniques très stables énergitiquement donc les EI de la colonne 15 est ⩾ à la colonne 16.
- De même pour la structure $nS^2(n-1)d^5$
- L'énergie pour toute les atomes $EI_1 < EI_2 < EI_3 < EI_n$

$$M(g) \longrightarrow M^+(g) + 1e^-$$

$$M^+(g) \longrightarrow M^{2+}(g) + 1e^-$$

$$M^{2+}(g) \longrightarrow M^{3+}(g) + 1e^-$$

- Les EI qui conduisent vers des structures électronique stable (saturé ou semi saturée) sont faibles
- Toujours les EI sont positives.

longueur de liaison

4) Électronégativité χ:

L'électronégativité χ est la tendance d'un atome A d'attirer vers lui 1 électron d'un atome B auquel il est lié

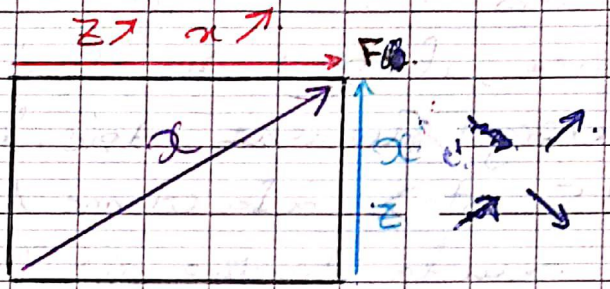
* Évolution:

Pour une période (n donné)

$Z \nearrow \quad \chi \nearrow$.

Pour une colonne:

$Z \nearrow, \quad \chi \searrow$



L'électronégativité est calculé à l'aide de 4 échelles échelle de Mulliken et Pauling sont les plus utilisés.

* l'échelle Pauling:

$$|\chi_A^P - \chi_B^P| = \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}}$$

5) Attachement électronique:

a) Déf.

L'attachement électronique notée AE ou E_{att} est définie comme étant l'énergie nécessaire pour que un atome à l'état fondamental et à l'état gazeux fixe un électron.

$$A_{(g)} + 1e^- \xrightarrow[E_{att}]{} A^-_{(g)}$$

Rque
- L'attachement électronique peut être (+) ou (-)
- L'attachement électronique ne dépend ni de Z ni de N il dépend des structures électroniques.

$$AE = E(A^-(g)) - E(A(g))$$

$AE > 0 \Rightarrow E(A^-(g)) > E(A(g))$.
$AE < 0 \Rightarrow E(A^-(g)) < E(A(g))$

Ex

$E(_{17}Cl^-)$ $<$ $E(Cl)$

$_{17}Cl^-$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$; Cl : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

- L'attachement électronique des gaz rares nulles.
- L'AE des halogènes sont les plus faibles.

AE molé
- affinité électronique:

$$A^-(g) \rightleftharpoons A(g) + 1e^-$$

$E_{ae} = -E_{att}$.

6°) Caractère oxydoreducteur:
oxydant: Entité chimique capte les é.
réducteur: cède des é
oxydation: $red \rightleftharpoons oxy + ne^-$
reduction: $oxy + ne^- \rightleftharpoons red$

Le caractère oxydoréducteur est lié à l'électronégativité

$\chi \nearrow$

élément très électronégatif
↳ caractère oxydant élevé

éléments très électropositif

↳ pouvoir réducteur important.

7°) Caractère métallique:

- Un métal : solide cristallin, est un bon conducteur électrique et thermique et caractérisé par la dureté
- Les métaux donne toujours des cations
- Ils donnent des oxydes basiques.

Pp

Presque 80 % des éléments chimiques dans les TP sont des métaux. (Bloc S + Bloc D. + la moitié du Bloc P)

Dans le TP le caractère métallique ↗ quand Z ↘ dans une période, dans une colonne Z ↗ n ↗ caractère métallique ↗.

Chap III -
Liaisons Chimiques

I - Introduction

Naturellement, seul les gaz rares se trouve à l'état isolé (atomique : couche valence $ns^2 np^6$).

18 | 13 14 15 16 17

Les autres éléments chimiques sont caractérisé par une couche de valence non saturée. - Afin d'atteindre la stabilité des gaz rares ces éléments ont la tendance à s'associer entre eux pour former des complexes polyatomiques stables. appelée molécule par la formation des liaisons chimiques.

