

2017-2018

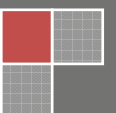
De la Classification Périodique à la Liaison Chimique

Classes préparatoires et 1er cycle universitaire

Dr. REGUIEG Fatiha

Ecole supérieure en génie électrique et énergétique

2017-2018



AVANT PROPOS

Ce cours est destiné à tous les étudiants des tronc communs sciences et techniques enseignées aux universités et aux classes préparatoires des écoles supérieures. Il est conforme au programme de chimie générale du premier cycle où nous avons cherché à éviter des introductions arbitraires des notions difficiles et les mettre à la portée des étudiants débutants dans l'enseignement supérieur.

Le présent travail est consacré à une partie très importante du programme qui représente un pré-requis pour la chimie générale de la matière. Cette dernière exige des connaissances sur les caractéristiques électroniques des atomes et la nature des liaisons établie entre eux.

La première partie de cet ouvrage est consacré à la description du tableau périodique et le classement des éléments chimiques suivant leurs structures électronique externes, ce qui permet à l'étudiant de discuter et comparer les propriétés physiques et chimiques des atomes en tenant compte de l'effet de leurs structures électroniques interne.

La deuxième partie traite des différents types de liaisons chimiques entre atomes ainsi que des structures moléculaires qui en découlent: les atomes décrits dans la première partie ne sont stable que s'ils sont isolés les uns des autres, s'ils ne le sont pas, ils s'unissent pour former des molécules. A travers cette partie, nous avons décrit les différentes approches qui expliquent la formation des liaisons et leur aspect énergétique qui se base sur la tendance de tout système à atteindre l'état d'énergie minium.

Cet ouvrage est augmenté en fin de chaque partie par des exercices et leurs solutions, présentés de telle manière que l'étudiant teste ce qu'il a appris et bien compris de ce contenu.

TABLE DES MATIÈRES

Avant propos	II
Tableau périodique	III

PREMIÈRE PARTIE

TABLEAU PÉRIODIQUE

1. Aperçu historique	01
2. Constitution du tableau périodique	01
3. Etablissement de la structure électronique des atoms	05
3.1. Règle de Klechovsky.....	05
3.2. Règle de PAULI.....	06
3.3. Règle de HUND	06
4. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des atoms.....	09
4.1. Rayon atomique	09
4.2. Energie d'ionisation	10
4.3. Affinité électronique	11
4.4. Pouvoir oxydant e réducteur	12
4.5. Électronégativité	12
- Échelle MULLIKEN	13
- Echelle de PAULING	13
- Echelle d'ALLRED et ROCHOW	13
5. Effet écran des électrons internes.....	14
5.1. Approche de SLATER	14
5.2. Calcul de la charge effective	14
5.3. Calcul de l'énergie d'ionisation selon SLATER.....	16
6. Exercices	17

DEUXIÈME PARTIE

LIAISON CHIMIQUE

1. Introduction	19
2. Stabilité et structure électronique externe	20
2.1. Liaison covalente	20
2.2. Liaison covalente de coordination (dative).....	23
2.3. Liaison ionique.....	24
2.4. Liaison métallique.....	25
2.5. Liaison intermoléculaire.....	27
2.6. Caractère ionique d'une liaison.....	27
2.7. Moment dipolaire d'une liaison	28
2.8. Géométrie des molécules	29
2.8.1. Molécules à deux doublets liants.....	29
2.8.2. Molécules à trois doublets liants	29
2.8.3. Molécules à quatre doublets liants.....	29
2.8.4. Molécules à cinq doublets liants.....	30
2.8.5. Molécules à six doublets liants.....	31
2.9. Angle de valence	33
3. Etablissement de liaison entre atomes.....	34
4.1. Combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA)	34
3.1.1. Recouvrement des orbitales atomiques.....	34
3.1.2. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires.....	37
3.1.3. Indice de liaison.....	39
3.1.4. Propriétés magnétiques des molécules.....	42
4. Les molécules polyatomiques et la théorie de l'hybridation.....	43
4.1. Introduction	43
4.2. Hybridation linéaire	43
4.3. Hybridation trigonale	45
4.4. Hybridation tétraédrique	47
4.5. Hybridation sp^3d , sp^3d^2 et autres.....	52
5. Exercices	53
6. Solutions des exercices.....	55

TABLEAU PERIODIQUE

1. Aperçu historique

Depuis longtemps, les chimistes ont cherché à ordonner leurs connaissances et à classer les éléments de manière logique. Plusieurs types de classification furent proposés par divers auteurs, sans grand succès. En 1869, à 35ans, le chimiste russe Dimitri Mendeleïev établit une classification périodique des éléments. Complétées par la suite, elle se révèle de nos jours un instrument de travail remarquable. L'idée de base est due à une observation expérimentale : en rangeant les éléments par ordre de masses croissantes, Mendeleïev constata une périodicité dans les propriétés.

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.				
ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.				
		Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
		V = 51	Nb = 94	Ta = 182.
		Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
		Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,1.
		Fe = 56	Rn = 104,4	Ir = 198.
		Ni = 59	Pi = 106,6	O = 199.
H = 1		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112
	B = 11	Al = 27,1	? = 68	Ur = 116
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137
		? = 45	Ce = 92	Pb = 207.
		?Er = 56	La = 94	
		?Yt = 60	Di = 95	
		?In = 75,6	Th = 118?	

Д. Менделѣевъ

Tableau périodique de Mendeleïev, publié en 1870

2. Constitution du tableau périodique

La classification des éléments établie par Mendeleïev trouve de nos jours des assises particulièrement solides dans la structure des atomes. La classification périodique actuelle est obtenue en plaçant les éléments par ordre de numéro atomique croissant dans un tableau à sept (7) lignes et dix-huit (18) colonnes.

Chaque ligne du tableau, encore appelée période, correspond au remplissage des orbitales atomiques ns, (n-1)d, np d'un niveau électronique n.

- **La première ligne** correspond au remplissage du premier niveau électronique (1s); elle ne renferme que deux éléments : l'hydrogène (Z=1) et l'hélium (Z=2).
- **La deuxième ligne** correspond au remplissage du deuxième niveau électronique (2s2p); on y trouve huit éléments dont le numéro atomique varie de Z=3 (lithium) à Z=10 (néon).
- **La troisième ligne** correspond au remplissage partiel du troisième niveau (3s3p). elle ne comporte que huit éléments, de Z= 11 (sodium) à Z= 18 (argon).
- **De la quatrième ligne à la septième ligne** correspondent au remplissage du quatrième, cinquième, sixième et septième niveau pour des éléments ayant plus de 18 électrons (Z>18). Ces éléments font intervenir dans leurs structures électroniques externes la sous-couche ou l'orbitale atomique **d** ou **f**.

The image shows a skeletal periodic table of elements, titled "Periodic Table of the Elements". It consists of a grid of empty boxes representing the positions of elements. The grid is organized into rows and columns, with a distinct gap for the lanthanide and actinide series at the bottom. The title is centered at the top of the grid.

Squelette du tableau périodique

Les colonnes de la classification périodique sont appelées groupes. Dans une même colonne, tous les atomes possèdent la même configuration électronique externe avec le même nombre d'électrons. L'expérience montre que les atomes d'une même colonne possèdent des propriétés voisines. Ils constituent en général des familles homogènes :

- **Première colonne:** Famille des métaux alcalins. Ces derniers perdent facilement un électron au cours des réactions chimiques et donnent ainsi des ions positifs monovalents. Exemples : Na^+ , K^+ , Li^+ .
- **Deuxième colonne:** famille des métaux alcalino-terreux. Ces éléments perdent facilement deux électrons et donnent ainsi des ions bivalents. Exemples : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} .
- **De la troisième colonne à la douzième colonne :** famille des métaux de transition. Ces métaux ont la propriété d'exister sous plusieurs degrés d'oxydation et se complexent facilement.
- **Dix-Septième colonne :** famille des halogènes. Ces derniers gagnent facilement un électron et donnent alors des ions négatifs ayant la même structure stable que les atomes des gaz inertes voisins. Exemples F^- , Cl^- , Br^- .
- **Dix-Huitième colonne :** famille des gaz rares et inertes. Ces derniers sont caractérisés par la saturation de tous les niveaux électroniques. Une telle structure est particulièrement stable et chimiquement inertes.
- **Les autres colonnes** de la classification constituent également des familles, mais elles ne possèdent pas de nom particulier et sont désignées en utilisant le nom du premier élément. Exemple : famille du bore, famille du carbone, famille de l'azote et famille de l'oxygène.

Les groupes se subdivisent en deux sous-groupes : **A** et **B**.

- Un élément appartient à un sous-groupe **A** si les électrons de la couche externe occupent uniquement des orbitales atomique **s** et /ou **p**.
- Un élément appartient à un sous-groupe **B** si les électrons de la couche externe occupent des orbitales atomique **s**, **p** et **d**.

N° colonne	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Groupe et sous-groupe	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA

Le chiffre romain qui précède le nom du groupe **A** ou **B** indique le nombre d'électrons de la couche externe appelée couche de valence de l'élément. Trois types de couche de valence peuvent être trouvés dans une structure électronique d'un élément chimique :

- Couche de valence de type ns^x , $x = 1 ; 2$.
- Couche de valence de type $ns^x np^y$, $x = 2, y = 1 \text{ à } 6$.
- Couche de valence de type $ns^x (n-1)d^z$, $x = 2, z = 1 \text{ à } 10$.
- Couche de valence de type $ns^x (n-2)f^t$, $x = 2, t = 1 \text{ à } 14$.

Cette répartition mène à découper le tableau périodique par blocs : s, p, d et f.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca																Br	Kr
																	I	Xe
																	At	Rn
1 2		1 2 3 4 5 6 7 8 9 10										1 2 3 4 5 6						
bloc s		bloc d										bloc p						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14					
La																		
Ac		U																
un bloc interne : bloc f																		

Le bloc **f** regroupe 28 éléments de la période six et sept (6 et 7) contenant la sous couche f dans leurs structures de valence. Les 14 éléments de la période 6 sont la famille des **Lanthanides**, les 14 éléments de la période 7 sont la famille des **actinides**. Les deux familles sont appelées terres rares. Pour des raisons d'encombrement avec leurs 28 éléments, ils sont mis de coté dans le tableau périodique.

- Le bloc s contient les éléments du groupe IA et IIA
- Le bloc p contient les éléments du groupe IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA et VIIIA.
- Le bloc d contient les éléments du groupe IB, IIB, IIIB IVB, VB, VIB, VIIIB et VIIIIB.

	IA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
1	1s ¹																	1s ²
2	2s ¹	2s ²											2s ² 2p ¹	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁶
3	3s ¹	3s ²	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB	3s ² 3p ¹	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵	3s ² 3p ⁶
4	4s ¹	4s ²	4s ² 3d ¹	4s ² 3d ²	4s ² 3d ³	4s ² 3d ⁴	4s ² 3d ⁵	4s ² 3d ⁶	4s ² 3d ⁷	4s ² 3d ⁸	4s ² 3d ⁹	4s ² 3d ¹⁰	4s ² 4p ¹	4s ² 4p ²	4s ² 4p ³	4s ² 4p ⁴	4s ² 4p ⁵	4s ² 4p ⁶
5	5s ¹	5s ²	5s ² 4d ¹	5s ² 4d ²	5s ² 4d ³	5s ² 4d ⁴	5s ² 4d ⁵	5s ² 4d ⁶	5s ² 4d ⁷	5s ² 4d ⁸	5s ² 4d ⁹	5s ² 4d ¹⁰	5s ² 5p ¹	5s ² 5p ²	5s ² 5p ³	5s ² 5p ⁴	5s ² 5p ⁵	5s ² 5p ⁶
6	6s ¹	6s ²	6s ² 5d ¹	6s ² 5d ²	6s ² 5d ³	6s ² 5d ⁴	6s ² 5d ⁵	6s ² 5d ⁶	6s ² 5d ⁷	6s ² 5d ⁸	6s ² 5d ⁹	6s ² 5d ¹⁰	6s ² 6p ¹	6s ² 6p ²	6s ² 6p ³	6s ² 6p ⁴	6s ² 6p ⁵	6s ² 6p ⁶
7	7s ¹	7s ²	7s ² 6d ¹	7s ² 6d ²	7s ² 6d ³	7s ² 6d ⁴	7s ² 6d ⁵	7s ² 6d ⁶	7s ² 6d ⁷	7s ² 6d ⁸	7s ² 6d ⁹	7s ² 6d ¹⁰	7s ² 7p ¹	7s ² 7p ²	7s ² 7p ³	7s ² 7p ⁴	7s ² 7p ⁵	7s ² 7p ⁶
6			6s ² 4f ¹	6s ² 4f ²	6s ² 4f ³	6s ² 4f ⁴	6s ² 4f ⁵	6s ² 4f ⁶	6s ² 4f ⁷	6s ² 4f ⁸	6s ² 4f ⁹	6s ² 4f ¹⁰	6s ² 4f ¹¹	6s ² 4f ¹²	6s ² 4f ¹³	6s ² 4f ¹⁴		
7			7s ² 5f ¹	7s ² 5f ²	7s ² 5f ³	7s ² 5f ⁴	7s ² 5f ⁵	7s ² 5f ⁶	7s ² 5f ⁷	7s ² 5f ⁸	7s ² 5f ⁹	7s ² 5f ¹⁰	7s ² 5f ¹¹	7s ² 5f ¹²	7s ² 5f ¹³	7s ² 5f ¹⁴		

Tableau périodique avec les structures de valences des éléments

Chaque élément chimique existant sur la terre peut être attribué à une case dans le tableau périodique, c'est-à-dire lui faire appartenir une période et un groupe. Pour ce faire il faut retrouver sa structure électronique de valence. Comment :

Les éléments chimiques se distinguent par leur numéro atomique qui est donné par la charge Z de leur noyau. Puisqu'ils sont neutres, ils se distinguent de la même manière par leur nombre d'électrons. Par conséquent, les éléments de numéro atomique Z possèdent Z électrons. Ces Z électrons d'un élément se répartissent dans les différentes orbitales $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, \dots$, à l'état fondamental selon certaines règles. La structure de valence est définie en établissant la structure électronique complète de l'élément chimique.

3. Etablissement de la structure électronique des atomes :

3.1. Règle de KCLECHOWSKI: A l'état fondamental, les atomes se trouvent à leur niveau d'énergie le plus bas, par conséquent leurs électrons occupent les orbitales correspondant aux niveaux ou sous-niveaux d'énergie les plus bas. Selon **Klechowski**, les orbitales occupants différents niveaux d'énergie peuvent être classées par ordre croissant de leur énergie selon le schéma présenté ci-dessous. L'énergie d'un niveau ou d'un sous-niveau électronique pour les atomes poly-électroniques dépend des nombres quantiques principal et secondaire n et l , elle croit avec la valeur de $(n+l)$ en premier lieu, et avec la valeur de n à $(n+l)$ constant.

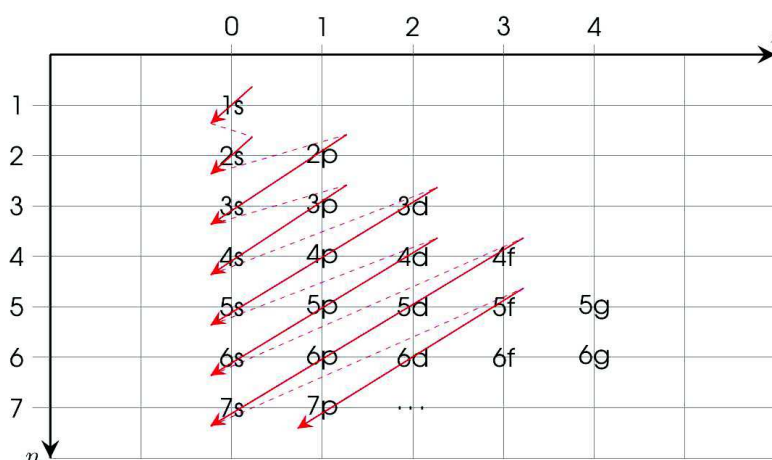


Diagramme de Klechowski

Valeurs de n et de $(n+l)$ des différentes orbitales

Orbitale	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s
n	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	5	5	6
$(n+l)$	1	2	3	3	4	5	4	5	6	7	5	6	7	8	10	6

La comparaison de la valeur de $(n+l)$ et de n donne le classement suivant :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f

Ce classement d'orbitales atomiques assure à l'atome une stabilité dans son état fondamental. Pour le même critère, le remplissage des orbitales atomiques suit les deux règles suivantes :

3.2. Règle de PAULI : deux électrons d'un même atome ne peuvent présenter le même état quantique (n, l, m, s), c'est-à-dire avoir les mêmes quatre nombres quantiques. Par conséquent, une orbitale atomique présentée par une case quantique ne peut contenir que deux électrons au maximum de spin différents.



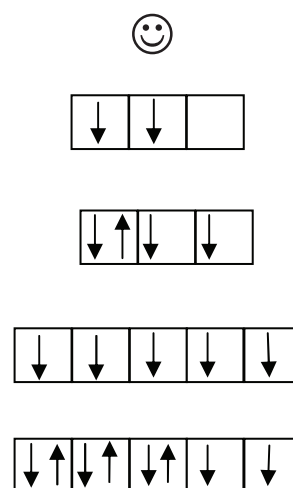
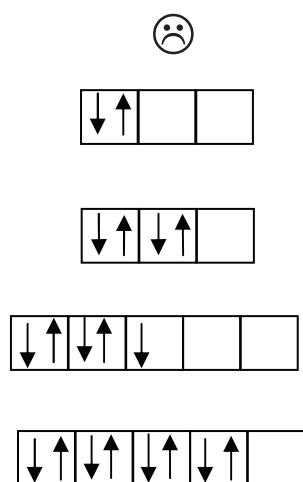
Les deux électrons occupent la même orbitale. Ils ont les mêmes quatre nombres quantiques ($n, l, m, s = +\frac{1}{2}$).



Les deux électrons occupent la même orbitale. Ils ont les mêmes trois nombres quantiques (n, l, m) et diffèrent dans le nombre de spin ($s = \pm\frac{1}{2}$).

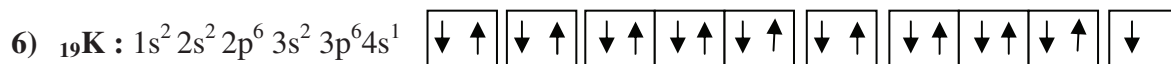
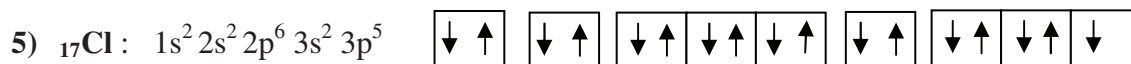
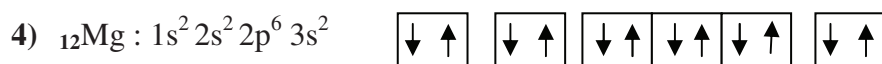
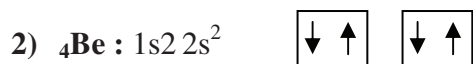
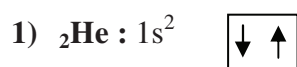
De ce fait, les sous-couches (s, p, d, f,...) ne peuvent contenir au maximum que (2, 6, 10, 14,.....électrons) respectivement.

3.3. Règle de HUND: dans l'atome à l'état fondamental et pour une sous couche donnée, les orbitales présentent une stabilité optimale lorsque le nombre de spin des électrons est maximal. la configuration électronique de plus basse énergie est obtenue en plaçant un maximum d'électrons de même spin (s) dans des orbitales différentes avant d'apparier des électrons de spins opposés. L'appariement des électrons diminue le nombre de spin.



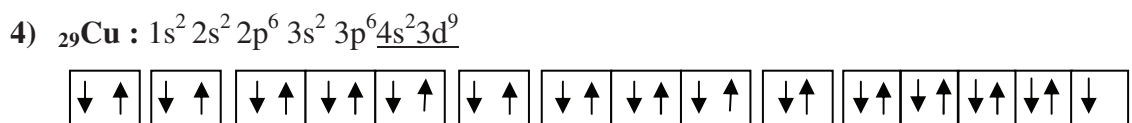
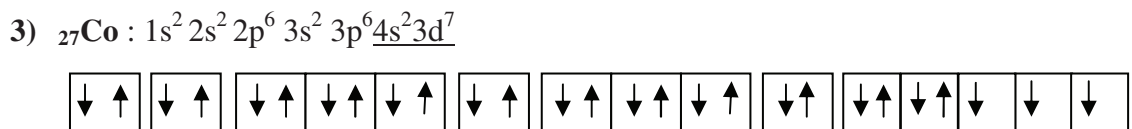
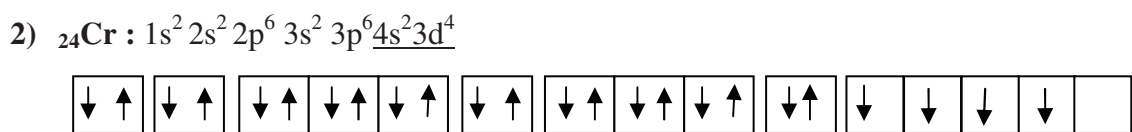
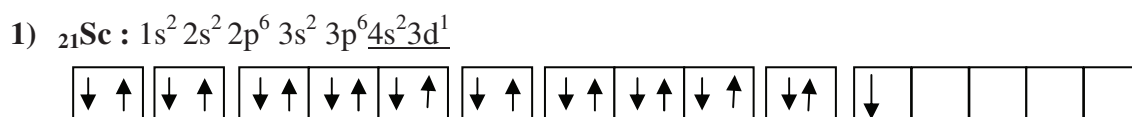
Ces configurations électroniques, qui n'obéissent pas à la règle de HUND, peuvent être possibles, mais présentent des états excités.

Exemples : suivant les règles de remplissage citées, on donne les configurations électroniques de quelques atomes en symboles d'orbitales et en cases quantiques correspondantes :



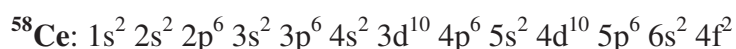
A chaque fois qu'une sous couche soit totalement remplie, la sous couche suivante sera remplie dans l'ordre des niveaux d'énergie croissant. Les atomes de (${}^2\text{He}$, ${}^4\text{Be}$, ${}^{12}\text{Mg}$) présentent une configuration électronique telle que leurs couches correspondant à $n = 1, 2, 3$, respectivement sont totalement remplies : on dit que ces couches sont saturées.