Il y 4 types de liaisons chimiques:

* Une liaison covalente
* Une liaison ionique
* Une liaison hydrogène
* Une liaison Van Der Waels

Lors de l'établissement d'une liaison chimique les atomes passe à un état d'énergie plus stable.
La quantité d'énergie dégagée est dite énergie de liaison E_{A-B}. On distingue donc deux types de liaison:

- liaison forte : 50 Kj/mol

la liaison covalente et la liaison ionique sont des liaisons fortes

- liaison faible : 10 kj/mol.

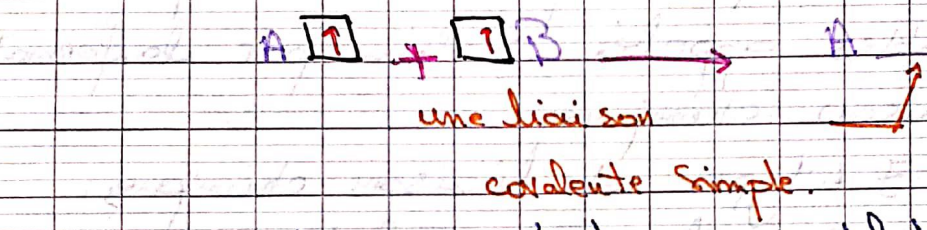
les liaison d'hydrogène et de Van de Waels sont des liaisons faibles

- Les liaisons sont classés aussi par
intermoléculaire (liaison entre les molécules)
intramoléculaire (liaison entre les atomes dans
une molécule).

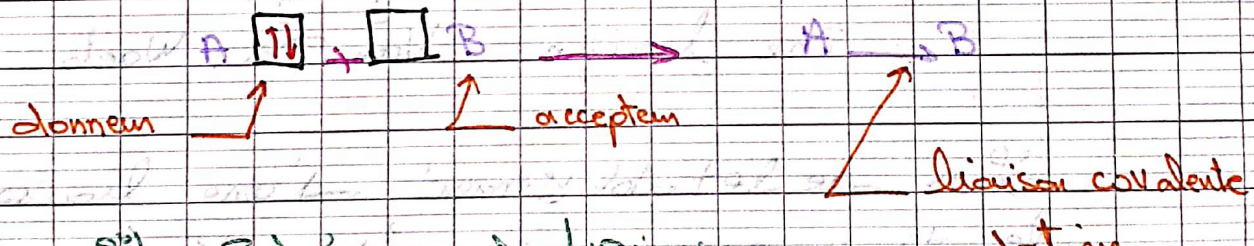
I- Liaison covalente:

1°) Def Une liaison dite covalente si elle résulte de la mise en commun deux é entre deux atomes. Ceci peut se faire de 2 manière:

- Chaque atome fournit 1è celibataire de sa couche de valence.



- Un atome présente un doublet de 1é et un 2ème possède une case vide.



2°) Schéma de Lewis:

a- Représentation de Lewis:

La représentation de Lewis consiste à symboliser les éléments chimiques d'une molécule entourée par ses é de valence:

- un doublet d'é
- un é celibataire.
- case vide.

b- Règle de l'Octet.

Chaque atome engagée dans une molécule doit être entourée par 8 é sous forme de 4 doublets sauf H.

c- Technique pour écrire une structure de Lewis

- Etablir la configuration électronique de chaque élément engagée dans la molécule. Préciser sa couche de valence et la la représenter dans case quatiques.
- Attribuer la charge (+) du complexe polyatomique à l'atome le plus électronégative, et la charge (+) est attribuée à l'atome le moin électronégative.
- Identifier l'atome centrale : c'est l'atome qui possède le nombre des é célibataire le plus élevé ou l'atome le moins électronégatif dans la molécule.
- A l'aide des flèches essayez de mettre en commun soit 2 é célibataires provenant d'un atome central et un atome voisin
- Représenter le schéma de Lewis en représentant les doublets liant et non liant par des tiret

Rq

+ Les éléments de la 2ème période doivent satisfaire obligatoirement à règle de l'octet.
* Eviter la liaison O – O
* Dans le cas d'une molécule de type acide, préciser (établir) en premier lieu une liaison O – H

3- Application.

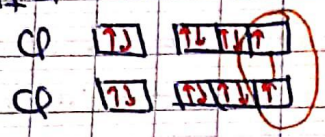
SO_4^{2-} mch molécule (Cpd poly)

SO_4^{2-}

3ème période doit être satisfaire à règle de l'octet

Cl_2

$_{17}Cl : 3s^2 3p^5$



H_2O

$_1H : 1s^1$

$_1H : 1s^1$

$_8O : 2s^2 2p^4$



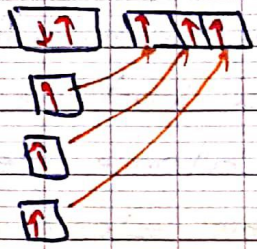
NH_3

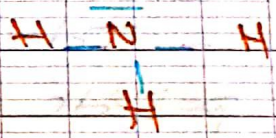
$N : 2s^2 2p^3$

$_1H : 1s^1$

$_1H : 1s^1$

$_1H : 1s^1$





NH_4^+

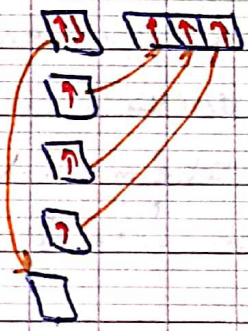
$N : 2s^2 2p^3$

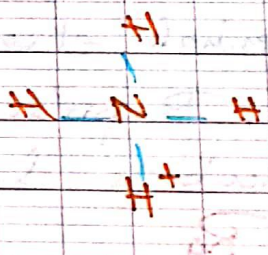
$_1H : 1s^1$

$_1H : 1s^1$

$_1H : 1s^1$

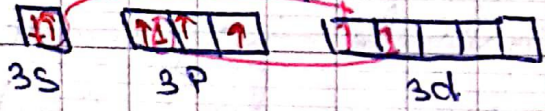
$_1H^+ : 1s^0$





SF_6

$_{16}S^{**} : 3s^2 3p^4$



$_9F : 2s^2 2p^5$



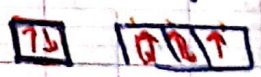


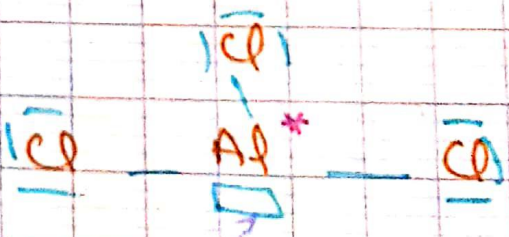
$AlCl_3$

$_{13}Al^* : 3s^2 3p^1$



$Cl : 3s^1 3p^5$





hipovalent

Rq.

- On doit parfois procéder à une excitation ou plusieurs excitation de l'atome central pour établir le schéma de Lewis des molécules

Ex, $AlCl_3$ ... et SF_6

- L'atome entourée au moins que 8 é il est appelé hypo valent. cas d'Al.

Le soufre dans la molécule SF_6 est appelé hypervalent. > 8

c) Liaison covalente délocalisée.

Dans le modèle de Lewis Certaine molécule ou ion. (complexe) peuvent avoir plusieurs représentations qui diffèrent les unes et les autres par localisation de certain doublet de l'électron. Ces représentations sont appelées: forme mésomères