Les configurations électroniques des atomes ayant un nombre atomique Z supérieur à 20 commencent à faire intervenir les sous couches **d** et **f**, tels que les atomes suivants :



Le semi-remplissage et le remplissage total de la sous couche d font l'exception dans les métaux de transition. Généralement, l'exception se trouve lorsque les configurations électroniques de la couche de valence sont de type: $(n-1)d^4 ns^2$ et $(n-1)d^9 ns^2$. Une sous couche d semi-remplie conduit à une configuration de spin maximal, ce qui lui confère une certaine stabilité en vertu de la règle de Hund, par conséquent la structure électronique de la couche de valence se réécrit de la façon suivante : $(n-1)d^5 ns^1$. Une sous couche d totalement remplie présente aussi une stabilité maximale et la configuration électronique de la couche de valence devient $(n-1)d^{10} ns^1$. Le chrome (${}_{24}\text{Cr}$) et le cuivre (${}_{29}\text{Cu}$) décrivent bien ces deux exceptions.

Les éléments du bloc f présentent une structure électronique avec la sous couche $(n-2)f^{1 \rightarrow 14}$, tels que les actinides et les lanthanides de nombre atomique Z entre 57 et 71:



La couche de valence de ${}^{58}\text{Ce}$ en cases quantiques:

↓↑	↓	↓					
----	---	---	--	--	--	--	--

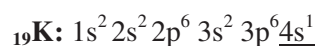
Le remplissage de la sous couche f se poursuit jusqu'à l'élément de Z = 71. Lorsque la sous couche f est saturée, la sous couche 5d achève son remplissage jusqu'à l'élément de Z = 80. Enfin, les sous couches 6p et 7s commencent à se remplir à leur tour jusqu'au dernier élément.

Il reste maintenant à retrouver l'emplacement des éléments chimiques à partir de leur groupe et leur période. Pour ce faire, nous suivons les étapes suivantes :

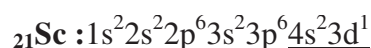
- Donner la structure électronique de l'élément.
- Identifier le niveau électronique (n) le plus élevé. Ce dernier représente sa période.
- Identifier le type de la couche de valence. Déduire le sous groupe de cet élément (A ou B).
- Identifier le nombre d'électrons sur la couche de valence. Déduire le groupe de cet élément (I ou II ou III).

Exemples :

${}_{7}\text{N}: 1s^2 \underline{2s^2 2p^3}$	n le plus élevé : 2	période 2
	Couche de valence : 2s 2p	type ns np: sous groupe A
	Nbre d'électrons sur la couche de valence : 5	Groupe V
${}_{7}\text{N}$ appartient à la période 2 et le groupe VA		



n le plus élevé : 4	période 4
Couche de valence : 4s	type ns: sous groupe A
Nbre d'électrons sur la couche de valence : 1	Groupe I
${}_{19}\text{K}$ appartient à la période 4 et le groupe IA	



n le plus élevé : 4	période 4
Couche de valence : 4s3d	type ns (n-1)d: sous groupe B
Nbre d'électrons sur la couche de valence : 3	Groupe III
${}_{21}\text{Sc}$ appartient à la période 4 et le groupe III B	

Exceptions:

Les éléments de structure de valence de type: $ns^2(n-1)d^9$ et $ns^2(n-1)d^{10}$ appartiennent à la période (n) et aux groupes IB et IIB respectivement.

La couche de valence des terres rares (lanthanides et actinides) de type $ns^2(n-2)f^y$ s'écrivent plutôt; pour des raisons de stabilité; sous la forme $ns^2(n-1)d^1 (n-2)f^{(y-1)}$. Ils appartiennent à la période (n) et au groupe IIIB.

4. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques

Les propriétés des atomes correspondent pratiquement dans tous les cas à leur tendance à fixer ou à perdre des électrons en présence ou en l'absence d'autres atomes. Cette tendance dépend des électrons de leur couche de valence et leur position par rapport au noyau représentée par leur rayon atomique. Dans le tableau périodique, ces propriétés varient d'un atome à un autre d'une manière périodique : elles décroissent puis augmentent, décroissent puis augmentent (ou l'inverse) et ainsi de suite.

4.1. Rayon atomique (r): c'est la distance autour du noyau pour laquelle la densité de présence de l'électron est maximale. Cette distance est appelée « *rayon de l'orbitale atomique de valence* ». Elle est déterminée généralement comme étant la moitié de la distance entre deux atomes formant une liaison. La variation du rayon atomique dépend de deux paramètres: la charge du noyau et la distance noyau-électron externe. Nous donnons quelques rayons atomiques déterminés sur plusieurs molécules contenant le même atome :

Atome	Li	Be	B	C	N	O	F
Rayon (A°)	1,23	0,89	0,8	0,77	0,70	0,66	0,64

Atome	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Rayon (A°)	1,57	1,36	1,25	1,17	1,10	1,04	0,99

Dans le tableau périodique, la variation du rayon atomique peut être étudiée suivant une même colonne ou une même période :

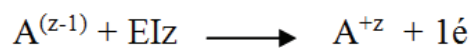
- Dans une même colonne, lorsque la charge du noyau Z augmente le nombre de couches augmente ainsi que la distance noyau-électron externe, par conséquent le rayon atomique augmente par effet de distance.
- Dans une même période, lorsque la charge du noyau Z augmente, le nombre de couches est le même, mais la force d'attraction du noyau-électron externe augmente avec Z, par conséquent le rayon atomique diminue par effet de charge.

Pour un même atome, le rayon de l'anion est plus gros que celui de l'atome neutre, ainsi que le rayon du cation est plus petit que celui de l'atome neutre. Le rayon diminue avec la diminution de nombre d'électrons : $R(X^+) < R(X) < R(X^-)$.

Par exemple, nous donnons les rayons du lithium et ses ions:

	Li	Li ⁺	Li ⁺⁺
R (A°)	1,23	0,68	0,13

4.2. Energie d'ionisation (EI): c'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'atome gazeux dans son état fondamental. L'atome possède autant d'énergies d'ionisation que d'électrons autour du noyau (EI1, EI2, EI3...). Sa première énergie d'ionisation EI1 correspond à l'arrachement du dernier électron externe. Sa dernière énergie d'ionisation EIz correspond à l'arrachement du premier électron de cœur.



D'une manière générale, l'énergie d'ionisation est liée directement au rayon de l'atome. Elle est d'autant plus grande que l'électron à arracher est plus proche et attiré par le noyau.

Pour un atome donné, les énergies d'ionisation successives augmentent puisque le rayon de l'atome diminue. Nous avons par exemple :

Eléments	Z	Energie d'ionisation (eV)			
		EI1	EI2	EI3	EI4
Li	3	5,37	75,3	121,8	--
Be	4	9,50	18,1	155	217
B	5	8,30	24,2	37,8	258

Pour ce groupe d'éléments, l'énergie de première et de deuxième ionisation sont faibles, aussi la troisième pour le bore. Il ya une augmentation importante lorsqu'on passe à la troisième ou à la quatrième ionisation, du fait que l'électron à extraire appartient à une couche plus interne.

Dans le tableau périodique, l'évolution de l'énergie d'ionisation peut être discutée suivant une même colonne ou une même période :

- Au cours d'une même période, l'énergie d'ionisation EI augmente lorsque la charge du noyau Z augmente à cause de la diminution du rayon atomique par effet de charge.
- Au cours d'une colonne, l'énergie d'ionisation EI diminue lorsque la charge du noyau Z augmente à cause de l'augmentation du rayon atomique par effet de distance.

En plus l'effet de distance et l'effet de charge, qui peuvent influencer les forces d'attraction entre l'électron de valence et le noyau, il y a l'effet de répulsion et de perturbation des électrons adjacents sur la même couche de valence ou les électrons de cœur. Ce dernier peut rendre facile l'extraction de l'électron de valence d'où une diminution de l'énergie d'ionisation.

4.3. Affinité électronique (AE) : c'est l'énergie mise en jeu pendant la fixation d'un électron à l'atome gazeux, selon la réaction suivante :



Elle est égale, en valeur absolue, à l'énergie d'ionisation de l'ion négatif du même atome gazeux :



L'affinité électronique est d'autant plus grande que la fixation de l'électron est plus facile. Les halogènes (F, Cl, Br....) sont les éléments qui ont les affinités électroniques les plus élevées du fait de leur tendance facile à donner des ions. Cependant, les gaz rares peuvent avoir des affinités électroniques très faibles.

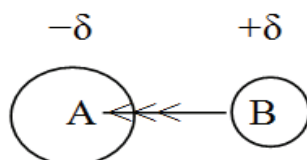
Affinité électronique de quelques atomes

	Li	Be	B	C	N	O	F
AE (KJ/mol)	59	-20	30	120	5	142	338

Dans le tableau périodique, au cours d'une même période, l'affinité électronique augmente avec la charge du noyau de l'atome. Ainsi pour la même raison, elle diminue au cours d'une même colonne.

4.4. Pouvoir oxydant et réducteur: Un oxydant est d'autant plus fort qu'il fixe plus facilement les électrons, tandis qu'un réducteur est d'autant plus fort qu'il libère plus facilement les électrons. Donc ces deux propriétés sont liées directement aux énergies d'ionisation et aux affinités électroniques. Dans le tableau périodique, au cours d'une même période, le pouvoir oxydant augmente et le pouvoir réducteur diminue avec la charge du noyau de l'atome. Au cours d'une même colonne le pouvoir réducteur augmente et le pouvoir oxydant diminue avec la charge du noyau de l'atome.

4.5. L'électronégativité (EN): c'est une grandeur qui mesure l'aptitude d'un atome à attirer vers lui les électrons au sein d'une liaison de covalence. Dans une molécule de type AB, si A est plus électronégatif que B, le doublet de liaison sera tiré vers A qui portera un volume électronique plus grand de charge partielle ($-\delta$) :



La variation de l'électronégativité dans le tableau périodique suit le même raisonnement que celui de la variation de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique. Au cours d'une même période, elle augmente avec la charge du noyau et au cours d'une même colonne elle diminue avec la charge du noyau par effet de distance.

Le fluor est l'élément le plus électronégatif, tandis que le francium est l'élément le moins électronégatif. Nous pouvons dire qu'elle augmente aussi d'une manière oblique dans le tableau périodique, allant du francium au fluor.

Calcul de EN:

l'électronégativité d'un atome peut être estimée suivant plusieurs échelles. Nous citons les trois les plus utilisées : échelle de MILLIKEN, échelle de PAULING et échelle d'ALLRED et ROCHOW.

- Echelle de MULLIKEN: l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique sont deux notions qui peuvent être rassemblées dans le concept d'électronégativité. Sur ce principe, MULLIKEN l'exprime en fonction de ces deux grandeurs : AE et EI :

$$\chi = 0,317 \times \frac{AE + EI}{2}$$

- Echelle de PAULING : cette échelle donne la différence d'électronégativité entre deux atomes (A et B) formant une liaison. Elle s'exprime en fonction des énergies de liaison des molécules de ces atomes (E_{AA} , E_{BB} et E_{AB}) :

$$\Delta\chi = 0,102\sqrt{E_{AB} - (E_{AA} \times E_{BB})^{1/2}}$$

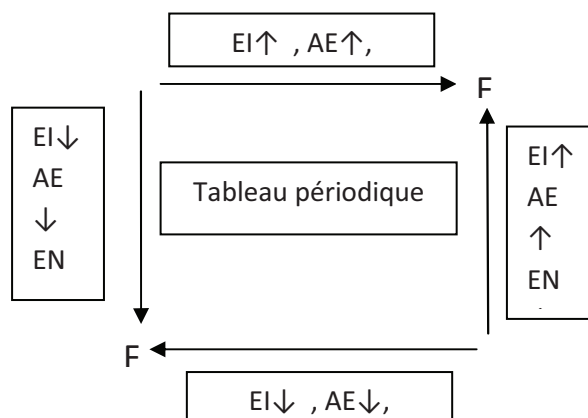
- Echelle d'ALLRED et ROCHOW : cette échelle exprime EN en fonction de la charge du noyau de l'atome (Z), de la charge de l'électron (e) et du rayon covalent (r_{cov}) :

$$\chi = \frac{Z \cdot e^2}{r_{cov}}$$

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.5											B 1.9	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.5	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.7	Cd 1.4	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	Ln 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.8	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np-Lr 1.3											

Valeurs d'électronégativité des atomes selon l'échelle de PAULING

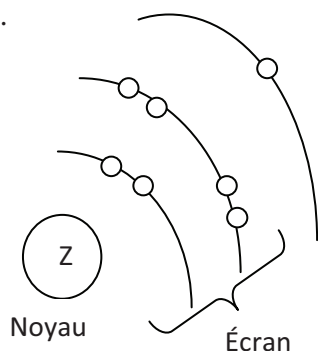
D'une manière générale, nous pouvons résumer la variation des propriétés déjà étudiées par le schéma suivant:



5. Effet écran des électrons internes:

La variation des propriétés périodique des atomes dans le tableau périodique était basée sur deux critères: la charge du noyau (Z) et la distance entre l'électron de valence et le noyau. Ce raisonnement reste valable uniquement dans le cas des atomes mono-électronique. Tandis qu'avec les atomes poly-électroniques, il y a un troisième critère qui peut aussi influencer les propriétés périodiques des atomes : ce sont les électrons de cœur qui se placent entre le noyau et l'électron de valence. Ces électrons font un *écran* entre cet électron de valence et le noyau, ce qui réduit les forces d'attractions exercées entre ces deux derniers. Ce cas d'atomes poly-électroniques était étudié par SLATER.

5.1. Approche de SLATER: dans les atomes poly-électroniques, la charge du noyau est écrantée par les électrons de cœur. Par conséquent le noyau vu par l'électron de valence ne possède plus sa charge réelle Z , mais une charge inférieure dite charge effective (Z^*). Cette nouvelle charge hypothétique dépend du nombre d'électrons et leur position dans l'atome.



5.2. Calcul de la charge effective: chaque électron dans l'atome contribue par son coefficient dans l'effet écran selon sa position par rapport à l'électron de valence. Le calcul de Z^* est donnée par la relation suivante :

$$Z^* = Z - \sum \delta_{ij}$$

δ_{ij} = constante d'écran : Elle exprime en valeur l'effet écran des électrons de cœur qui va diminuer la charge réelle Z à une charge effective Z^* . Elle est égale à la somme des contributions de ces électrons multipliées par leur nombre suivant la table des constantes d'écran d'un électron (j) sur un électron (i):

$i \backslash j$	1s	2s ou 2p	3s ou 3p	3d	4s ou 4p	4d
1s	0,3	0	0	0	0	0
2s ou 2p	0,85	0,35	0	0	0	0
3s ou 3p	1	0,85	0,35	0	0	0
3d	1	1	1	0,35	0	0
4s ou 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	0
4d	1	1	1	1	1	0,35

Pour calculer Z^* , nous suivons les étapes suivantes:

- Ecrire la configuration électronique de l'atome et l'ordonner selon : (1s) (2s2p) (3s3p) (3d) (4s4p) (4d) (4f) (5s5p).....
- Choisir l'électron (i) pour lequel on cherche la charge effective. Tous les autres électrons apporteront une contribution partielle (δ_{ij}). Cette contribution dépend du type d'orbitale (s, p) ou (d) ou (f) de l'électron (j).

Exemples de calcul de charges effectives Z^* :

1) Pour un électron de la couche 1s du bore (${}_5\text{B}$) :

- Configuration électronique : $(1s^2) (2s^2 2p^1)$
- L'électron (i) pour lequel on cherche Z^* est sur la couche (1s)
- Les électrons qui font écran : 1é de la couche (1s).
- Contributions de ces électrons:
 - 1é de la couche (1s) : $\delta_{ij} = 0,3 \times 1$.
 - Les é sur 2s2p ne font pas écran car ils sont plus externes.
- En on déduit $\Sigma \delta_{ij} = (1 \times 0,30) = 3,0$
- $Z^* = Z - \Sigma \delta_{ij} = 5 - 3,0 = 2$.

2) Pour un électron de valence de l'azote (${}_7\text{N}$) :

- Configuration électronique : $(1s^2) (2s^2 2p^3)$
- L'électron (i) pour lequel on cherche Z^* est sur la couche (2s2p)
- Les électrons qui font écran : 4é de la couche (2s2P) et 2é de la couche (1s).
- Contributions de ces électrons:
 - 4é de la couche (2s2P) : $\delta_{ij} = 0,35 \times 4$.
 - 2é de la couche (1s) : $\delta_{ij} = 0,85 \times 2$.
- En on déduit $\Sigma \delta_{ij} = (4 \times 0,35) + (2 \times 0,85) = 3,10$
- $Z^* = Z - \Sigma \delta_{ij} = 7 - 3,1 = 3,9$.

3) Pour un électron de valence du zinc (${}_{30}\text{Zn}$) :

- Configuration électronique: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$
- Écriture ordonnée de la configuration électronique: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
- L'électron (i) pour lequel on cherche Z^* est sur la couche (4s)
- Les électrons qui font écran : 2é de la couche (1s), 8é de la couche (2s2p), 8é de la couche (3s3p), 10é de la couche d et 1é de la couche 4s.
- Contributions de ces électrons:
 - 2é de la couche 1s : $\delta_{ij} = 2 \times 1$
 - 8é de la couche 2s2p: $\delta_{ij} = 8 \times 1$
 - 8é de la couche 3s3p: $\delta_{ij} = 8 \times 0,85$
 - 10é de la couche 3d: $\delta_{ij} = 10 \times 0,85$
 - 1é de la couche 4s : $\delta_{ij} = 1 \times 0,35$
- En on déduit : $\Sigma \delta_{ij} = (2 \times 1) + (8 \times 1) + (8 \times 0,85) + (10 \times 0,85) + (1 \times 0,35) = 25,65$
- $Z^* = Z - \Sigma \delta_{ij} = 30 - 25,65 = 4,35$.

Suivant le modèle de SLATER, l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique des atomes poly-électroniques peuvent être calculées sur la base des énergies des électrons sur les orbitales atomiques présents lors de la réaction d'ionisation ou la réaction de fixation d'électron.

$$EI = E(A^+) - E(A)$$

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

E est l'énergie électronique totale des orbitales atomique de A ; A⁺ ou A⁻.

5.3. Calcul de l'énergie d'ionisation (EI) de quelques atomes :

1. Soit la réaction d'ionisation de l'atome de bore (₅B) :



L'énergie d'ionisation est une énergie absorbée par l'atome. Sa valeur représente la différence d'énergie atomique entre l'état final (après l'ionisation) et l'état initial (avant l'ionisation).

- La configuration électronique de (₅B) à l'état initial : 1s² 2s² 2p¹
- La configuration électronique de (₅B) à l'état final : 1s² 2s² 2p⁰
- L'énergie atomique de B est l'énergie de ses électrons sur leurs orbitales :

$$E(B) = 2E(1s) + 3E(2s2p)$$

$$E(B^+) = 2E(1s) + 2E^+(2s2p)$$

- L'énergie d'ionisation de B se calcule comme suit :

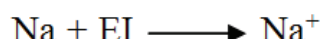
$$EI = E(B^+) - E(B)$$

$$EI = 2E^+(2s2p) - 3E(2s2p) = -2 \times \frac{13,6}{2^2} Z_+^{*2} + 3 \times \frac{13,6}{2^2} Z^{*2}$$

$$EI = \frac{13,6}{2^2} \times [-2 \times (5 - 1 \times 0,35 + 2 \times 0,85)^2 + 3 \times (5 - 2 \times 0,35 + 2 \times 0,85)^2]$$

$$EI(B) = 9,8 \text{ eV}$$

2. Soit la réaction d'ionisation de l'atome de sodium Na :



L'énergie d'ionisation est une énergie absorbée par l'atome. Sa valeur représente la différence d'énergie atomique entre l'état final (après l'ionisation) et l'état initial (avant l'ionisation).

- La configuration électronique de (₁₁Na) à l'état initial : 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹
- La configuration électronique de (₁₁Na) à l'état final : 1s² 2s² 2p⁶ 3s⁰
- L'énergie atomique de Na est l'énergie de ses électrons sur leurs orbitales :

$$E(Na) = 2E(1s) + 8E(2s2p) + 1E(3s)$$

$$E(Na^+) = 2E(1s) + 8E(2s2p) + 0E^+(3s)$$

- L'énergie d'ionisation de Na se calcule comme suit :

$$EI = E(Na^+) - E(Na)$$

$$EI = -1E(3s) = + \frac{13,6}{n^2} Z^{*2}$$

$$EI = \frac{13,6}{3^2} (11 - 0 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1)^2 = 7,31$$

$$EI(Na) = 7,31 \text{ eV}$$

EXERCICES

Exercice 1

Soient les éléments suivants : ${}_{19}\text{K}$, ${}_{23}\text{V}$, ${}_{29}\text{Cu}$, ${}_{34}\text{Se}$, ${}_{16}\text{S}$ et ${}_{8}\text{O}$.

- 1- Trouver le groupe et la période de chacun de ces éléments.
- 2- Classer ces éléments par ordre croissant de leur énergie d'ionisation, affinité électronique puis leur électronégativité. Justifier ces classements.
- 3- Les quels sont des métaux de transition, non métaux, alcalins ou halogènes ?

Exercice 2

- 1- Définir l'énergie de première ionisation d'un élément chimique.
- 2- A quelle famille appartient le Béryllium (Be) ?
- 3- A quel bloc appartient l'Oxygène (O) ?
- 4- Justifier l'évolution observée de l'énergie de première ionisation des éléments de la colonne de l'azote (N) ?
- 5- Justifier l'évolution observée de l'énergie de première ionisation des éléments de la période de l'azote (N) ?

Données

élément	Li	Be	B	C	N	P	As	O	F
Z	3	4	5	6	7	15	33	16	9
EI (eV)	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	11	9,8	13,6	17,4

Exercice 3

Le potassium et le calcium appartiennent à la même période 4 et aux groupes I_A et II_A respectivement.

- 1- Pour chacun des éléments :
 - a- Ecrire la configuration électronique.
 - b- Déterminer le numéro atomique.
 - c- Prévoir l'ion le plus stable capable de se former. Justifier.
- 2- Montrer comment évolue le rayon atomique des éléments dans le tableau périodique.
- 3- Les valeurs des rayons atomiques des deux éléments précédents sont : $1,8\text{Å}$ et $2,2\text{Å}$.
Attribuer à chacun des éléments la valeur qui lui correspond en rayon.

Exercice 4

Le fluor, le chlore et le brome appartiennent au groupes VII_A et à la période 2; 3 et 4 respectivement. Pour chacun des éléments :

- 1- Ecrire la configuration électronique.
- 2- Déterminer le numéro atomique.
- 3- Les valeurs des électronégativités des trois éléments précédents sont $3,98$, $3,16$ et $2,96$.
Attribuer à chacun des éléments la valeur qui lui correspond en électronégativité.

Exercice 5

L'atome de bore appartient à la colonne III_A et à la période 2.

- 1- Calculer la charge effective des ions B, B⁺, B⁺⁺ et B⁺⁺⁺ ressentie par un électron de la couche de valence. Commenter sa variation.
- 2- Calculer l'énergie de la première et de la deuxième ionisation de l'atome de bore. Commenter.

Exercice 6

Soient les éléments chimiques suivants : ${}^8\text{O}$, ${}_{16}\text{S}$, ${}_{34}\text{Se}$:

- 1- Calculer et comparer, selon Slater, la charge nucléaire de chaque atome.
- 2- Donner le groupe et la période de chaque élément.
- 3- Comparer, en justifiant, leur électronégativité (EN).

Exercice 7

- 1- Donner les différents types de couches de valences dans une structure électronique. Classer les par bloc.
- 2- Soit les éléments suivants : ${}_{30}\text{Zn}$, ${}_{31}\text{Ga}$, ${}_{33}\text{As}$ et ${}_{34}\text{Se}$
- 3- Donner leur groupe et période.
- 4- Comparer, en justifiant, l'énergie de première ionisation dans le couple (Zn, Ga) et dans (As, Se).
- 5- Calculer, selon Slater, la charge nucléaire de Zn et As.
- 6- Leur valeur expérimentale de première ionisation (en KJ/mol) sont :

Zn	Ga	As	Se
906	578	1011	941

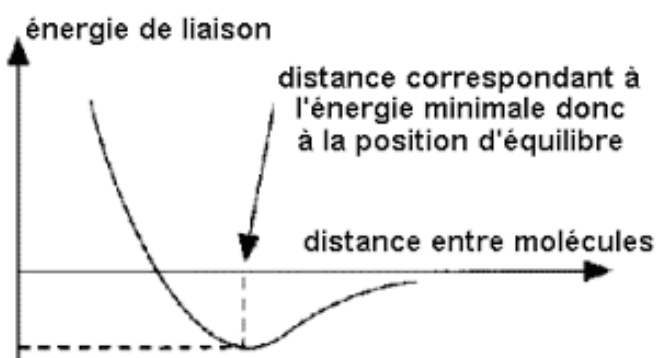
Quelles sont vos remarques ? Discuter.

LIAISON CHIMIQUE

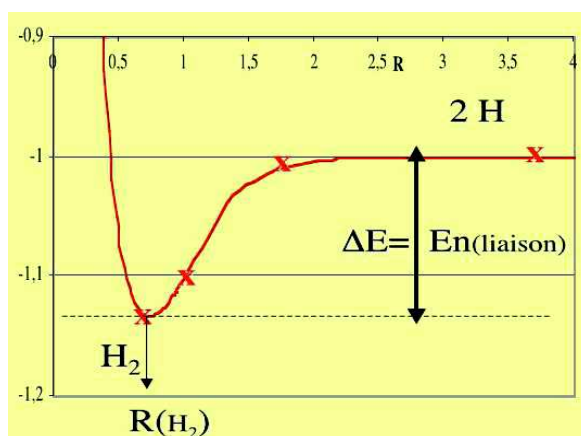
1. Introduction

On désigne par **liaison chimique** toutes les interactions mises en jeu pour maintenir les atomes ensemble, lorsqu'ils sont en présence les uns des autres, formant ainsi des molécules stables. La tendance des atomes à s'unir entre eux provient de la loi générale de la thermodynamique suivant laquelle tout système évolue spontanément vers l'état le plus stable où son enthalpie libre est minimale.

Lorsque deux atomes se rapprochent, les forces d'attractions sont prépondérantes, favorisant leur union et entraînant une diminution de leur énergie totale. A cette énergie minimale la liaison s'établit. A partir d'une certaine distance, les forces de répulsion nucléaire entrent en jeu et équilibrent les forces d'attraction. Par conséquent l'énergie totale du système augmente et atteint un maximum. L'énergie de liaison correspond à la différence d'énergie maximale et minimale.



Prenons comme exemple la formation de la molécule de dihydrogène (H_2). Il a été établi que pour former la liaison entre les deux atomes d'hydrogènes, le système libère une énergie de 436KJ/mol. La distance à l'équilibre est de $0,74\text{\AA}$.

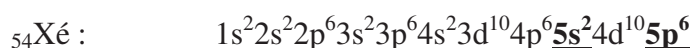
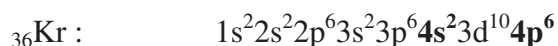


Quand deux atomes s'unissent, l'énergie du système résultant après formation de liaison est inférieure à la somme de celle des atomes pris séparément. Par conséquent, la formation d'une liaison dégage de l'énergie.

2. Stabilité et structure électronique externe

L'étude des énergies d'ionisations des gaz rares (Hélium, Néon, Argon, Crypton, Xénon) a permis de montrer qu'ils sont les plus stables dans leur forme atomique, même plus stable que les molécules qui seraient formées par l'union de ces atomes entre eux ou par leur union avec d'autres atomes.

Les configurations électroniques des atomes des gaz rares à l'état fondamental montrent que leur dernière couche est occupée par huit électrons, sauf dans le cas l'hélium dont sa dernière couche n'est occupée que par deux électrons. En plus, tous ces électrons sont appariés.



On peut en déduire que la formation de liaisons entre atomes n'est qu'une tendance de ces atomes à acquérir la structure électronique externe des gaz rares à travers leur union et former des molécules stables. Cette union se fait par l'appariement des électrons célibataires des atomes. On distingue plusieurs types de liaisons chimiques Selon la différence d'électronégativité entre les atomes intervenant dans cette liaison à savoir: liaison covalente, liaison ionique, liaison métallique et liaison intermoléculaires.

2.1. Liaison covalente

Elle correspond à la mise en commun de deux électrons célibataires apportés par deux atomes différents ou de même nature, afin de créer un doublet d'électrons qui les relient.

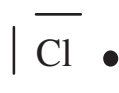
Si les deux atomes sont de même nature, elle est dite liaison covalente pure et la molécule formée est dite **homonucléaire**. S'ils sont différents, il ya une différence d'électronégativité entre eux, dans ce cas elle est dite liaison covalente polaire et la molécule formée est dite **hétéronucléaire**.

Pour pouvoir expliquer la formation de ce type de liaison, chaque atome doit être représenté par une écriture dite de « Lewis » dans laquelle sont représentés les électrons appariés et les électrons non-appariés (célibataires) de la couche de valence.

Exemples :

a. Molécules homonucléaires

- l'atome de chlore possède une couche de valence de type $3s^2 3p^5$. Il a 3 électrons appariés et 1 électron non-apparié :



La molécule de dichlore Cl₂ est composée de deux atomes de chlore liés par une liaison covalente simple. Cette liaison est formée en mettant en commun leurs électrons célibataires afin d'atteindre la configuration des gaz rares à 8 électrons de valence autour de chaque chlore.

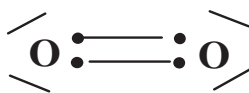


Le doublet électronique qui assure la liaison est qualifié de liant, il est commun aux deux atomes. Les trois autres doublets autour de chaque chlore, ne participant pas à la liaison, sont appelés doublets libres.

- L'atome d'oxygène possède deux paires d'électrons et deux électrons célibataires.



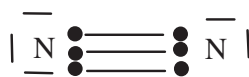
Vu le nombre d'électrons célibataires, deux atomes d'oxygènes peuvent se lier par l'appariement deux à deux de ces électrons et former une liaison double.



- La molécule de diazote est composée de deux atomes d'azote. Chaque atome d'azote possède une paire d'électron et trois électrons célibataires.



De ce fait, la molécule est formée par une liaison covalente triple.



b. Molécules hétéronucléaires

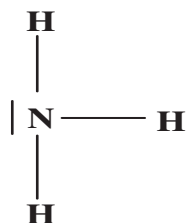
Dans les molécules hétéronucléaires les atomes sont différents. La liaison se forme de la même manière que dans le cas des molécules homonucléaires où chaque atome cherche à atteindre la structure électronique à 8 électrons du gaz rare qui lui est plus proche. L'appariement des électrons peut être toujours démontré par la structure de Lewis.

Exemples:

- La molécule HF peut être formée par l'appariement des deux électrons célibataires de H et de F :



- L'azote dans la molécule de NH₃, entouré de trois électrons célibataires et une paire d'électrons, peut former trois liaisons covalentes simples avec les trois atomes hydrogènes.

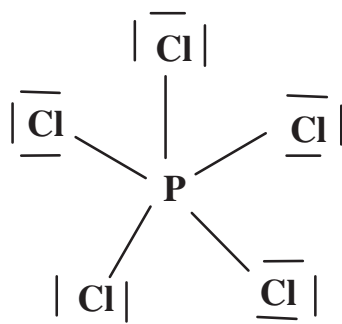
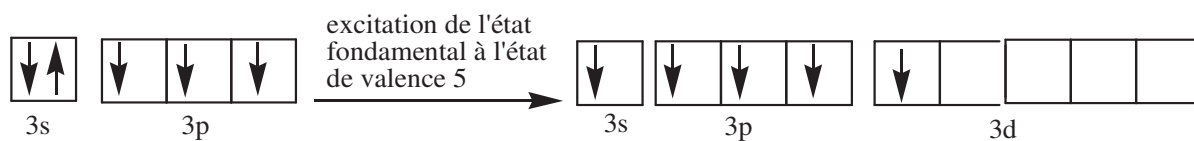


En règle générale, les atomes dans les molécules sont entourés de 4 paires d'électrons (doublets liants et doublets non-liants) obéissant à la règle de l'octet qui leur assure une structure électronique analogue à celle des gaz rares. Certaines molécules peuvent comporter des atomes faisant plus que quatre liaisons autour d'eux. Ces atomes sont dits hypervalents.

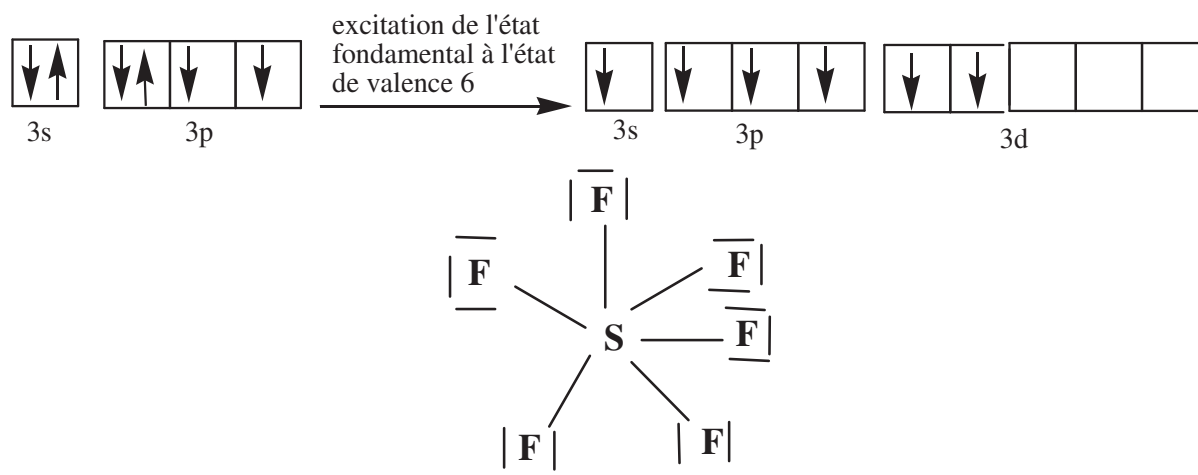
Exemples :

- La molécule de pentachlorure de phosphore (PCl₅) est constituée de cinq atomes de chlore liés au phosphore par cinq liaisons covalentes simples, Alors ce dernier est entouré de cinq doublets électroniques (10 é). Cette molécule présente une hypervalence.

Le phosphore (P) possède trois électrons célibataires dans sa couche de valence, il est dit trivalent, il peut former trois liaisons comme dans le cas de PCl₃. Cependant, dans le cas de PCl₅, le phosphore doit être pentavalent grâce au passage d'un électron de l'orbitale 3s à l'orbitale 3d du même niveau :



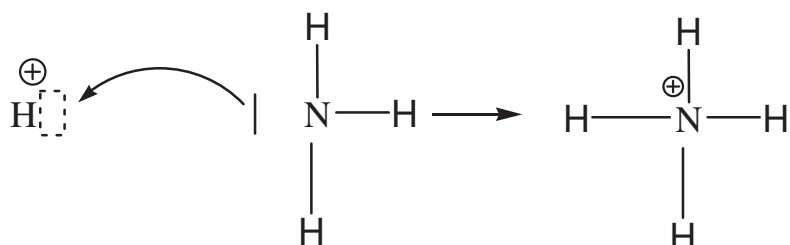
- Nous expliquons ainsi la formation de la molécule SF₆: six atomes de fluore peuvent se lier à un atome de soufre et former la molécule d'hexafluore de soufre (SF₆). Cette molécule présente aussi une hypervalence.



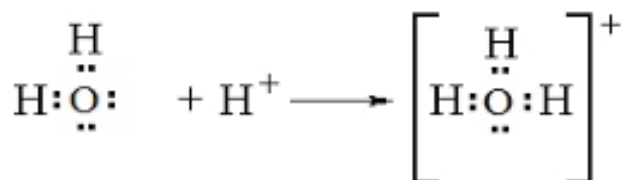
2.2. Liaison covalente de coordination (ou dative)

La liaison covalente peut présenter un cas particulier lorsque le doublet de liaison est fourni en totalité par l'un des atomes liés. La liaison formée est dite covalente dative ou de coordination. Elle est de type donneur-accepteur où le donneur doit avoir un doublet d'électrons libre et l'accepteur doit avoir une lacune électronique (ou case quantique vide).

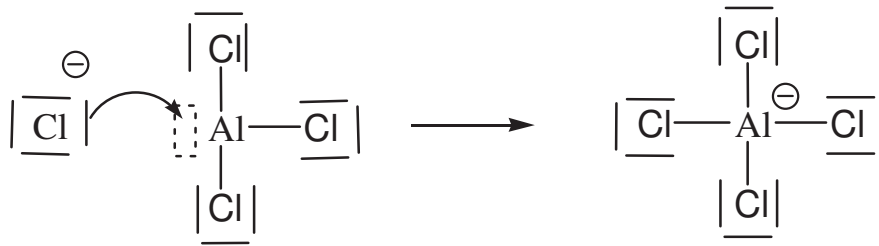
Comme exemple de liaison de coordination est celle qui peut être entre un proton H⁺ et l'azote de l'ion ammonium NH₄⁺. L'azote seul par son doublet libre forme une liaison avec H⁺ qui possède une lacune électronique.



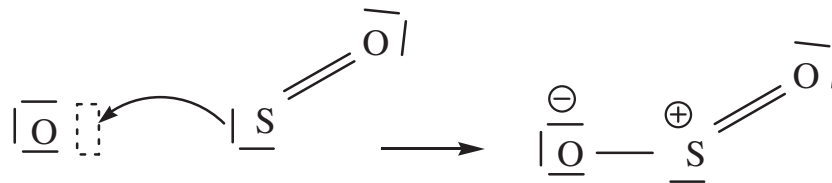
Même liaison peut être établie entre l'oxygène de la molécule d'eau et un proton H⁺ pour former H₃O⁺.



Les atomes de la famille du bore possèdent des lacunes électroniques d'où leur tendance à former des liaisons de coordination avec les atomes plus électronégatifs. Tel que l'aluminium (Al), dans le trichlorure d'aluminium, peut se lier par coordination avec l'ion chlorure pour former l'ion tétrachlorure d'aluminium.



L'oxygène ne possède pas des lacunes électroniques, mais dans certains cas l'atome se réarrange pour créer une lacune électronique et pouvoir faire une liaison de coordination. Tel que le cas dans la molécule de dioxyde de soufre.



2.3. Liaison ionique

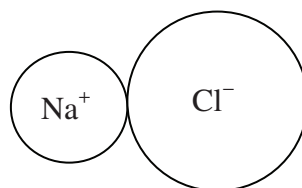
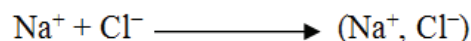
La liaison ionique se fait entre deux atomes entre lesquelles il existe une grande différence d'électronégativité, tels que les alcalins et les halogènes.

La forme ionique, cationique ou anionique, la plus probable que peut former un atome est celle qui possède une structure électronique saturée identique à celle du gaz rare le plus proche à cet atome.

Par exemple, le chlore a tendance à gagner un électron et former un anion (Cl^-) car sa structure externe devient saturée et identique à celle de l'argon ($_{18}\text{Ar}$). Aussi, le sodium a tendance à perdre un électron et former un cation (Na^+) où sa structure devient identique à celle du néon ($_{10}\text{Ne}$). Le chlore est un atome très électronégatif et le sodium est un atome très peu électronégatif, ils ont tendance à former un couple de donneur et de capteur d'électrons :



En tenant compte de toutes ces considérations, le sodium peut former avec le chlore une liaison ionique :



Les deux ions sont maintenus ensemble grâce à des interactions électrostatiques entre deux charges opposées.

Comme le système final tend toujours vers l'état d'énergie minimum, la formation de la liaison ionique est une réaction exothermique qui libère de l'énergie.

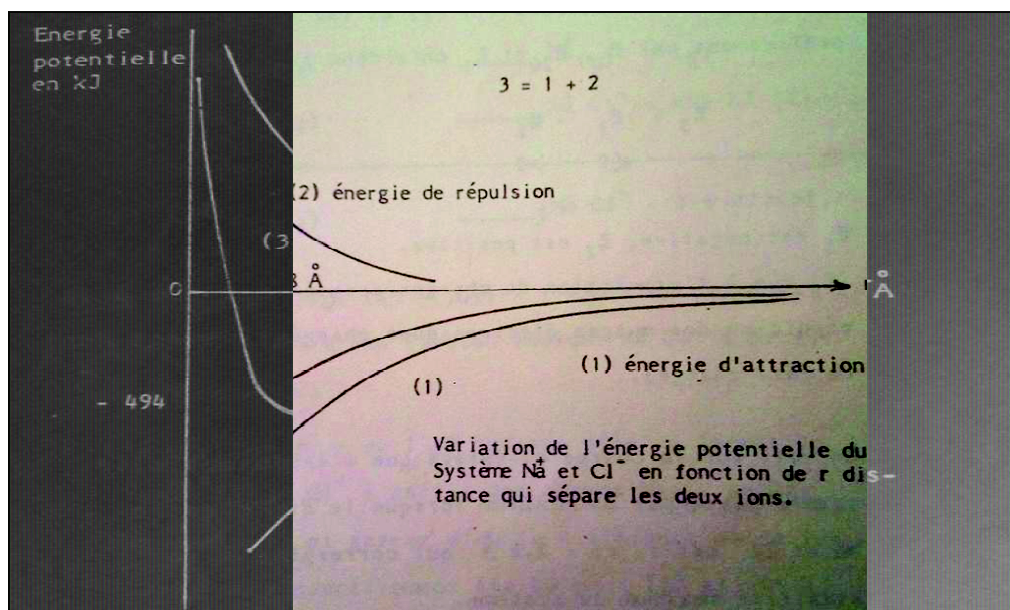
Toute réaction qui tend à rapprocher deux charges opposées dégage de l'énergie au milieu extérieur. Alors que pour rapprocher deux charges identiques, le système absorbe de l'énergie de l'extérieur.

De ce fait, la formation de la liaison ionique passe par deux étapes très importantes :

- Au début de la formation de la liaison ionique, les deux ions de charges opposées se rapprochent et leur énergie diminue.
- A une certaine distance où les ions sont trop rapprochés, l'énergie du système commence à augmenter à cause des phénomènes de répulsion exercés par les nuages électronique de même signe.

Quand les forces répulsives prédominent, le système doit absorber de l'énergie pour maintenir les ions toujours ensemble.

Sur la courbe suivante est représentée l'énergie totale du système en tenant compte des attractions et des répulsions, elle est tracée en fonction de la distance qui sépare les deux ions.



A une distance de $2,80 \text{ \AA}$ entre Na^+ et Cl^- , l'énergie totale passe par un minimum. Ceci correspond à la stabilité maximale du système. Cette valeur de r représente la longueur de la liaison. Pour établir cette liaison il faut dégager une énergie de 494 KJ , pour la rompre il faudrait fournir la même quantité d'énergie.

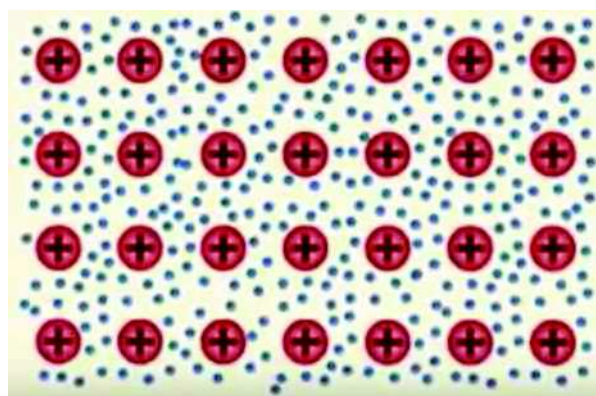
2.4. Liaison métallique

La plus grande partie de la classification périodique sont des métaux, ils peuvent être liés par un type particulier de liaison : la liaison métallique, et forment des structures métalliques à plusieurs atomes.

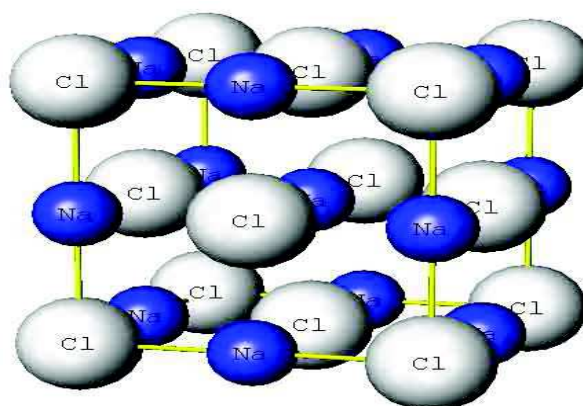
H		non-métaux																H	
Li Be		métaux										B	C	N	O	F	Ne		
Na Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba		Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra		Rf	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uuq	Uup	Uuq	Uup	Uuq	Uup			
La		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Ac		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

La liaison entre métaux ne peut être expliquée par la règle de l'octet c'est-à-dire la tendance de chacun des atomes de la molécule à acquérir la structure stable des gaz rares. Leur cohésion est assurée par la délocalisation totale des électrons de valence qui se partagent entre tous les atomes de la structure métallique en formant un réseau d'ions positifs.