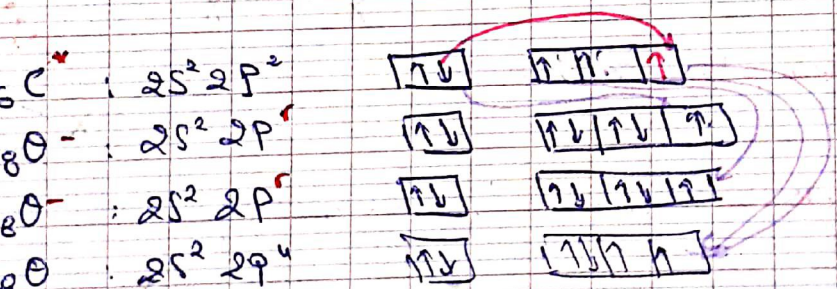
CO_3^{2-}

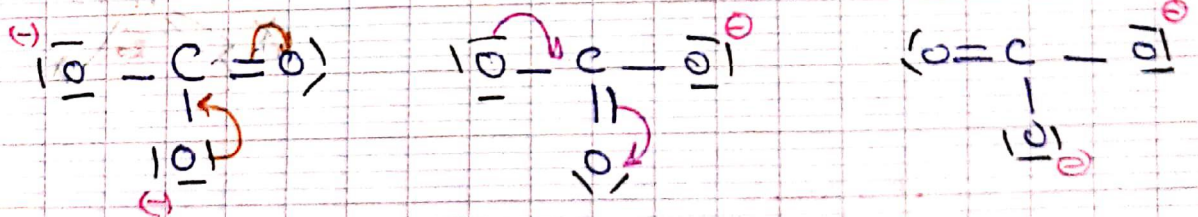
$_6C^*$: $2s^2 2p^2$

$_8O^-$: $2s^2 2p^5$

$_8O^-$: $2s^2 2p^5$

$_8O$: $2s^2 2p^4$





1 ⟶ 2 2 ⟶ 3.

6) Géométrie des molécules : méthode V S E P R

Toute molécule ou ion polyatomique peut représenté par la formule suivante.

$A X_n E_m$ type moléculaire ou arrangement

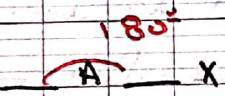
n : nombre de doublets liants.

m : nbre de doublets non liants

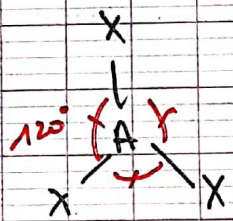
$n+m$: donne les figures de répulsion

$2 \leq n+m \leq 6$ ⟶ 5 figures de répulsion.

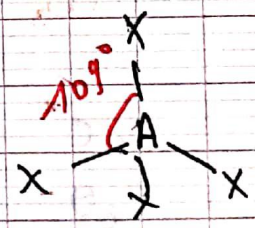
- $n+m=2$ linéaire



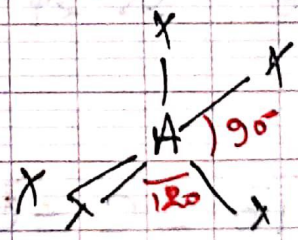
- $n+m=3$ triangulaire



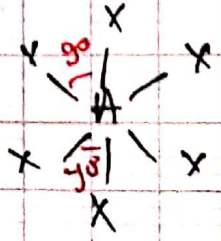
- $n+m=4$ tétraédrique



- $n+m=5$ bi pyramide à base triangle



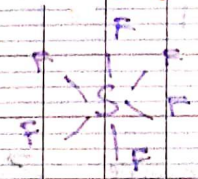
- $n+m=6$ bi pyramide (octaèdre)



Pour déterminer la géométrie d'une molécule on tient compte juste des doublets liants

Exple:

SF_6.

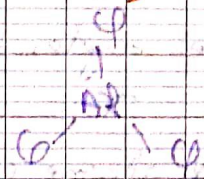


$AX_6 E_0$

FR: octaèdre.

G: octaèdre.

$AlCl_3$

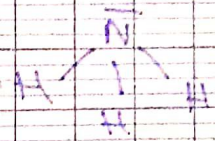


$AX_3 E_0$

FR: triangulaire

G: "

NH_3.



$AX_3 E_1$

FR: tétraèdre

G. pyramide trigonale.

NH_4^+

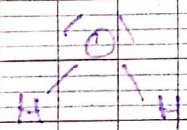


$AH_4 E_0$

FR: tétraèdre

G: tétraèdre

H_2O



$AX_2 E_2$.

FR: tétraèdre

G. en V.

Rque :

Les angles valentielles sont influencés par :

1er facteur : les doublets non liant

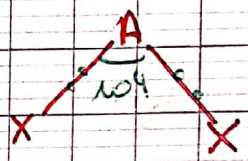
l'existence des doublets non liant. provoque la fermeture des angles valentiels

2ème facteur : χ

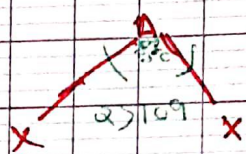
L' χ de l'atome central → l'angle →

(l'atome centrale attire vers lui les doublets de liaison donc d'angle →.)