Les structure métallique se modélisent à partir d'assemblages de sphères dures de rayons R pour lesquels une compacité maximale est recherchée.



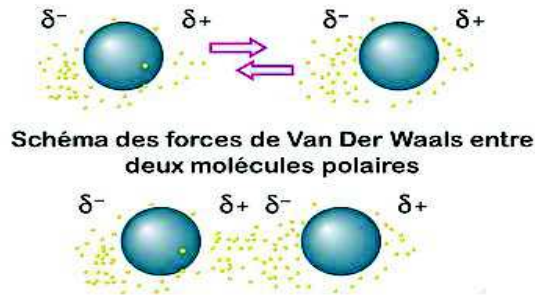
Comme exemple, les atomes de sodium et chlore peuvent se lier et former une structure métallique sous forme de cubique à faces centrés où chaque atome de sodium est entouré de quatre atomes de chlore voisins immédiats.



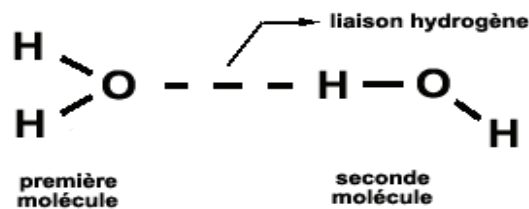
2.5. Liaison intermoléculaire

Entre molécules, des interactions peuvent être toujours établies malgré que les atomes constituant les molécules aient déjà acquis une configuration électronique stable. Ces interactions sont de deux types :

- **Interactions de VAN der WAALS** : elles sont de type électromagnétique qui s'établit entre molécules polaires.



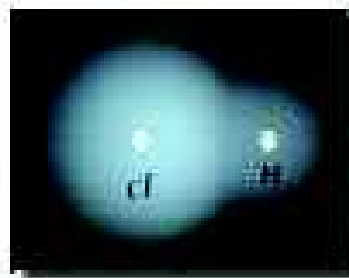
- **Interactions par liaison hydrogène** : elle s'établit entre un atome hydrogène d'une molécule et un atome fortement électronégatif d'une autre molécule possédant un ou plusieurs doublets électroniques. Comme exemple : les molécules d'eau peuvent être liées entre elles par des liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène et les atomes d'oxygène.



Les liaisons qui interviennent entre les molécules sont plus faibles que les liaisons covalentes, métalliques ou ioniques.

2.6. Caractère ionique d'une liaison

Lorsqu'une liaison est établie entre deux atomes de différente électronégativité, une dissymétrie au niveau du nuage électronique est observée. Comme exemple, la liaison entre H et Cl :



Les électrons impliqués dans la liaison sont plus proches d'un atome que de l'autre, cela se traduit par une charge dite partielle ($-\delta$) sur l'atome le plus électronégatif et une charge partielle ($+\delta$) sur l'autre atome.

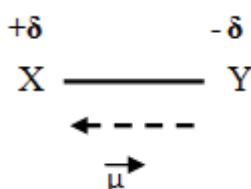
Le caractère ionique, ou pourcentage d'ionicité, d'une telle liaison est donné par le rapport entre la charge partielle (δ) portée par l'atome et la charge totale ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C) qu'aurait ce même atome s'il avait la totalité des électrons qu'il met en jeu dans la liaison.

Une liaison totalement ionique présente un caractère ionique de 100%.

2.7. Moment dipolaire d'une liaison

La notion de moment dipolaire est liée à l'existence de dipôles électrostatiques. Ce dernier est constitué d'un couple de deux charges de signes opposés ($+\delta$ et $-\delta$) séparées par une distance (d) non nulle.

Chaque liaison constituant un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire qui est un vecteur colinéaire à la liaison, orienté conventionnellement de la charge négative vers la charge positive, de norme $\mu = \delta \cdot d$ exprimé en debye ($1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Cm⁻¹).



Le moment dipolaire total d'une molécule polyatomique est la somme des moments dipolaires des liaisons qui la constituent. Une molécule est dite dipolaire si le barycentre des charges négatives est confondu avec le barycentre des charges positives. Connaître la forme géométrique de la molécule est indispensable pour conclure ce résultat.

2.8. Géométrie des molécules

La représentation de Lewis permet de mettre en évidence sous une forme développée la structure d'une molécule tout en indiquant les doublets liants et les doublets non liants autour de l'atome central qui est souvent le plus électronégatif, mais elle ne fournit aucune information sur la répartition spatiale des atomes dans une molécule.

La répartition spatiale des atomes confère à la molécule une forme géométrique particulière qui lui assure la plus grande stabilité en minimisant le plus possible les répulsions entre les doublets liants et non liants. Les doublets électroniques liants et non liants étant chargés négativement se repoussent et vont se placer de manière à être le plus éloigné possible les uns des autres.

Cette hypothèse a été mise au point par GILLESPIE, elle porte le nom de **V.S.E.P.R.** Elle signifie en anglais « **V**alence **S**hell **E**lectronic **P**airs **R**épulsion ». Ou en français « **R**épulsion des **P**aires d'**E**lectrons de la **C**ouche de **V**alence ».

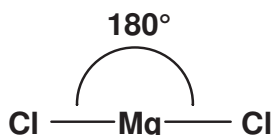
La géométrie d'une molécule dépend essentiellement de :

- La structure de Lewis de la molécule.
- De l'atome central (A).
- Nombre de doublets liants (X_n).
- Nombre de doublets non liant (E_m).
- Type de la molécule (AX_nE_m).

A partir de trois atomes, les molécules commencent à décrire leur géométrie selon les angles que feront les doublets liants (liaisons) entre eux. Les molécules diatomiques décrivent une structure linéaire.

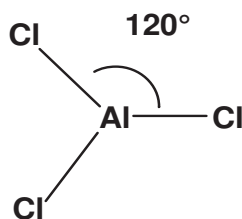
2.8.1. Molécule à deux doublets liants (AX₂) :

Les deux atomes X se placent sur les extrémités d'un segment droit. L'angle fait par les deux liaisons est 180°. Comme exemple, la molécule de MgCl₂ :

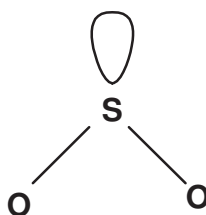


2.8.2. Molécule à trois doublets liants (AX₃)

Les trois atomes occupent les trois sommets d'un triangle équilatéral plan. Chaque deux liaisons font un angle de 120°. Les molécules suivantes adoptent cette géométrie : BF₃ et AlCl₃.

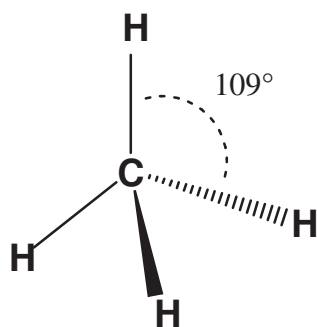


La présence d'un doublet non liant déforme sensiblement la géométrie de base AX₃ par les répulsions exercées sur les doublets liants. La molécule devient de type AX₂E₁ et de géométrie forme coudée (ou forme V). Comme exemples, la molécule SO₂ et O₃.

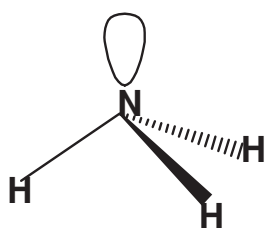


2.8.3. Molécule à quatre doublets liants (AX₄)

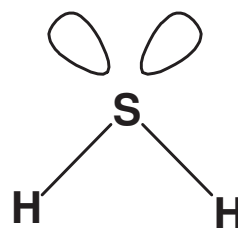
La forme géométrique la plus stable que peut adopter une telle molécule est un tétraèdre régulier où les quatre atomes occupent les quatre sommets de ce tétraèdre et s'écartent à 109° les uns des autres. Comme exemple, la molécule de CH₄.



Selon le nombre de doublets non liants présents, la molécule change de géométrie suivant son type, à savoir : AX_3E_1 , AX_2E_2 . La molécule de NH_3 et H_2S décrivent bien ces deux types respectivement.



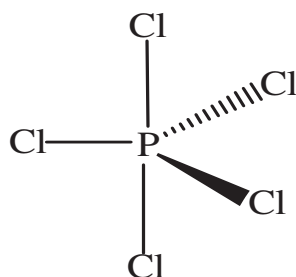
AX_3E_1 : pyramide à base triangulaire



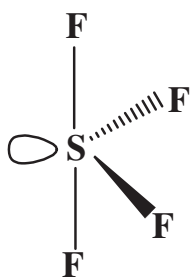
AX_2E_2 : forme V

2.8.4. Molécule à cinq doublets liants (AX_5)

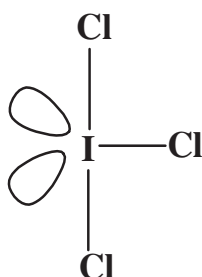
Les cinq atomes se placent sur les sommets d'une bipyramide à base triangulaire. Les trois premiers s'écartant de 120° les uns des autres sur un plan équatorial, tandis que les deux autres se placent perpendiculairement de part et d'autre de ce plan. Comme exemple, la molécule PCl_5 .



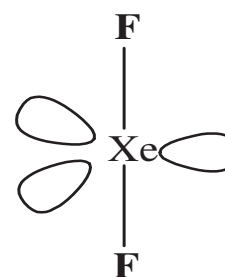
Cette géométrie de base peut être déformée en d'autres géométries lorsque des doublets libres se présentent dans la molécule en générant des répulsions importantes. Ces formes sont de type AX_4E_1 , AX_3E_2 et AX_2E_3 correspondant à la présence d'un, deux ou trois doublets libres respectivement. Comme exemple : SF_4 , ICl_3 et XeF_2 .



AX_4E_1 : tétraèdre irrégulier



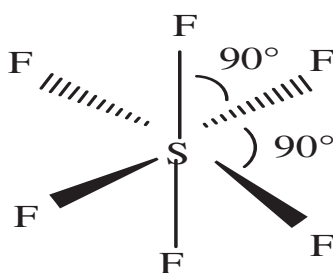
AX_3E_2 : forme T



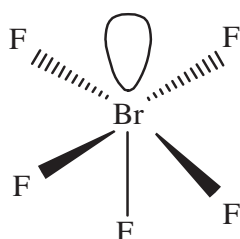
AX_2E_3 : linéaire

2.8.5. Molécule à six doublets liants (AX6)

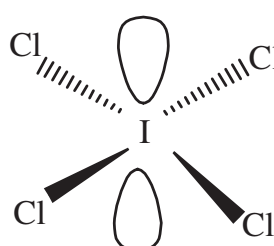
L'ensemble des six doublets liants peuvent former un octaèdre ou une bipyramide à base carrée où les quatre premiers doublets font un carré plan équatorial et les deux autres se placent perpendiculairement de part et d'autre de ce plan. Tous ces doublets liants s'écartent de 90° les uns des autres. Comme exemple: la molécule SF_6 .



Les déformations possibles dues à la présence de doublets libres peuvent donner les géométries suivantes de type : AX_5E_1 , AX_4E_2 , AX_3E_3 et AX_2E_4 . Comme exemple : BrF_5 , ICl_4^- ,



AX_5E_1 : pyramide à base carrée



AX_4E_2 : carrée plan

n	m	Type de molécule	Géométrie	Angle	Exemples
2	0	AX ₂	linéaire	180	BeCl ₂ , CO ₂ , HCN
3	0	AX ₃	triangle plan	120°	BF ₃ , AlCl ₃
3	1	AX ₂ E ₁	coudée	< 120°	SO ₂ , SnCl ₂ , O ₃
4	0	AX ₄	tétraèdre	109°	CH ₄ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻
3	1	AX ₃ E ₁	Pyramide déformée	< 109°	NH ₃ , H ₃ O ⁺
2	2	AX ₂ E ₂	Coudée	< 109°	H ₂ O, H ₂ S
5	0	AX ₅	Bipyramide à base triangulaire	120° et 90°	PCl ₅
4	1	AX ₄ E ₁	Pyramide déformée	< 120° < 90°	SF ₄ , TeCl ₄
3	2	AX ₃ E ₂	Forme T	90°	ICl ₃ , ClF ₃
2	3	AX ₂ E ₃	linéaire	180°	I ₃ ⁻ , XeF ₂ , ICl ₂ ⁻
6	0	AX ₆	Bipyramide à base carrée	90°	SF ₆
5	1	AX ₅ E ₁	Pyramide carrée	90°	BrF ₅ , IF ₅
4	2	AX ₄ E ₂	Carrée plan	90°	XeF ₄ , BrF ₄ ⁻
3	3	AX ₃ E ₃	Forme T	90	--
2	4	AX ₂ E ₄	linéaire	180°	--

2.9. Angle de valence

La valeur de l'angle de valence (de liaison) varie d'une molécule à une autre, elle dépend de:

- **La nature des doublets** : les doublets libres non partagés exercent des répulsions plus importantes que les doublets de liaisons. Par conséquent, l'augmentation du nombre de ces doublets libres autour de l'atome central contribue à la fermeture de l'angle.

Molécule	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
Type de molécule	AX ₄ E ₀	AX ₃ E ₁	AX ₂ E ₂
Angle expérimental	109,5°	107°	104,5°

- **L'ordre de liaison** : le volume occupé par les électrons dans l'espace augmente avec l'ordre de la liaison, ceci se traduit par une fermeture de l'angle opposé à la liaison multiple.
- **L'électronégativité de l'atome central (X)**: l'angle de valence est d'autant plus grand que l'électronégativité de l'atome central est grande. Les paires d'électrons liants sont de plus en plus attirées par l'atome central, ce qui entraîne une augmentation de leurs volumes et une ouverture de l'angle entre les liaisons.

Molécule	NH ₃	PH ₃	AsH ₃
EN de l'atome central	3,04	2,19°	2,18°
Angle expérimental	107°	93,83°	91,58°

- **L'électronégativité de l'atome ligand (E)**: l'angle de valence est d'autant plus petit que l'électronégativité du ligand est grande. Les paires d'électrons liants sont de moins en moins attirées par l'atome central, ce qui entraîne une diminution de leurs volumes et une fermeture de l'angle entre les liaisons.

Molécule	PI ₃	PBr ₃	PCl ₃	PF ₃
EN de l'atome ligand	2,66	2,96	3,16	3,99
Angle expérimental	102°	101,5°	100,3°	97,8°

3. Etablissement de liaisons entre atomes :

Dans la formation de liaisons, seuls les électrons de valence qui interviennent. Différentes approches expliquent la formation des liaisons : la théorie de la mécanique quantique qui est basée sur la combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA) et la théorie de l'hybridation.

3.1. CLOA : Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques

Tout comme les électrons dans l'atome, les électrons de liaisons occupent des espaces bien définis dans la molécule appelés orbitales moléculaires (OM). Ces orbitales moléculaires correspondent à la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA).

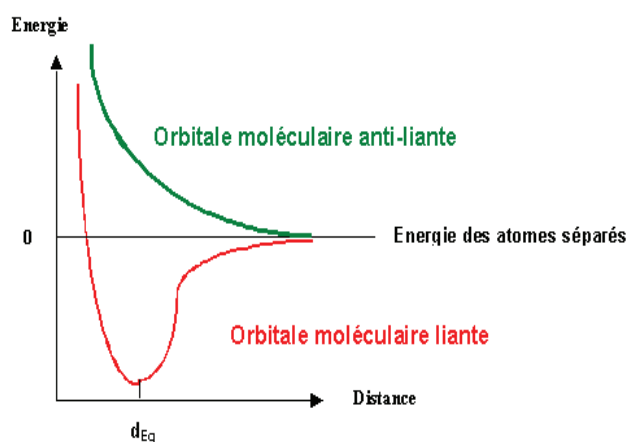
La fonction d'onde moléculaire est aussi une combinaison linéaire des fonctions d'onde atomiques correspondant aux orbitales atomiques.

Deux orbitales moléculaires interviennent : Ψ_{ab}^+ et Ψ_{ab}^- correspondant au rapprochement et à l'éloignement des noyaux (a et b). Leurs expressions prennent les formes suivantes :

$$\Psi_{ab}^+ = C_a \Psi_a + C_b \Psi_b \quad \text{Due aux phénomènes d'interaction}$$

$$\Psi_{ab}^- = C_a \Psi_a - C_b \Psi_b \quad \text{Due aux phénomènes de répulsion}$$

L'orbitale Ψ_{ab}^- s'oppose à l'établissement de la liaison entre a et b, c'est une orbitale anti-liante. L'orbitale Ψ_{ab}^+ est une orbitale liante pour laquelle le niveau d'énergie est le plus bas.



3.1.1. Recouvrement linéaire des orbitales atomique

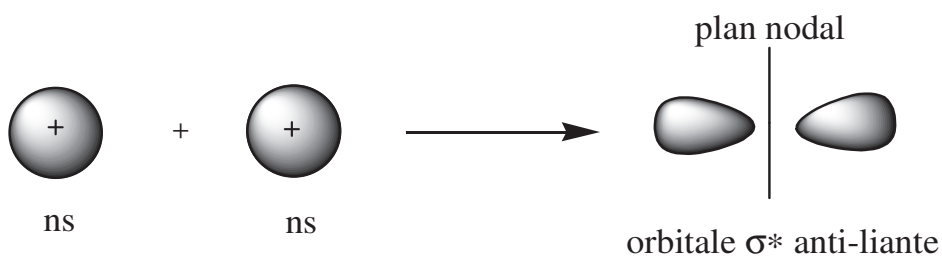
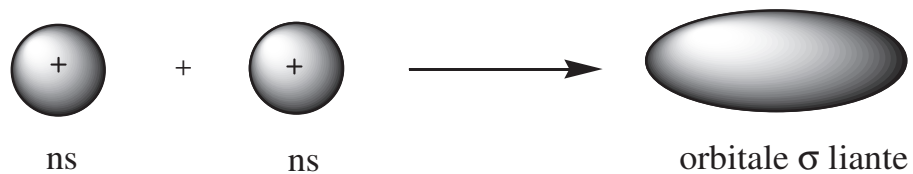
Deux orbitales atomiques (OA) ne peuvent se combiner que si:

- Leurs énergies soient voisines ou égales : ces orbitales se trouvent au même niveau d'énergie ou à des niveaux d'énergie très voisins.
- Elles aient la même symétrie par rapport à l'axe de recouvrement : la liaison entre deux atomes est la plus forte si les orbitales atomiques qui se combinent ont le même axe d'orientation de telle façon qu'elles puissent se chevaucher au maximum.

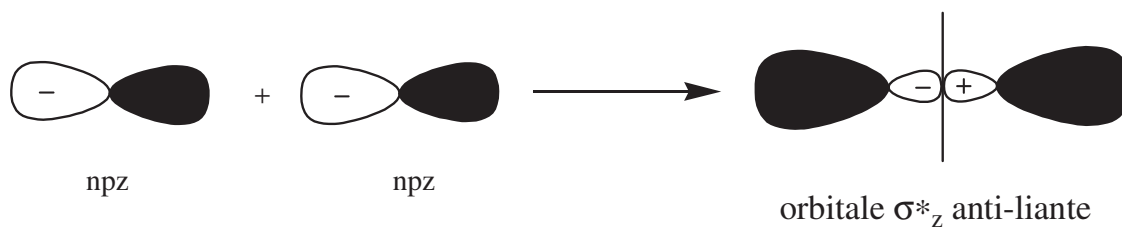
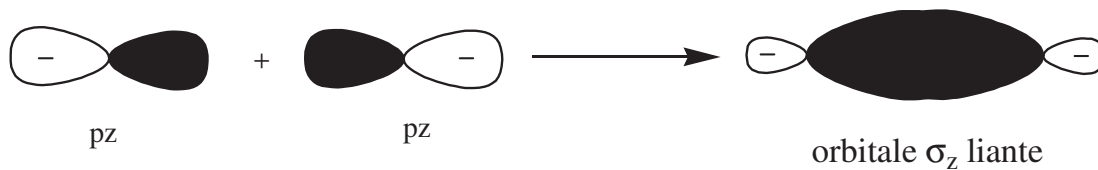
Cette condition est vérifiée dans les cas de recouvrement suivants :

1- recouvrement de type axial qui produit une orbitale moléculaire de type sigma (σ) :

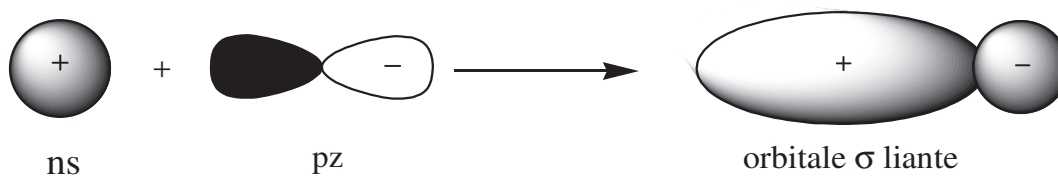
- Entre deux orbitales s :



- Entre deux orbitales pz :

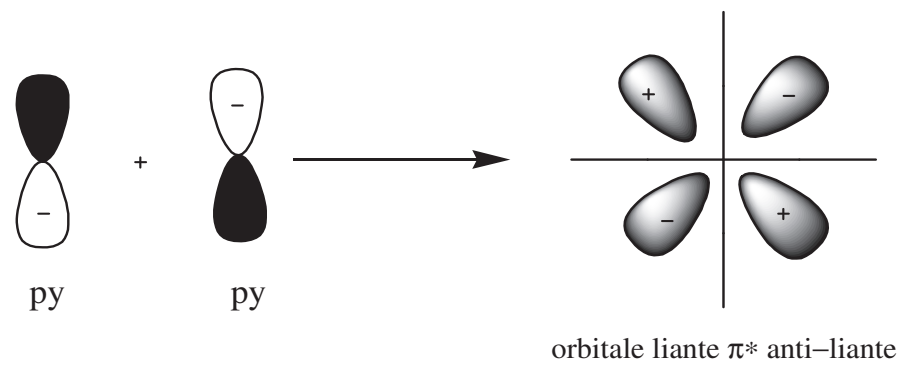
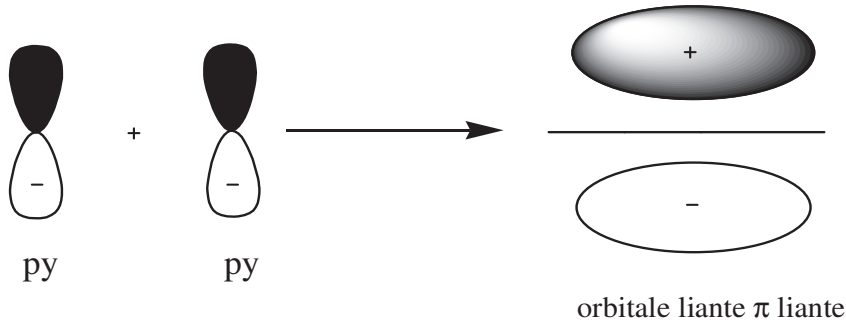


- Entre une orbitale s et une orbitale pz:

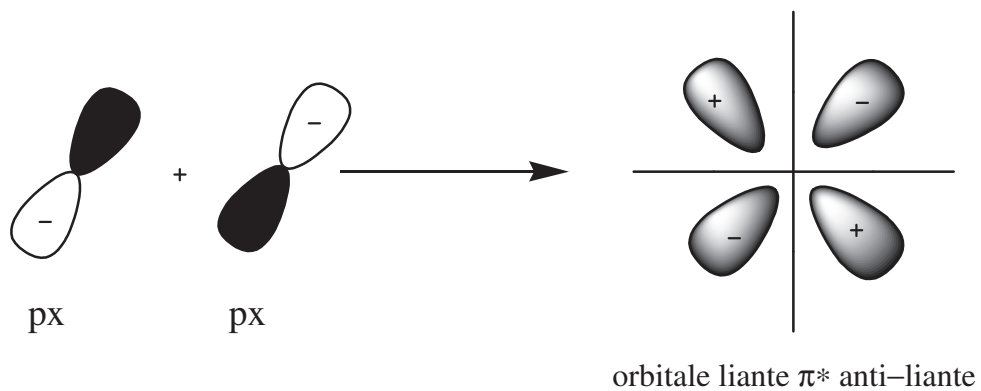
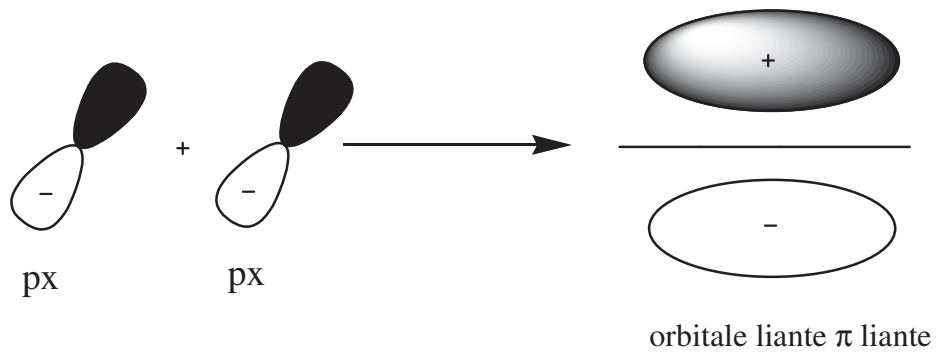


2- recouvrement de type latéral qui produit une orbitale moléculaire de type pi (π):

- Entre deux orbitales py:



- Entre deux orbitales px:



3.1.2. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires

Lorsque deux atomes sont liés, les électrons de valence occupent les orbitales moléculaires de liaison qui seront représentées sur un diagramme énergétique. Chaque orbitale moléculaire est représentée par un niveau énergétique plus ou moins élevé, selon le type de recouvrement dont elle est issue :

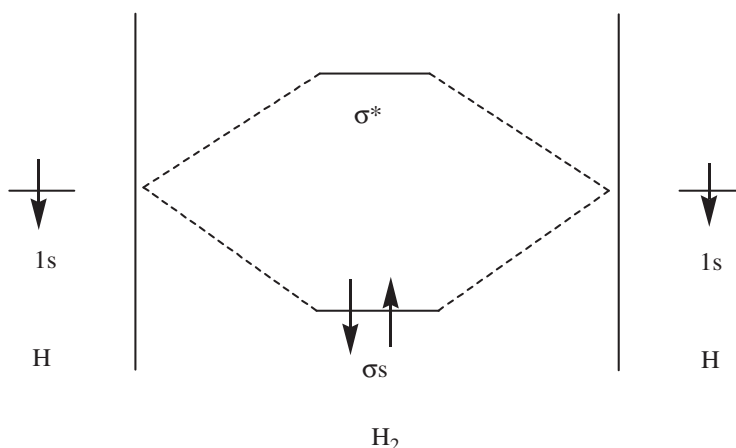
- L'orbitale moléculaire liante est plus stable que les orbitales atomiques dont elle est issue.
- L'orbitale moléculaire anti-liante est moins stable que les orbitales atomiques dont elle est issue.
- Une orbitale moléculaire liante est plus stable qu'une orbitale moléculaire anti-liante du même recouvrement.
- Un recouvrement latéral est plus faible qu'un recouvrement axial.
- Les orbitales moléculaires liantes formées à partir des orbitales atomiques p_x et p_y occupent le même niveau énergétique.
- L'occupation des orbitales moléculaires par les électrons de valence obéit aux mêmes règles que l'occupation des orbitales atomiques.
- Les énergies des orbitales moléculaires peuvent être obtenues par le calcul ou par des mesures expérimentales.

Sur ces postulats, l'ordre croissant des énergies des orbitales moléculaires peut être établi comme suit :

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

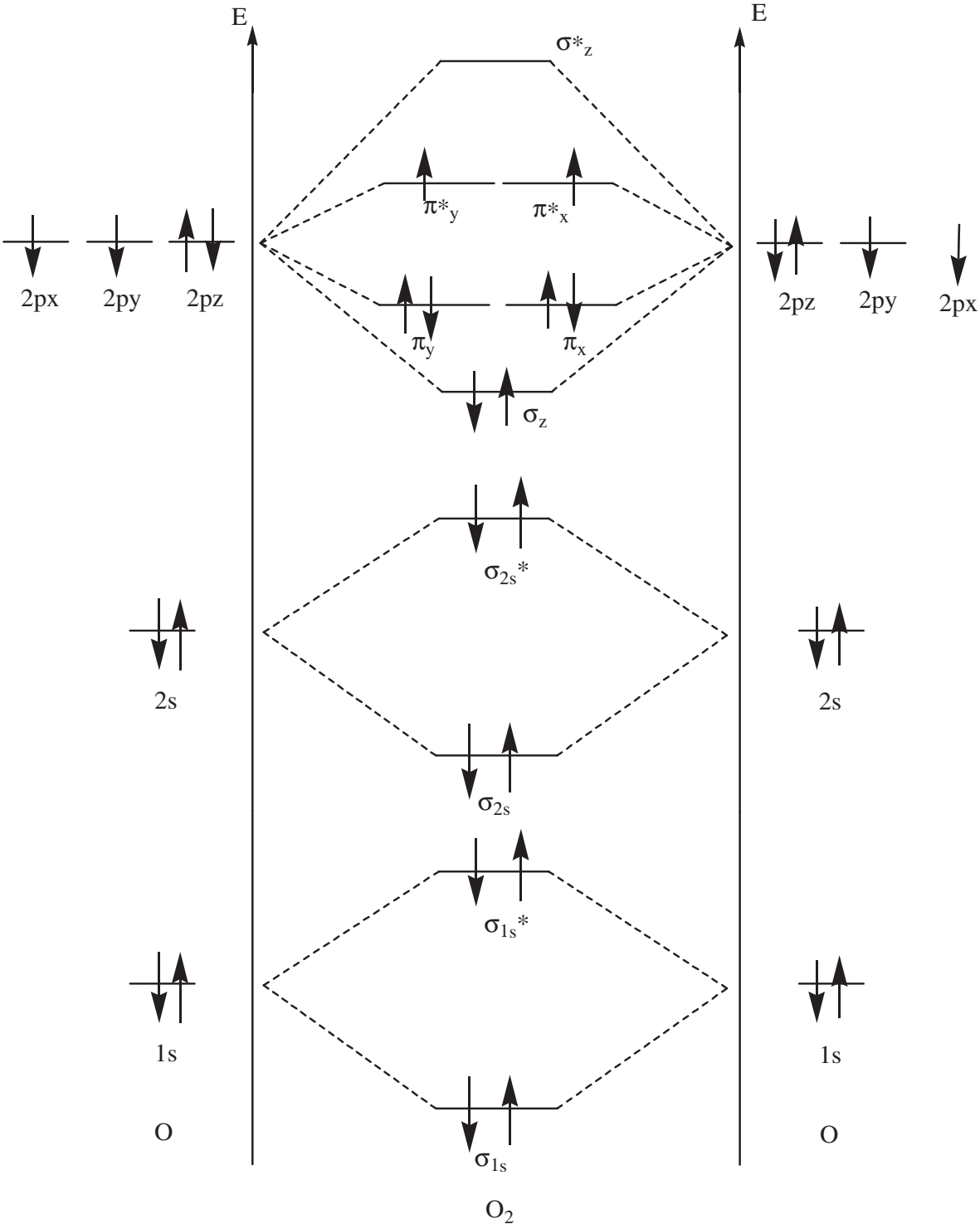
a- Cas des molécules homonucléaires :

Prenons l'exemple le plus simple : molécule d' H_2 . La combinaison linéaire des 2 orbitales atomiques conduit à la formation de 2 orbitales moléculaires, une liante (σ_s) d'énergie inférieure et une anti-liante (σ_s^*) d'énergie supérieure. Les électrons se répartissent ensuite en respectant le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund. Le diagramme des orbitales moléculaires se fait comme suit :



La structure électronique de la molécule H_2 : σ_s^2

Comme deuxième exemple, la molécule de dioxygène où il y aura des recouvrements entre les orbitales atomique p et formation de liaisons sigma (σ_z) et pi (π_x et π_y). Le diagramme d'orbitales moléculaires est le suivant :



La structure électronique de la molécule O_2 : $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2$

Remarque : pour les atomes possédant un nombre de charge inférieur ou égale à sept (tels que: ${}_5\text{B}$, ${}_6\text{O}$, ${}_7\text{N}$), la liaison (π) est plus stable que la liaison (σ_z) formée par recouvrement axial. De ce fait, le niveau énergétique des orbitales π serait plus inférieur que celui de l'orbitale (σ_z).

3.1.3. Indice de liaison

Le nombre de liaisons établies dans la molécule, appelé indice de liaison et noté I, peut être calculé par la formule suivante :

$$I = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}}{2}$$

Les électrons liants et antiliants occupent, respectivement, les orbitales liantes et les orbitales antiliantes.

Toute orbitale liante remplie par un doublet liant est déstabilisée par une orbitale remplie aussi par un doublet antiliant. De ce fait, la formule donnera uniquement le nombre d'électrons liants et les orbitales qui les portent sont stabilisantes.

La valeur de l'indice de liaison peut être un nombre entier ou fractionnaire ou même un zéro. Si elle est égale à zéro, la molécule ne peut exister dans des conditions normales.

L'indice de liaison de la molécule de dioxygène (O_2) établie plus haut est égale à:

$$\frac{10 - 6}{2} = 2$$

Il y a deux liaisons dans la molécule d' O_2 .

L'indice de liaison peut nous renseigner aussi sur l'évolution de la longueur de liaison et l'énergie de liaison entre les molécules. Lorsque l'indice de liaison augmente la longueur de liaison diminue et l'énergie de liaison augmente. D'après le tableau suivant, nous observons la relation entre ces trois propriétés pour B_2 , O_2 et N_2 :

Molécule	Indice de liaison	Longueur de liaison	Energie de liaison
B_2	1	1,59 Å	69 Kcal
O_2	2	1,21 Å	118 Kcal
N_2	3	1,10 Å	225 Kcal

Nous constatons que la liaison entre les deux atomes d'azote est la plus forte.

b- Molécules hétéronucléaires

Lorsque les orbitales atomiques qui participent aux liaisons sont différentes, les règles de recouvrement citées plus haut s'appliquent mais en tenant compte de quelques considérations:

- La différence d'électronégativité entre les deux atomes.
- Les orbitales de l'atome le plus électronégatif sont plus stables.
- La répartition de la charge électronique est dissymétrique.
- Les électrons sont attirés vers l'orbitale de valence la plus stable.
- Les orbitales moléculaires (π_x et π_y) sont plus stables que l'orbitale (σ_z) quel que soit le nombre de charge z des atomes.

Prenons comme exemple la molécule BN. L'azote est plus électronégatif que le bore, ses orbitales sont plus stable et de niveau d'énergie inférieur. Le diagramme des orbitales moléculaire est représenté uniquement avec les orbitales atomique de valences.

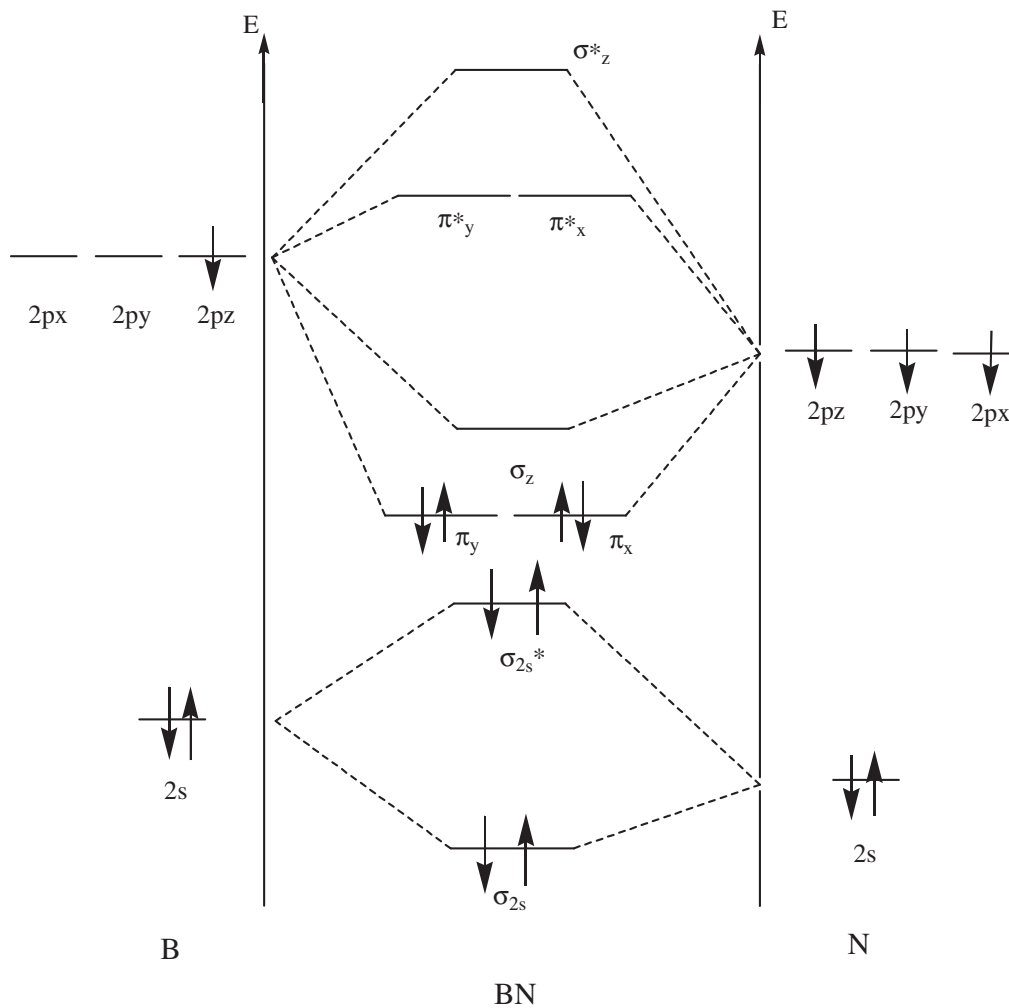


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de BN

L'indice de liaison peut être calculé pour cette molécule : $I = \frac{6-2}{2} = 2$. Deux liaisons peuvent être établies entre le bore et l'azote. L'une des deux est une liaison de coordination.

De la même manière, le diagramme des orbitales moléculaires de la molécule CN^- peut être établi. Trois liaisons relient ces deux atomes comme l'indique le calcul de l'indice de liaison:

$$I = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

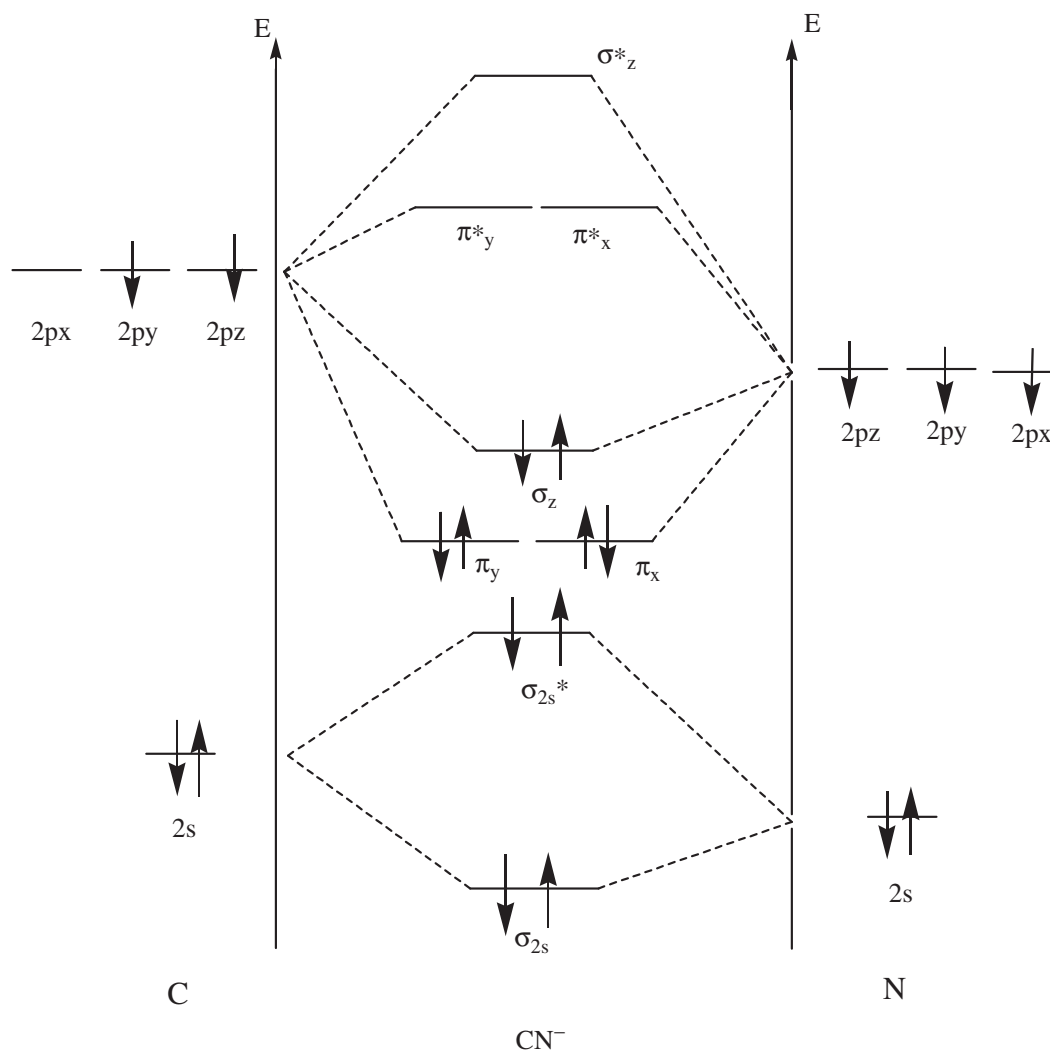


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de CN^-

Cas particulier:

Certaines molécules diatomiques hétéronucléaires présentant une grande différence d'électronégativité entre ces atomes, tels que LiF et HF , forment une liaison par combinaison linéaire entre l'orbitale atomique (ns) du premier atome (le moins électronégatif) et l'orbitale atomique (npz) du second atome (le plus électronégatif). Cette particularité réside dans le fait que les énergies des orbitales (ns) et (npz) sont voisines.

Prenons comme exemple la molécule HF. Les énergies des orbitales atomiques de l'hydrogène et du fluore sont données dans le tableau suivant:

	E (1s)	E (2s)	E (2p)
H	-13,6 eV	--	--
F	-717,92 eV	-42,8 eV	-19,9 eV

Nous observons bien que E (1s) de l'hydrogène et E (2p) du fluore sont voisine. La liaison entre ces deux atomes s'établit par combinaison de ces deux orbitales.

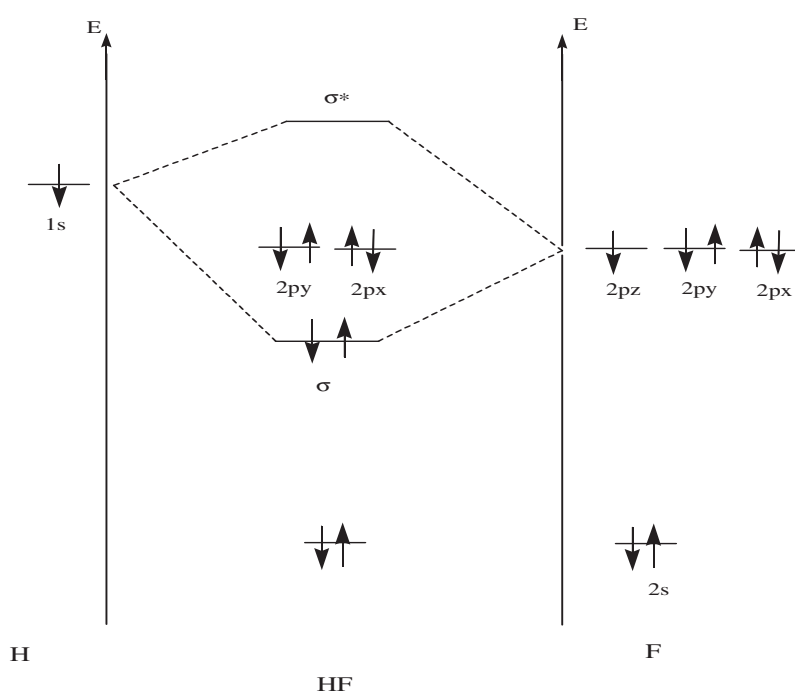


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de HF

Pour ce qui est des orbitales $2p_x$ et $2p_y$ n'ayant pas participé à la formation de la liaison, elles sont des doublets non liants.

3.1.4. Propriétés magnétiques des molécules :

Dans un champ magnétique, une molécule peut être attirée ou repoussée :

- Si la molécule porte des électrons célibataires, elle est attirée par le champ magnétique et elle est dite paramagnétique.
- Si la molécule ne porte que des doublets (pas d'électrons célibataires), elle est repoussée par le champ magnétique et elle est dite diamagnétique.