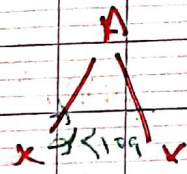
χ de l'atome voisin →. l'angle. ↘.



$\chi(A) \simeq \chi(X)$

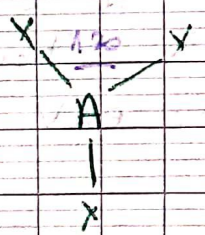


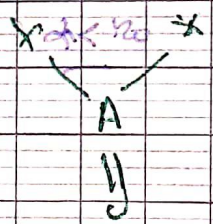
$\chi(A) > \chi(X)$



$\chi(A) < \chi(X)$

3ème facteur : l'existence d'une liaison double ou triple.

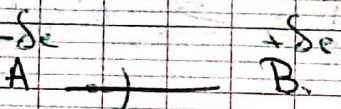




3°) Polarité d'une molécule

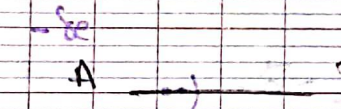
Si deux atomes A et B sont liées et possèdent χ.

$\chi \neq (\chi(A) > \chi(B))$



- Le doublet d'é de la liaison est attiré par l'atom le plus électronégatif A.
- Un déplacement de doublet d'é
- Apparition des charges partielles sur A et B. $-\delta e$ et $+\delta e$
- La liaison covalente entre A et B est une liaison covalente polarisée.
- Apparition d'un moment dipolaire permanent. symbolisé par $\vec{\mu}$

force ; puissance



$1D = 3,34 \cdot 10^{-30}$ C.m

$\vec{\mu}$

$\|\vec{\mu}\| = |\delta e| \cdot A\_B$

(C.m = D (Debye))

avec e = charge d'une é

δ = caractère ionique.

A_B : distance de la liaison A_B

* $\delta = 0$ liaison purement covalente
* $0 < \delta < 1$ liaison covalente à caractère ionique.
* $\delta = 1$ liaison purement ionique.

* on calcule δ :

$$\delta(\%) = \frac{\mu_{exp}}{e \cdot d_{A-B}} \times 100.$$

μ = 3,1 Debye

Rq

Le moment dipolaire d'une molécule

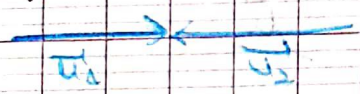
$\vec{\mu}$ (molécule) = $\sum$ $\vec{\mu}$ différents liaison

↳ Si $\vec{\mu}$ (molécule) = $\vec{0}$: molécule apolaire
Si $\vec{\mu}$ (molécule) $\neq \vec{0}$: " polaire

Ex

CO_2 $\quad \chi(O) > \chi(C)$

apolaire



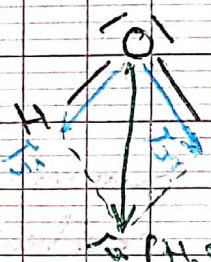
AX_2E_0

linéaire

$\vec{\mu}$ (CO_2) = $\vec{u}_1 + \vec{u}_2 = \vec{0}$.

H_2O $\quad \chi(O) > \chi(H)$

polaire



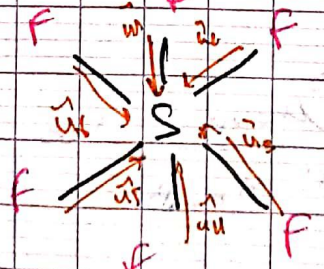
AX_2E_2

en V

$\vec{\mu}$ (H_2O) $\neq \vec{0}$

SF_6 $\quad \chi(F) > \chi(S)$

apolaire



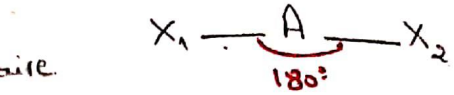
AX_6 octaèdre

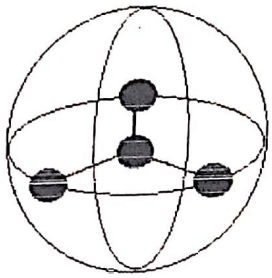
$\vec{\mu}$ (SF_6) = $\vec{0}$

Toute les molécules d'arrangement AX_nE_0 sont apolaire.