Dans les exemples traités plus haut, nous observons que les molécules H_2 , BN, HF et CN^- sont diamagnétiques tandis que la molécule O_2 est paramagnétique.

4. Les molécules polyatomiques et la théorie de l'hybridation :

4.1. introduction

Les molécules polyatomiques ne trouvent pas une explication pour la formation de leurs orbitales moléculaires où elles présentent quelques contradictions:

- Les orbitales moléculaires formées ont des formes identiques
- Les orbitales moléculaires formées ont des énergies égales.
- Ces même orbitales moléculaires sont formées par différents types de combinaisons d'orbitales atomiques, tel que : (s-s), (s-p) ou (p-p). Si tel était le cas, la molécule aurait des liaisons différentes dans leur forme et leur énergie !

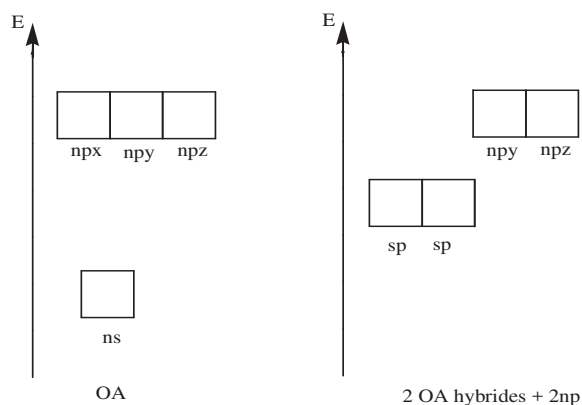
Ces contradictions ont été surmontées par **Linus Pauling** qui a admis que les orbitales qui interviennent effectivement dans l'établissement des liaisons chimiques ne sont pas des orbitales atomiques pures (s, p ou d) mais des orbitales mixtes dites hybrides obtenues par combinaison (hybridation) de ces orbitales atomiques pures. Ces orbitales hybrides ont même forme et même énergie et permettent de former des liaisons chimiques identiques et plus fortes que celles qui pourraient être obtenues avec des orbitales pures.

Les nouvelles orbitales atomiques formées après hybridation adoptent des arrangements qui assurent le maximum de stabilité où les doublets électroniques sont placés le plus loin possible.

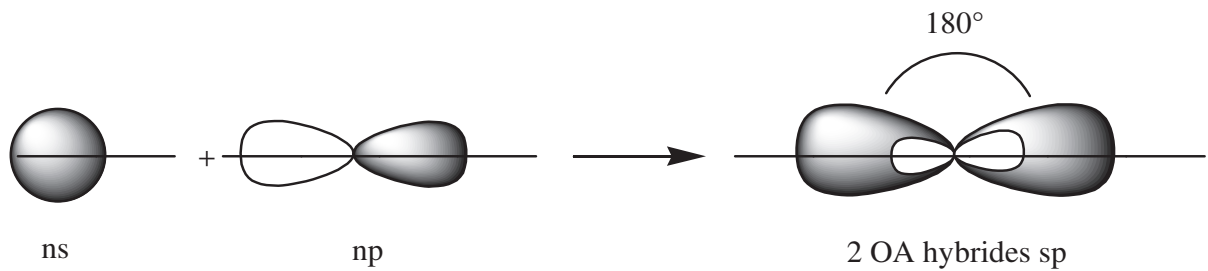
Selon le type et le nombre des orbitales atomiques hybridées, nous distinguons plusieurs types d'hybridation :

4.2. Hybridation linéaire (sp):

lorsqu'une orbitale atomique (ns) et une orbitale atomique (np) sont hybridées, deux orbitales moléculaires hybrides de type (sp) sont obtenues.



Ces deux orbitales atomiques hybrides pointent à 180° l'une de l'autre. Cette disposition présente le maximum de stabilité pour l'atome qui est en cours de former ces liaisons.

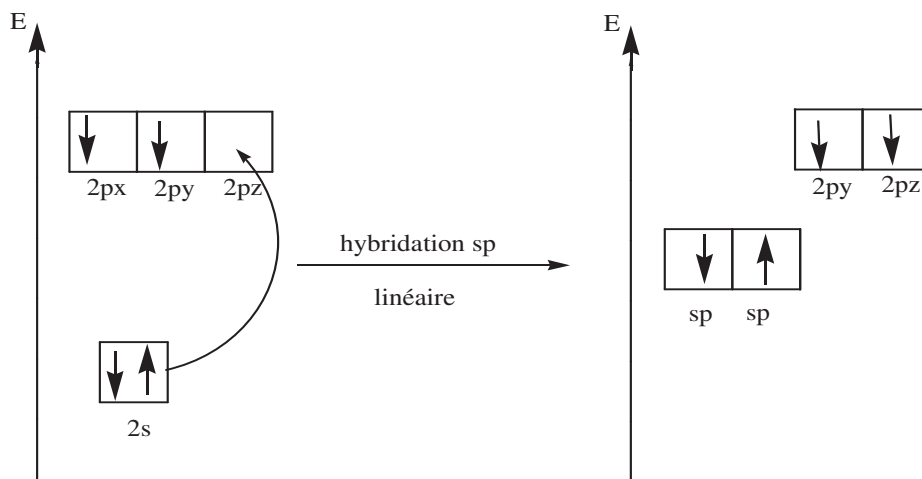


Tous les atomes ayant subi une hybridation de type (sp) forment des molécules de type AX₂. Les deux orbitales atomiques hybridées (sp) forment deux liaisons (sigma). Les deux orbitales atomiques non hybridées (np_y et np_z) remplies à moitié peuvent former deux liaisons (pi) d'une triple liaison.

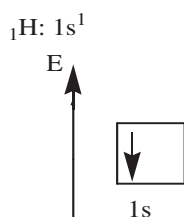
Prenons comme exemple la molécule C₂H₂ :

- C₂H₂ :

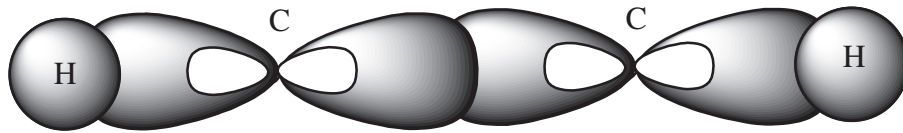
${}_6\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2$



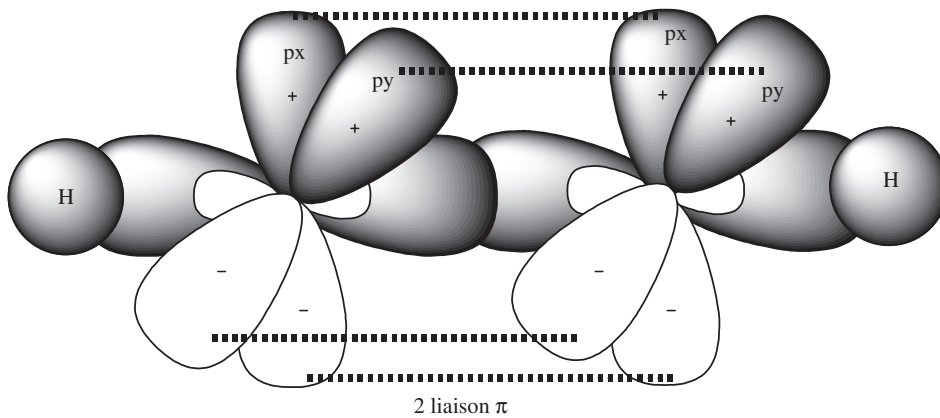
promotion d'un é de la 2s à la 2p



Chaque carbone possède deux orbitales hybrides (sp). Deux orbitales hybrides (sp), une de chaque carbone, se combinent pour donner une liaison C-C de type sigma (σ). Les deux autres se combinent chacune avec une orbitale (1s) de l'hydrogène pour donner ainsi une liaison C-H de type sigma (σ).



Les deux orbitales (px et py) non hybridées de chaque carbone, perpendiculaires au plan des orbitales (sp) et remplies à moitié, se recouvrent latéralement en donnant deux liaisons (pi) :

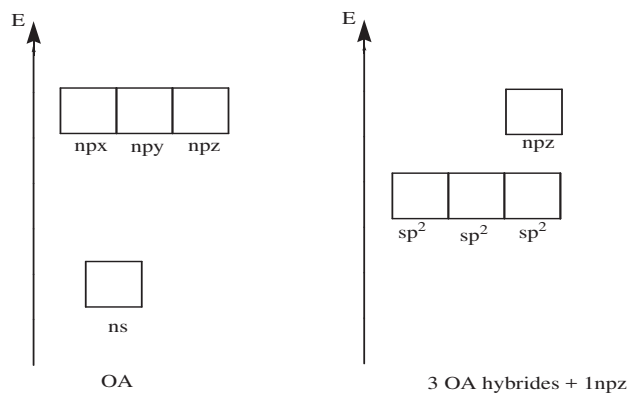
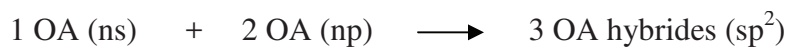


Donc, en tout, la molécule C_2H_2 est constituée de trois liaisons C-C : deux liaisons (pi) et une liaison (sigma) et de deux liaisons C-H de type (sigma) comme démontré par LEWIS ci-dessous :

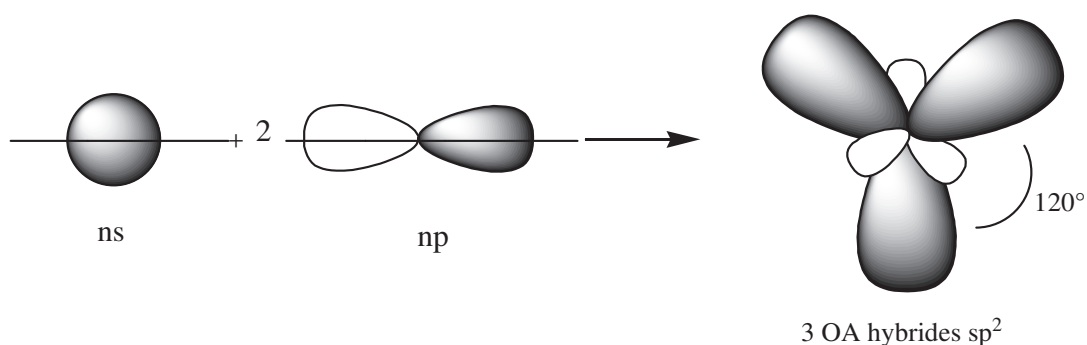


4.3. Hybridation trigonale (sp^2) :

elle consiste à combiner une orbitale (ns) et deux orbitales (np) pour produire trois orbitales moléculaires (sp^2).



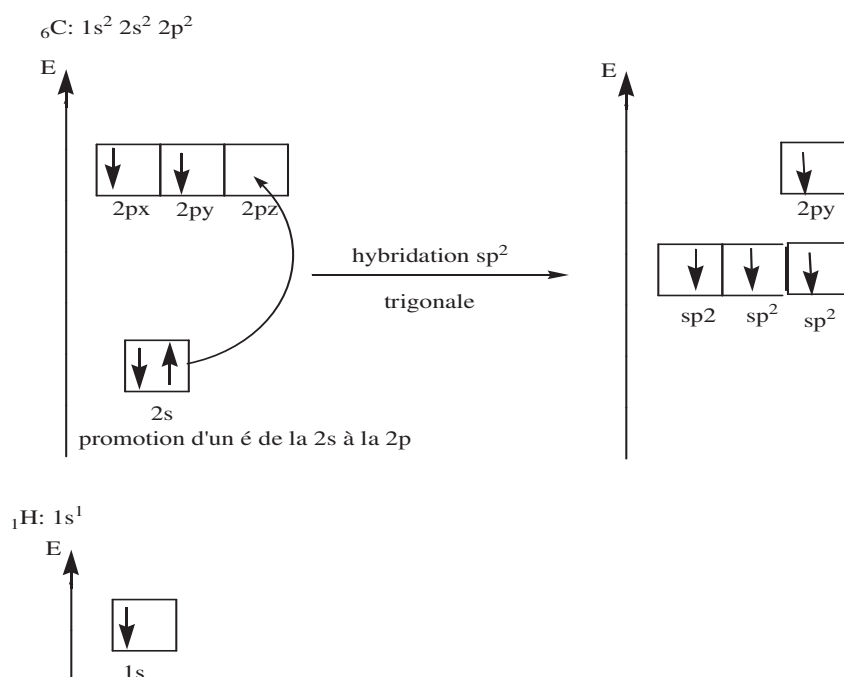
Pour un maximum d'éloignement des doublets électroniques, ces trois orbitales hybrides s'arrangent dans un plan en formant un angle de 120° entre elles.



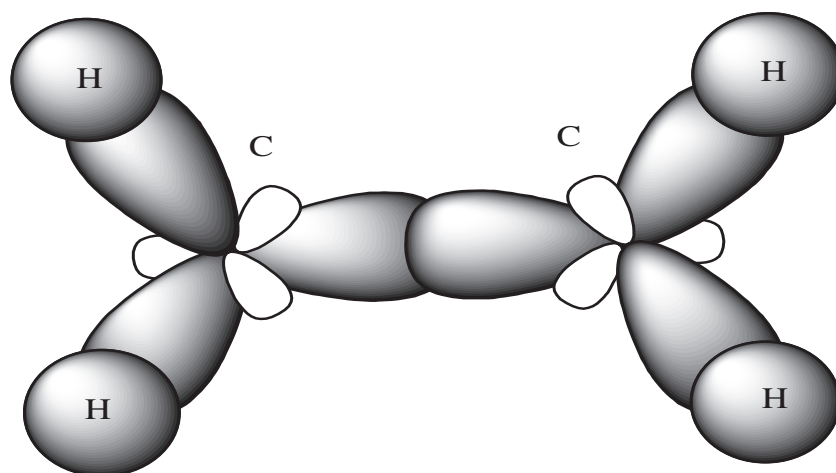
Tous les atomes ayant subi une hybridation de type (sp^2) forment des molécules de type AX_3 ou AX_2E . Un doublet libre est une orbitale hybride sp^2 . Les trois orbitales hybrides (sp^2) forment trois liaisons (sigma). L'orbitale atomique non hybridé (np_z) remplie à moitié peut former une liaison (π) d'une double liaison.

Comme modèle pour ce type d'hybridation, la molécule C_2H_4 :

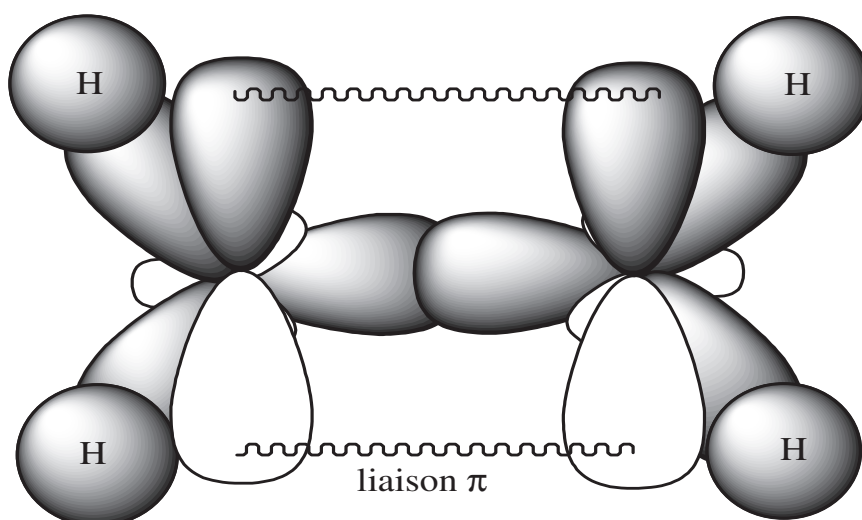
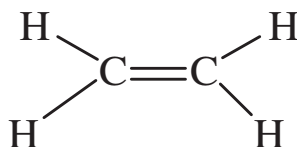
- C_2H_4



Chaque carbone hybridé possède trois orbitales hybrides sp^2 . Une orbitale sp^2 d'un carbone se combine avec une orbitale sp^2 de l'autre carbone pour former une liaison C-C de type sigma. Les deux autres orbitales sp^2 se combinent chacune avec une orbitale (s) d'un hydrogène :

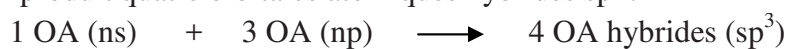


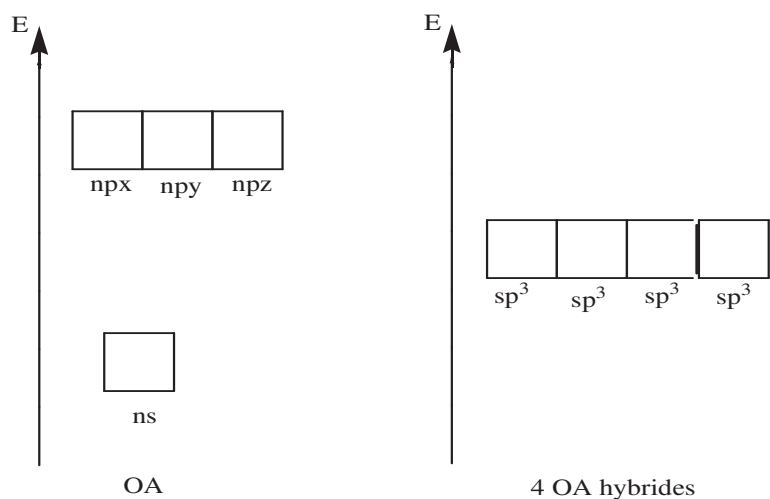
Les deux orbitales intactes non hybridées à moitié remplies et perpendiculaires au plan des orbitales sp² se recouvrent latéralement pour former une liaison C-C de type (pi). Selon LEWIS, la molécule se présente comme suit :



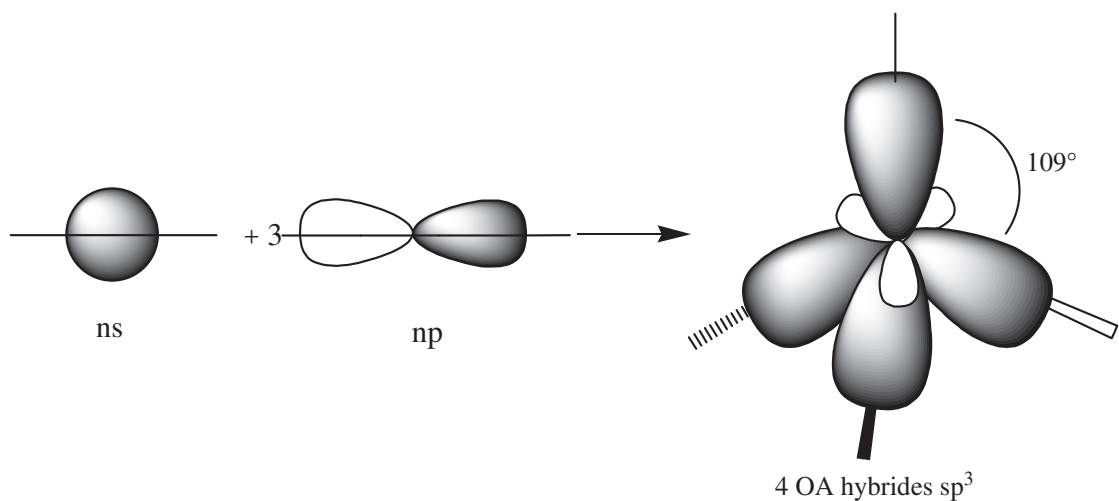
4.4. Hybridation tétraédrique (sp³) :

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale (ns) et trois orbitales (np). Ce type d'hybridation produit quatre orbitales atomiques hybrides sp³ :

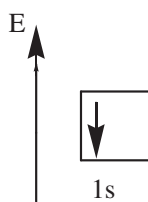
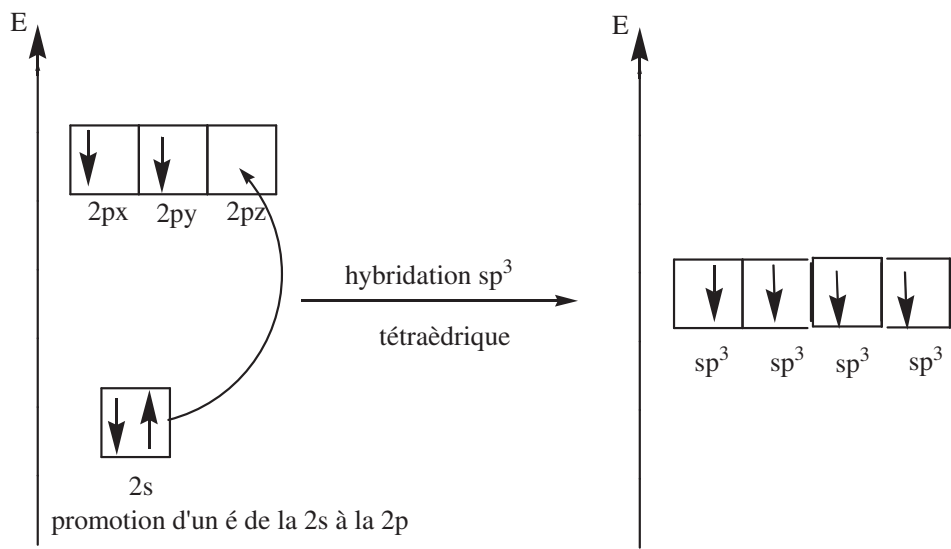
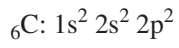




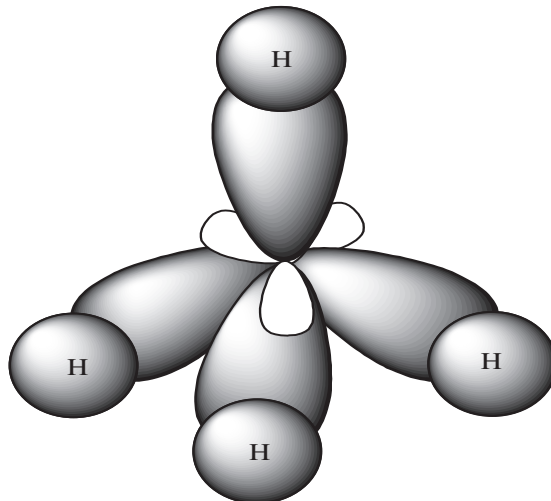
Ces quatre orbitales atomiques hybrides sont orientées vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier éloignées de 109° les unes des autres.



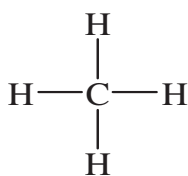
Tous les atomes ayant subi une hybridation de type (sp³) forment des molécules de type AX₄ ou AX₃E₁ ou AX₂E₂. Un doublet libre est une orbitale hybride sp³. La molécule CH₄ est un modèle idéal pour ce type d'hybridation :



Les quatre orbitales hybrides sp^3 se recouvrent chacune avec une orbitale $1s$ d'un atome d'hydrogène comme sur le schéma :

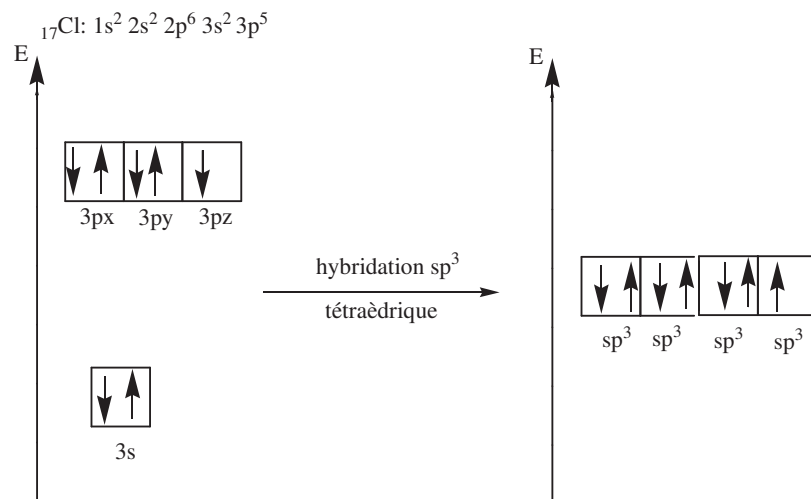
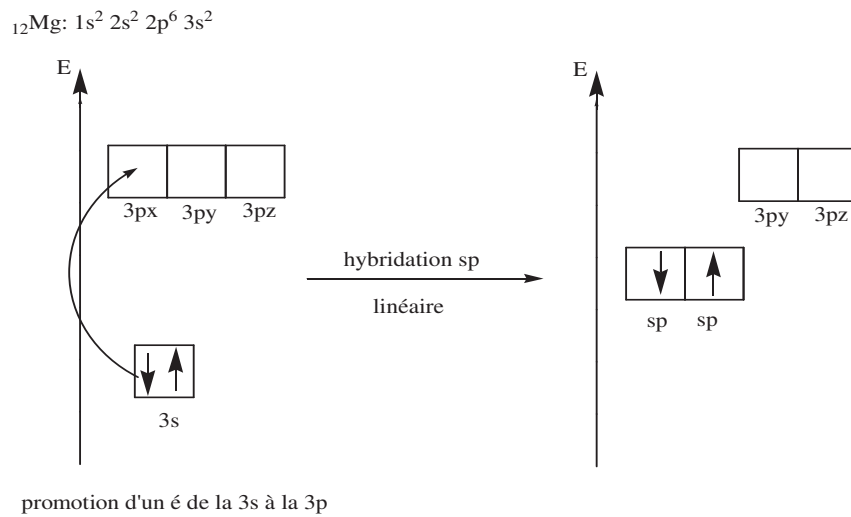


Donc, globalement la molécule CH_4 est formée de quatre liaisons sigma :

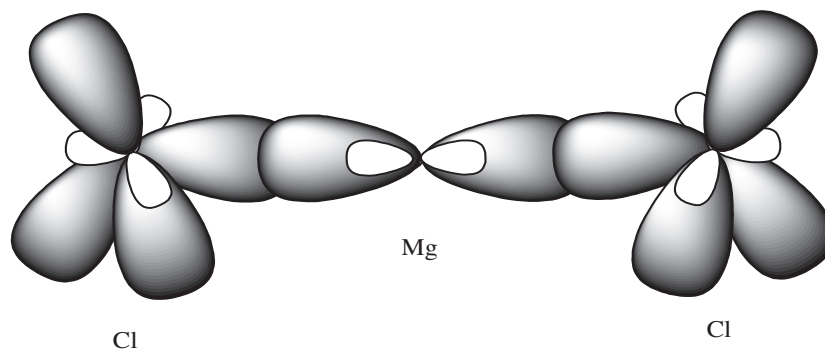


Autres exemples: Nous pouvons représenter d'autres types de molécules de différents types d'hybridation tels que MgCl_2 et AlCl_3 où nous présentons la nature de l'hybridation de tous les atomes de la molécule.

- MgCl_2



La molécule MgCl_2 se forme par établissement de deux liaisons entre les orbitales hybrides sp du Mg et sp^3 du Cl :

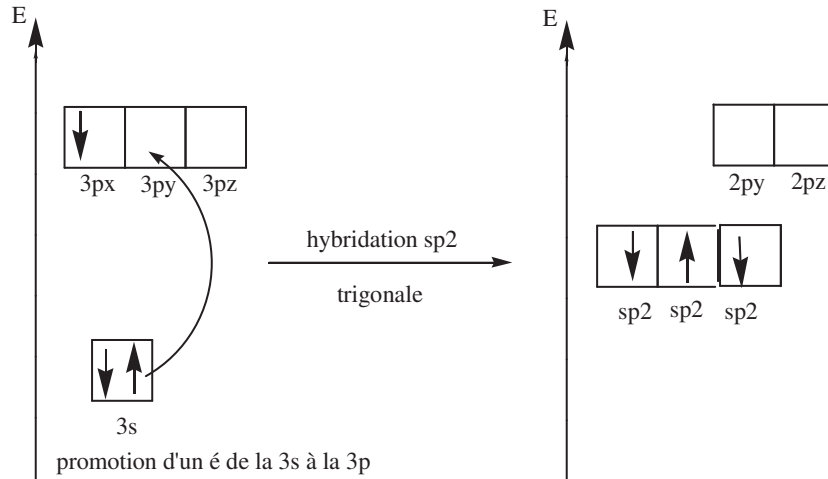


D'après cette figure, nous avons deux liaisons Mg-Cl de type sigma (σ) :

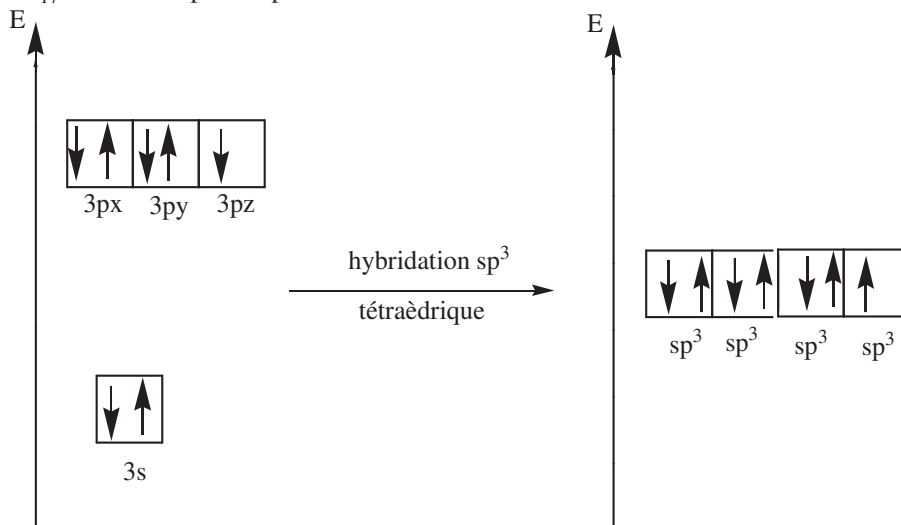


- AlCl_3 :

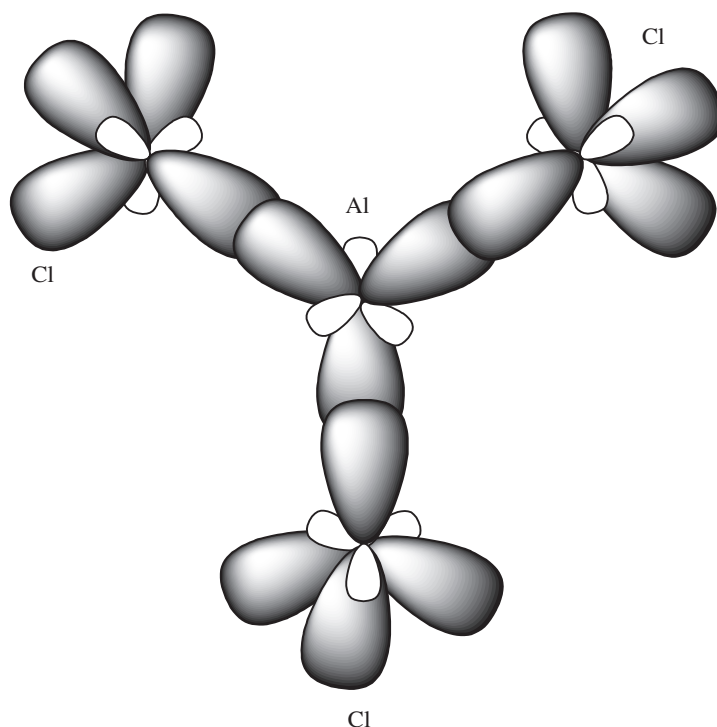
${}_{13}\text{Al}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$



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



Chaque orbitale sp^2 de l'aluminium se combine avec une orbitale sp^3 du chlore. Il y aura en tout trois liaisons Al-Cl de type sigma arrangé dans un plan trigonal.



4.5. Hybridation type sp^3d , sp^3d^2 et plus :

Les orbitales (nd) peuvent aussi combiner avec les orbitales (ns) et (np) pour produire des orbitales hybrides de types sp^3d , sp^3d^2 et sp^3d^3selon le nombre de liaison que l'atome a besoin de former. Les atomes de ces types d'hybridation forment cinq, six ou sept ...liaisons.

Les molécules de type AX_5 , AX_4E_1 , AX_3E_2 et AX_2E_3 décrivent bien l'hybridation de type sp^3d de géométrie de base bipyramide à base triangulaire.

Les molécules de type AX_6 , AX_5E_1 , AX_4E_2 , AX_3E_3 et AX_2E_4 décrivent bien l'hybridation de type sp^3d^2 de géométrie de base bipyramide à base carrée (octaèdre).

EXERCICES

Exercice 01

- 1- Représenter selon LEWIS les atomes et les molécules suivants :
B, C, F, Ar, Br, Br₂, H₂S, NH₃, NH₄⁺, CH₄, CH₂, PCl₃, NCl₃.
- 2- Vérifier la règle de l'octet des atomes centraux.
- 3- Expliquer la formation de CH₄, PCl₅ et SF₆.
- 4- Expliquer l'inexistence de la molécule NCl₅.
- 5- Représenter, selon la théorie de la VSEPR, la géométrie des molécules citées plus haut.
- 6- Comparer l'angle de valence des molécules H₂S, NH₃ et CH₄.

Exercice 02

- Soit les molécules suivantes :

	OCl ₂	OF ₂	SCl ₂
Angle de valence	111°	105°	103°

- 1- Représenter leurs formes géométriques selon la théorie de la VSEPR.
- 2- Discuter la différence de l'angle de valence de ces molécules.

- Soit les molécules suivantes :

	CH ₂ =CH ₂	CH ₂ =NH	CH ₂ =O
Angle de valence (HCH)	120°	119°	116°

- 1- Représenter leurs formes géométriques selon la théorie de la VSEPR (C est l'atome central).
- 2- Discuter la différence de l'angle de valence HCH dans ces molécules.
- 3- Préciser l'état d'hybridation des atomes C, N et O.

Exercice 03

Le moment dipolaire d'une molécule peut être calculé par la somme vectorielle des moments dipolaires de ces liaisons.

- 1- Représenter selon VSEPR la géométrie de la molécule d'eau.
- 2- Sachant que l'angle de valence de la molécule d'eau a pour valeur de 105°, Calculer son moment dipolaire.
- 3- Calculer le pourcentage ionique (I) de liaison O-H dans la molécule d'eau.

Données : $\mu_{(OH)} = 1,51 \text{ D}$, $l_{(OH)} = 0,96 \text{ \AA}$.

Exercice 04

1- Compléter le tableau suivant :

	F	Cl	Br	I
EN	4	3,1	2,96	2,66
L_{H-X} (A°)	0,92	1,27	1,40	1,61
μ_{theo} de H-X (D)				
μ_{exp} de H-X (D)	1,82	1,07	0,79	0,38
I (%) de H-X				

- 2- Justifier la différence d'électronégativité (EN) de ces halogènes.
- 3- Les valeurs des moments dipolaires expérimentaux sont différentes de celles des moments théoriques. Que conclut-t-on quant à la nature de la liaison H-X ?
- 4- Discuter l'effet de l'électronégativité (EN) sur la nature de la liaison H-X.

Exercice 05

- 1- Etablir le digramme énergétique des molécules C₂ et N₂.
- 2- En déduire leurs configurations électroniques.
- 3- Calculer leurs indices de liaison et comparer leurs stabilités.

Exercice 06

- 1- Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires des molécules hétéro-nucléaires suivantes : CO, CO⁺ et CO⁻.
- 2- En déduire leurs configurations électroniques et leurs indices de liaison.
- 3- Classer les par ordre croissant de leurs énergie de liaison.
- 4- Indiquer leurs propriétés magnétiques.

SOLUTIONS DES EXERCICES

TABLEAU PERIODIQUE

Exercice 1

1- Structure électronique, groupe et période :

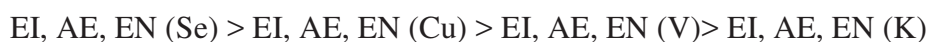
élément	structure électronique	période	groupe
$_{19}\text{K}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	4	IA
$_{23}\text{V}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$	4	VB
$_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^9$	4	IB
$_{34}\text{Se}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$	4	VIA
$_{16}\text{S}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	3	VIA
$_{8}\text{O}$	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	VIA

2- Classement de EI, AE et EN :

Dans une même colonne (même groupe), ces propriétés augmentent lorsque la distance qui sépare le noyau de l'électron de valence de l'atome diminue car les interactions sont plus fortes. Les atomes (O, S et Se) appartiennent à la même colonne, et selon leurs périodes n (la distance augmente avec le n) nous les classons comme suit :



Dans une même période, ces propriétés augmentent lorsque la charge du noyau augmente puisque la distance est la même pour tous les éléments de la même période car les interactions sont plus fortes entre l'électron de valence et le noyau. De ce fait, le classement pour les atomes (K, V, Cu et Se) est comme suit :



Le classement de EI, AE, EN pour tous ces atomes serait :



3- Métaux de transition : (V, Cu). Alcalin : (K). non-métaux : (O, S, Se).

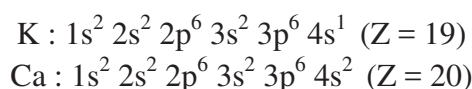
Exercice 2

1- L'énergie d'ionisation (EI) d'un élément chimique est l'énergie minimale qu'il faut pour extraire l'électron de valence à l'état fondamental de cet élément à l'état gazeux.

- 2- ${}_{4}\text{Be} : 1s^2 \underline{2s^2}$, d'après sa couche de valence, le Be appartient à la famille des alcalino-terreux.
- 3- ${}_{8}\text{O} : 1s^2 \underline{2s^2 2p^4}$: l'oxygène appartient au bloc P.
- 4- Les éléments suivants ${}_{7}\text{N}$, ${}_{15}\text{P}$ et ${}_{33}\text{As}$ appartiennent à la même colonne, l'énergie de première ionisation (EI) diminue de ${}_{7}\text{N}$ à ${}_{33}\text{As}$ car la distance entre l'électron de valence et le noyau (rayon de l'atome) diminue ainsi que les interactions entre eux.
- 5- Les éléments de la même période que l'azote sont : ${}_{3}\text{Li}$, ${}_{4}\text{Be}$, ${}_{5}\text{B}$ et ${}_{6}\text{C}$. Théoriquement, l'énergie d'ionisation (EI) augmente dans une même période lorsque la charge du noyau augmente. Dans cette série d'éléments, l'EI augmente de ${}_{3}\text{Li}$ à ${}_{7}\text{N}$. mais les valeurs données dans le tableau montre que le bore (${}_{5}\text{B} : 1s^2 2s^2 2p^1$) possède une valeur de EI qui sort du classement, une EI qui est inférieure à celle de (${}_{4}\text{Be}$). Le bore possède un électron de valence célibataire qui est facile à extraire par rapport à celui de Be qui a une couche de valence saturée.

Exercice 3

- 1- Le potassium appartient à la période 4 et au groupe IA, cela veut dire qu'il possède une couche de valence de type : $4s^1$. Le calcium appartient à la période 4 et au groupe IIA, cela veut dire qu'il possède une couche de valence de type : $4s^2$. Leurs configurations électroniques et leurs numéros atomiques seraient respectivement :



Le potassium (K) peut former facilement un cation K^+ car c'est plus facile d'arracher son électron célibataire. Le cation formé possède une structure électronique identique à celle du gaz rare qui lui est proche (${}_{18}\text{Ar}$) avec une couche de valence très stable. C'est l'ion le plus stable que peut former le K.

Le calcium peut libérer deux électrons et former Ca^{2+} . La structure du cation formée est identique à celle du gaz rare le plus proche (${}_{18}\text{Ar}$). Ce cation a une structure stable donc c'est le cation le plus stable que peut former le Ca.

- 2- Dans une même période, le rayon diminue avec l'augmentation de la charge du noyau puisque les interactions augmentent entre le noyau et l'électron de valence (effet de charge). Dans une colonne, l'effet de distance qui l'emporte, par conséquent le rayon de l'atome augmente lorsque le numéro de la période augmente car les interactions diminuent entre l'électron de valence et le noyau.
- 3- En se basant sur la réponse de la question 2, nous attribuons la valeur de $2,2\text{Å}$ au rayon du ${}_{19}\text{K}$ et la valeur de $1,8\text{Å}$ au rayon du ${}_{20}\text{Ca}$.

Exercice 4

1- Configuration électronique de F, Cl et Br :

- Le fluor (F) appartient au groupe VIIA et à la période 2, sa configuration électronique se termine par $2s^2 2p^5 : 1s^2 2s^2 2p^5$.
- Le chlore (Cl) appartient au groupe VIIA et à la période 3, sa configuration électronique se termine par $3s^2 3p^5 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.
- Le brome (Br) appartient au groupe VIIA et à la période 4, sa configuration électronique se termine par $4s^2 4p^5 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$.

2- Numéro atomique :

$$Z(\text{F}) = 9, Z(\text{Cl}) = 17, Z(\text{Br}) = 35.$$

3- Ces trois éléments appartiennent au même groupe. Dans un même groupe, l'électronégativité (EN) dépend de la distance (rayon atomique) entre l'électron de valence et le noyau : si cette distance augmente, les interactions entre eux diminuent et l'EN diminue aussi. D'autre part, cette distance augmente avec le numéro de la période. Par conséquent, nous attribuons la valeur de 3,98 à l'EN du Fluore (F), la valeur de 3,16 à l'EN du chlore (Cl) et la valeur de 2,96 à l'EN du Brome (Br).

Exercice 5

1- La structure électronique du bore: le bore (B) appartient au groupe IIIA et à la période 2, sa configuration électronique se termine par $2s^2 2p^1 : 1s^2 2s^2 2p^1$.

La charge effective (Z^*) se calcule suivant la loi suivante :

$$Z^* = Z_{reel} - \sum \sigma_{ij}$$

${}_5\text{B} : 1s^2 2s^2 2p^1$	$Z^* = 5 - (2 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 2,6$
${}_5\text{B}^+ : 1s^2 2s^2$	$Z^* = 5 - (1 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 2,95$
${}_5\text{B}^{++} : 1s^2 2s^1$	$Z^* = 5 - (0 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 3,3$
${}_5\text{B}^{+++} : 1s^2$	$Z^* = 5 - (1 \times 0,31) = 4,69$

Nous observons que $Z^* ({}_5\text{B}^{+++}) > Z^* ({}_5\text{B}^{++}) > Z^* ({}_5\text{B}^+) > Z^* ({}_5\text{B})$. La valeur de la charge effective dépend de l'effet écran des électrons internes. L'effet écran augmente avec le nombre des électrons internes, par conséquent la charge effective Z^* diminue.

2- Calcul de l'énergie de la première ionisation: $EI_1 = E(B^+) - E(B)$.

$$E_B = 3 \times E_{2s2p} + 2 \times E_{1s}$$

$$E_{B^+} = 2 \times E_{2s} + 2 \times E_{1s}$$

$$\begin{aligned} EI_1 &= 2 \times E_{2s} - 3 \times E_{2s2p} = -2 \times \frac{13,6}{n^2} (Z_{B^+}^*)^2 + 3 \times \frac{13,6}{n^2} (Z_B^*)^2 \\ &= -\frac{2 \times 13,6 \times 2,95}{4} + \frac{3 \times 13,6 \times 2,6}{4} = 6,46 \text{ eV} \end{aligned}$$

3- Calcul de l'énergie de la deuxième ionisation: $EI_2 = E(B^{++}) - E(B^+)$.

$$E_{B^{++}} = 1 \times E_{2s} + 2 \times E_{1s}$$

$$E_{B^+} = 2 \times E_{2s} + 2 \times E_{1s}$$

$$\begin{aligned} EI_2 &= 1 \times E_{2s} - 2 \times E_{2s} = -1 \times \frac{13,6}{n^2} (Z_{B^{++}}^*)^2 + 2 \times \frac{13,6}{n^2} (Z_{B^+}^*)^2 \\ &= -\frac{1 \times 13,6 \times 3,3}{4} + \frac{2 \times 13,6 \times 2,95}{4} = 8,48 \text{ eV} \end{aligned}$$

4- Commentaire: $EI_2 > EI_1$. L'énergie de la deuxième ionisation est plus importante que celle de la première ionisation car l'effet écran a diminué et les interactions électron-noyau ont augmenté.

Exercice 6

1- Les trois éléments appartiennent au même groupe. Dans un même groupe, l'effet écran augmente avec le nombre de couches (n) ainsi que la charge effective.

Structure électronique	Période/groupe	Charge effective : $Z^* = Z_{\text{reel}} - \sum \sigma_{ij}$
${}_8\text{O} : 1s^2 \underline{2s^2 2p^4}$	2 / VIA	$Z^* = 8 - (5 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 3,45$
${}_{16}\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^4}$	3 / VIA	$Z^* = 16 - (5 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) = 10,55$
${}_{34}\text{Se} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^{10} 4p^4}$	4 / VIA	$Z^* = 34 - (5 \times 0,35 + 18 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1) = 27,05$

2- Puisque l'effet écran augmente avec le nombre de couches, donc les interactions électron-noyau diminuent ainsi que l'électronégativité. De ce fait, l'EN peut être classée pour ces trois éléments selon cet ordre : $EN(\text{O}) > EN(\text{S}) > EN(\text{Se})$.