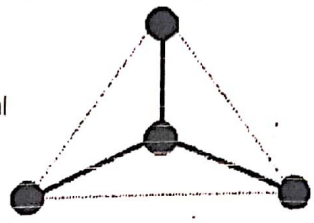
AX_nE

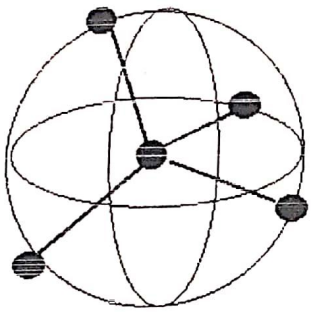
2 doublets
Figure de répulsion : linéaire
Angle 180°



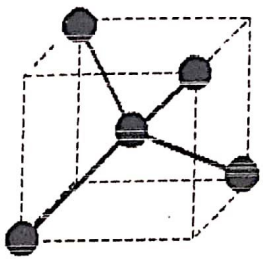


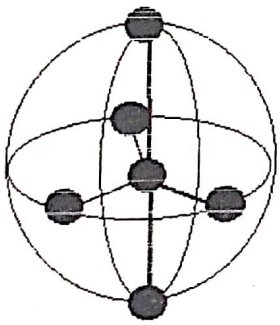
3 doublets
Figure de répulsion : Triangle équilatéral
3 angles de 120°
Figure plane
Tous les sommets sont équivalents



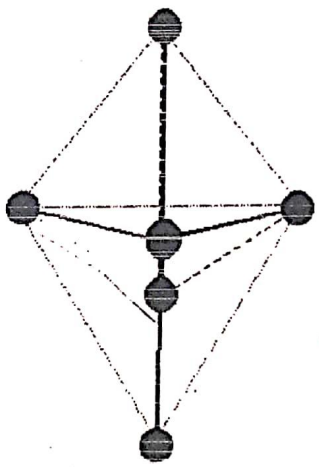


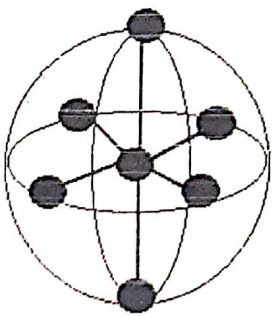
4 doublets
Figure de répulsion : Tétraèdre
Angles de 109° 27 '
Figure inscrite dans un cube
Tous les sommets sont équivalents



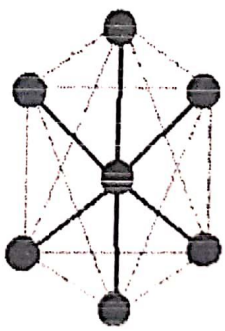


5 doublets
Figure de répulsion : bi-pyramide à base triangulaire
Angles de 120° et de 90°
Les sommets ne sont pas équivalents :
Sommets de type équatorial
Sommets de type axial





6 doublets
Figure de répulsion : Octaèdre
Angles de 90°
Tous les sommets sont équivalents



5 ℘ R

N° Géométrie

Méthode VSEPR



N° de liaisons (X)	N° de paires non liantes (E)	Arrangement	Géométrie de la molécule	Angle	Dénomination
2	0	AX_2		$\alpha = 180°$	Linéaire
3	0	AX_3		$\alpha = 120°$	Triangulaire
2	1	AX_2E		$\alpha < 120°$	Coudée ou Forme en V
4	0	AX_4		$\alpha = 109,5°$	Tétraédrique
3	1	AX_3E		$\alpha < 109,5°$	Pyramide trigonale
2	2	AX_2E_2		$\alpha < 109,5°$	Coudée ou Forme en V

5	0	AX_5		$\alpha = 120°$ $\beta = 90°$	Bipyramide trigonale
4	1	AX_4E_1		$\alpha < 120°$ $\beta < 90°$	Tétraèdre irrégulier
3	2	AX_3E_2		$\alpha < 90°$	Forme en T
2	3	AX_2E_3		$\alpha = 180°$	Linéaire
6	0	AX_6		$\alpha = 90°$ $\beta = 90°$	Octaèdre
5	1	AX_5E_1		$\alpha < 90°$ $\beta < 90°$	Pyramide carrée
4	2	AX_4E_2		$\alpha = 90°$	Plan carré