Exercice 7

1- La Couche de valence est la dernière couche qu'un élément chimique peut l'avoir dans sa configuration électronique, elle est appelée aussi « couche externe » et elle contient les électrons les plus externes appelés aussi électrons de valence. lorsqu'une couche de valence est totalement remplie, une autre couche de valence commence à se remplir, comme c'est indiqué sur le tableau suivant :

Couche de valence	$ns^{1 \rightarrow 2}$	$ns^2 (n-1) d^{1 \rightarrow 10}$	$ns^2 (n-1) d^{0 \rightarrow 10} np^{1 \rightarrow 6}$
Bloc	S	d	P

2- Structure électronique, groupe et période :

${}_{30}\text{Zn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^{10}}$	IB / 4
${}_{31}\text{Ga} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^{10}} 4p^1$	IIIA / 4
${}_{33}\text{As} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^{10}} 4p^3$	VA / 4
${}_{34}\text{Se} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^{10}} 4p^4$	VIA / 4

3- Le zinc (Zn) et le gallium (Ga) appartiennent à la même période. selon leurs emplacements dans le tableau périodique et leurs charges nucléaires, le rayon atomique du Ga doit être inférieur à celui du Zn par conséquent l'énergie de première ionisation du Ga doit être supérieure à celle du Zn (effet de charge).

Le même raisonnement est appliqué sur les deux éléments: As et Se. La charge nucléaire (Z) du Se est plus importante que celle de As, donc le rayon de Se est inférieur à celui de As et l'énergie de première ionisation de Se doit être plus importante que celle de As.

4- Calcul de la charge effective de Zn et As:

Structure électronique	Charge effective $Z^* = Z_{\text{reel}} - \sum \sigma_{ij}$
${}_{30}\text{Zn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^{10}}$	$Z^* = 30 - (1 \times 0,35 + 0,85 \times 18 + 8 \times 1 + 2 \times 1) = 4,35$
${}_{31}\text{Ga} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^{10}} 4p^1$	$Z^* = 31 - (2 \times 0,35 + 18 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1) = 4,95$

5- D'après les valeurs expérimentales des énergies de première ionisation des quatre éléments, nous déduisons que:

- Entre le Zn et le Ga, contrairement à la théorie (réponse 4), la valeur expérimentale de EI de Ga est inférieure à celle de Zn. Ceci est dû à la nature de la couche de valence de Ga qui contient un électron célibataire ($4p^1$) faiblement lié et facile à arracher. Alors que la couche de valence de Zn est totalement remplie et saturée où les électrons de valence sont fortement liés. Cette hypothèse est prouvée par le calcul de la charge effective où le Zn présente un effet écran moins important que le Ga.
- Entre le As et le Se, nous observons la même chose. L'As possède une couche de valence semi-saturée (3 électrons dans la couche p). C'est une configuration qui est considérée aussi stable que les structures totalement saturées, donc expérimentalement l'énergie de première ionisation de l'As doit être supérieure à celle de Se.

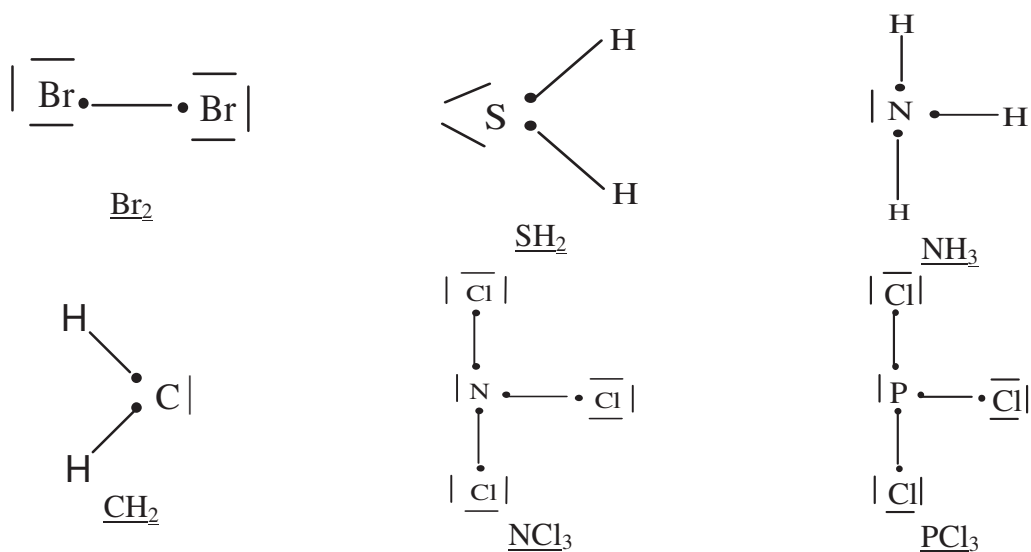
LIAISONS CHIMIQUES

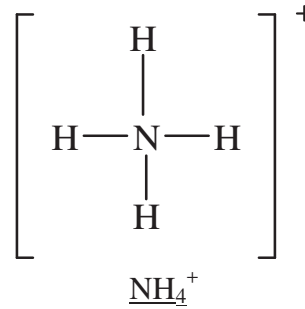
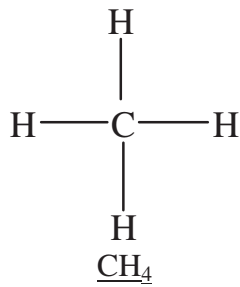
Exercice 1

1- Les étapes à suivre pour une représentation de lewis :

- Faire la configuration électronique de l'atome
- Identifier la couche de valence.
- Représenter la en cases quantiques
- Entourer l'atome par des points (électrons célibataires) et des tirets (doublets d'électrons).
- Dans le cas des molécules, les liaisons entre atomes se font entre électrons célibataires.

Structure électronique	Représentation de LEWIS
${}_5\text{B} : 1s^2 \underline{2s^2} 2p^1$	• B
${}_6\text{C} : 1s^2 \underline{2s^2} 2p^2$	• • C
${}_9\text{F} : 1s^2 \underline{2s^2} 2p^5$	F •
${}_{18}\text{Ar} : 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2} \underline{3p^6}$	Ar
${}_{35}\text{Br} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$	Br •
${}_{32}\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$	< S •
${}_7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$	N ••
${}_{15}\text{P} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	P ••
${}_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	Cl •

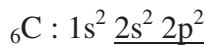




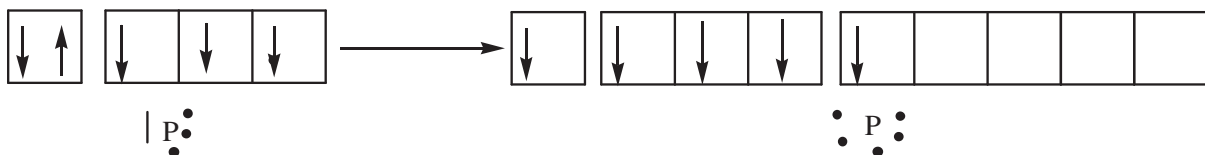
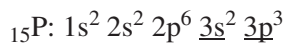
2- Pour des raisons de stabilité, un atome doit être entouré de 8 électrons (quatre doublets) comme un gaz parfait, c'est la règle de l'octet. Dans cette série de molécules, nous observons que seul le carbone (C) dans la molécule de CH_2 n'est entouré que de 6 électrons (trois doublets), il ne vérifie pas la règle de l'octet.

3- L'état de valence d'un atome correspond au nombre d'atomes auquel cet atome peut se lier. Ceci dépend généralement du nombre d'électrons célibataires qu'il peut avoir dans sa couche de valence.

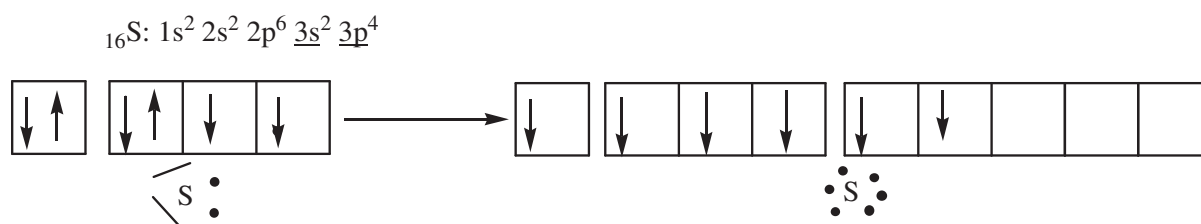
- Le carbone possède deux électrons célibataires et un doublet dans sa couche de valence. Dans cet état, il est dit bivalent et peut former deux liaisons (comme CH_2). Or dans la molécule de CH_4 , il est tétravalent (quatre liaisons formées) grâce au passage d'un électron de la 2s au niveau 2p pour atteindre totalement quatre électrons célibataires:



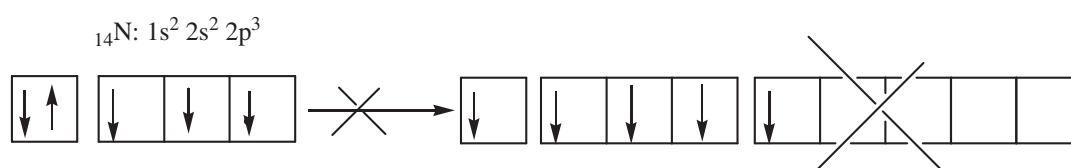
- Même cas se présente avec le phosphore (P) dans la molécule PCl_5 . Le P passe de l'état trivalent à l'état pentavalent pour pouvoir former cinq liaisons :



- De la même manière, nous justifions la formation de SF_6 . Le soufre passe de l'état de valence deux à l'état de valence six pour pouvoir former six liaisons:



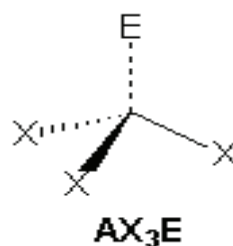
- 4- L'azote (${}_{14}\text{N}$) ne peut pas se transformer de son état de valence trois à l'état de valence cinq pour former la molécule NCl_5 . Le passage des électrons ne se fait que dans le même niveau d'une orbitale à une autre:



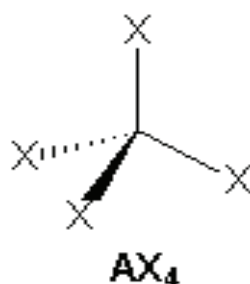
Il n'y a pas des orbitales vides dans le sous-niveau 2p pour recevoir l'électron de la 2s du même niveau. Le déplacement vers un niveau supérieur (3s) n'est pas permis pour des raisons énergétiques. Pour cette raison, l'azote ne peut être que trivalent et ne peut pas former la molécule NCl_5 contrairement au phosphore (P).

5- Selon la présentation de LEWIS:

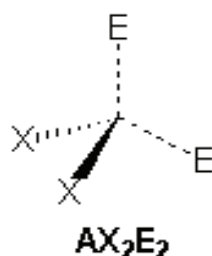
- les molécules $\underline{\text{N}}\text{H}_3$, $\underline{\text{P}}\text{Cl}_3$ et $\underline{\text{N}}\text{Cl}_3$ sont de même type (AX_3E_1). Elles présentent la même forme géométrique : pyramide à base triangulaire avec un angle de valence inférieur à 109° qui varie d'une molécule à une autre selon l'atome central ou les ligands.



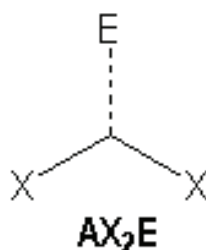
- Les molécules $\underline{\text{N}}\text{H}_4^+$, $\underline{\text{C}}\text{H}_4$ sont de même type (AX_4). Elles présentent la même forme géométrique : tétraèdre régulier avec un angle de valence de 109° .



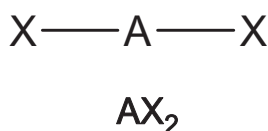
- La molécule de H_2S est de type (AX_2E_2) , sa forme géométrique est coudée (ou forme V) avec un angle de valence très inférieur à 109° à cause des répulsions des deux doublets:



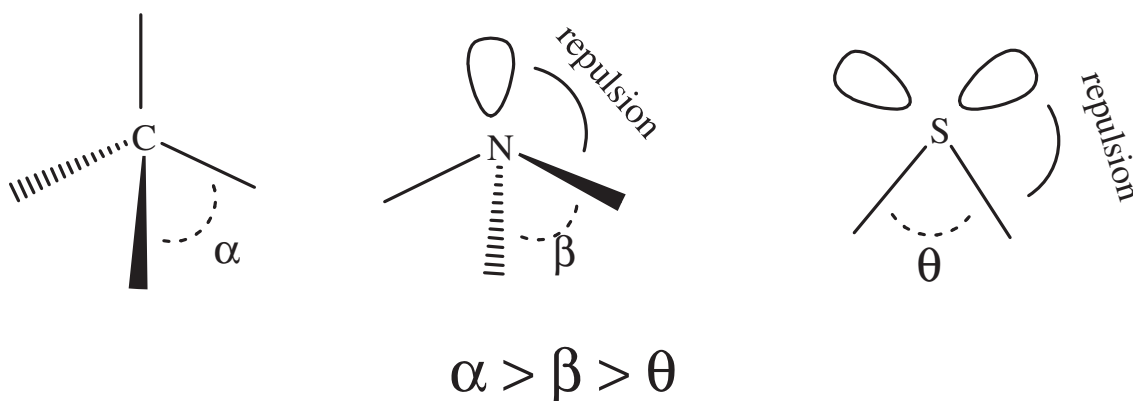
- La molécule CH_2 est de type AX_2E_1 , sa forme géométrique est coudée avec un angle de valence inférieur à 120° :



- La molécule Br_2 est de type AX_2 , sa forme géométrique est linéaire avec 180° entre les deux liaisons:

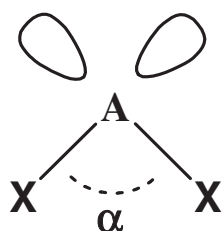


- 6-** Les molécules CH_4 , NH_3 et H_2S et sont de type respectivement AX_4 , AX_3E et AX_2E_2 . Leurs formes géométriques changent en passant de AX_4 à AX_3E puis à AX_2E_2 , en remplaçant des doublets liants par des doublets libres. Les répulsions exercées par des doublets libres sont plus importantes que celles appliquées par des doublets liants, ce qui entraîne une fermeture de l'angle de valence.



Exercice 2

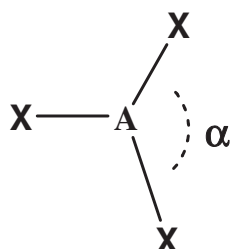
- 1- Les trois molécules sont de même type : AX_2E_2 . La forme géométrique correspondante est la forme coudée (forme V):



A = O; S.
X = Cl; F.

- Entre OCl_2 et OF_2 , où Cl et F sont des ligands (atomes qui entourent l'atome central), l'électronégativité du F est plus importante que celle du Cl par conséquent l'oxygène qui est l'atome central est beaucoup moins déchargé dans la molécule OF_2 (volume électronique moins important autour de O) ce qui entraîne une ouverture moins importante de l'angle de valence dans cette molécule : $\alpha(OFO) < \alpha(OCIO)$.
- Entre OCl_2 et SCl_2 , où l'atome central est différent, l'oxygène est plus électronégatif que le soufre ce qui entraîne un volume électronique plus important autour de l'oxygène, ceci entraîne ainsi une ouverture de l'angle de valence plus importante dans la molécule OCl_2 : $\alpha(ClSCl) < \alpha(OCIO)$.

- 2- Les trois molécules sont de même type : AX_3 . La forme géométrique correspondante est la forme triangulaire dans le plan:

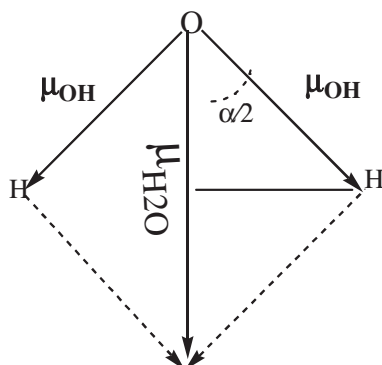


A = C
X = H; CH_2 ; NH; O

- Par le même raisonnement que dans 1, les trois molécules ont le même atome central (C), mais les atomes liés au carbone sont différents dans chaque molécule et présentent différentes électronégativités : $EN(O) > EN(N) > EN(C)$. Le volume électronique autour de l'atome central (C) diminue avec l'électronégativité de l'atome lié, par conséquent le plus petit volume électronique est autour du carbone de la molécule CH_2O qui va présenter par la suite le plus petit angle de valence.
- 3- Dans les trois molécules, le C, N et O présentent le même état d'hybridation : sp^2 .

Exercice 3

- 1- La forme géométrique de l'eau est coudée (ou forme V) car elle est de type AX₂E₂.
- 2- Calcul du moment dipolaire total de la molécule d'eau :



$$\cos(\alpha/2) = \frac{(1/2)\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{OH}}} \Rightarrow \mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \mu_{\text{OH}} \cos(\alpha/2) = 2 \times 1,51 \times \cos(105/2)$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84 \text{ D}$$

- 3- Le caractère ionique (I) de la liaison OH représente le taux d'ionicté de cette dernière :

$$I(\%) = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{theo}}} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{e \times d} = \frac{1,51 \times 3,33 \times 10^{-30}}{1,6 \times 10^{-19} \times 0,96 \times 10^{-10}} \times 100 = 32,44\%$$

La liaison OH a un taux d'ionicté 32,44% et un taux de covalence 67,56%.

Exercice 4

- 1- Compléter le tableau:

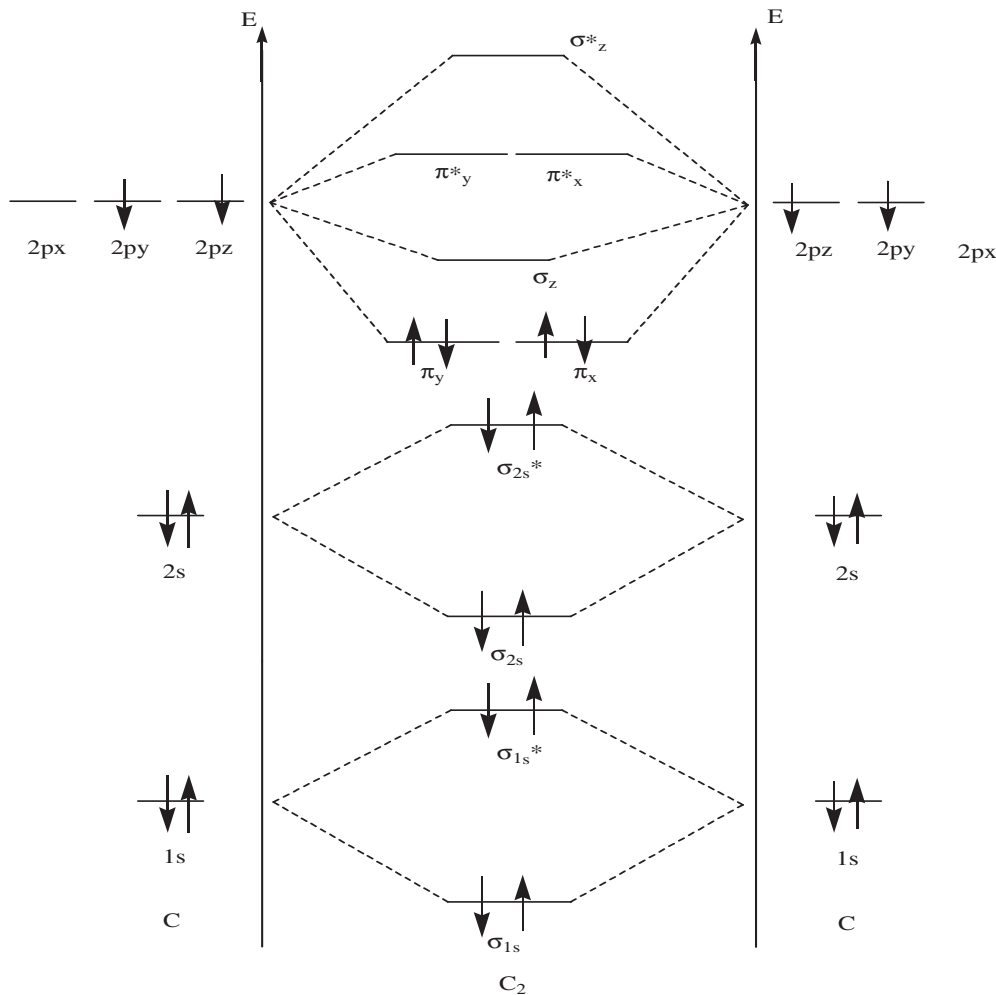
	F	Cl	Br	I
<i>EN</i>	4	3,1	2,96	2,66
<i>L_{H-X} (Å°)</i>	0,92	1,27	1,40	1,61
<i>μ_{theo} de H-X (D)</i>	4,42	6,10	6,72	7,73
<i>μ_{exp} de H-X (D)</i>	1,82	1,07	0,79	0,38
<i>I (%) de H-X</i>	41	17,54	11,75	4,91

- 2- la différence de EN entre ces halogènes qui appartiennent à la même colonne est dû à la différence des rayons atomiques de ces derniers. Dans une même colonne, le rayon atomique varie avec la distance (n : nombre de couches ou numéro de la période) entre le noyau et l'électron de valence ainsi que les interactions entre ces derniers. Ces interactions augmentent lorsque(n) diminue , par conséquent le rayon diminue. Nous constatons que le rayon augmente du (F) à l' (I) puisque Z(F,n=2)<Z(Cl,n=3)<Z(Br, n=4)<Z(I, n=5).
- 3- Un moment dipolaire théorique exprime que la liaison est totalement ionique (I=100%). Puisque $\mu_{\text{theo}} \text{ de H-X} \neq \mu_{\text{exp}} \text{ de H-X}$, la liaison HX est partiellement ionique.

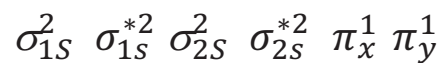
- 4- Vu les valeurs des caractères ioniques de ces halogènes, nous constatons que la liaison est plus ionique lorsque le X est plus électro-négatif. Ceci est dû à la force des interactions exercées par l'halogène et qui augmentent avec son électro-négativité d.

Exercice 5

- 1- Les diagrammes électroniques de C_2 :



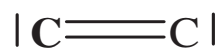
- Configuration électronique de C_2 :



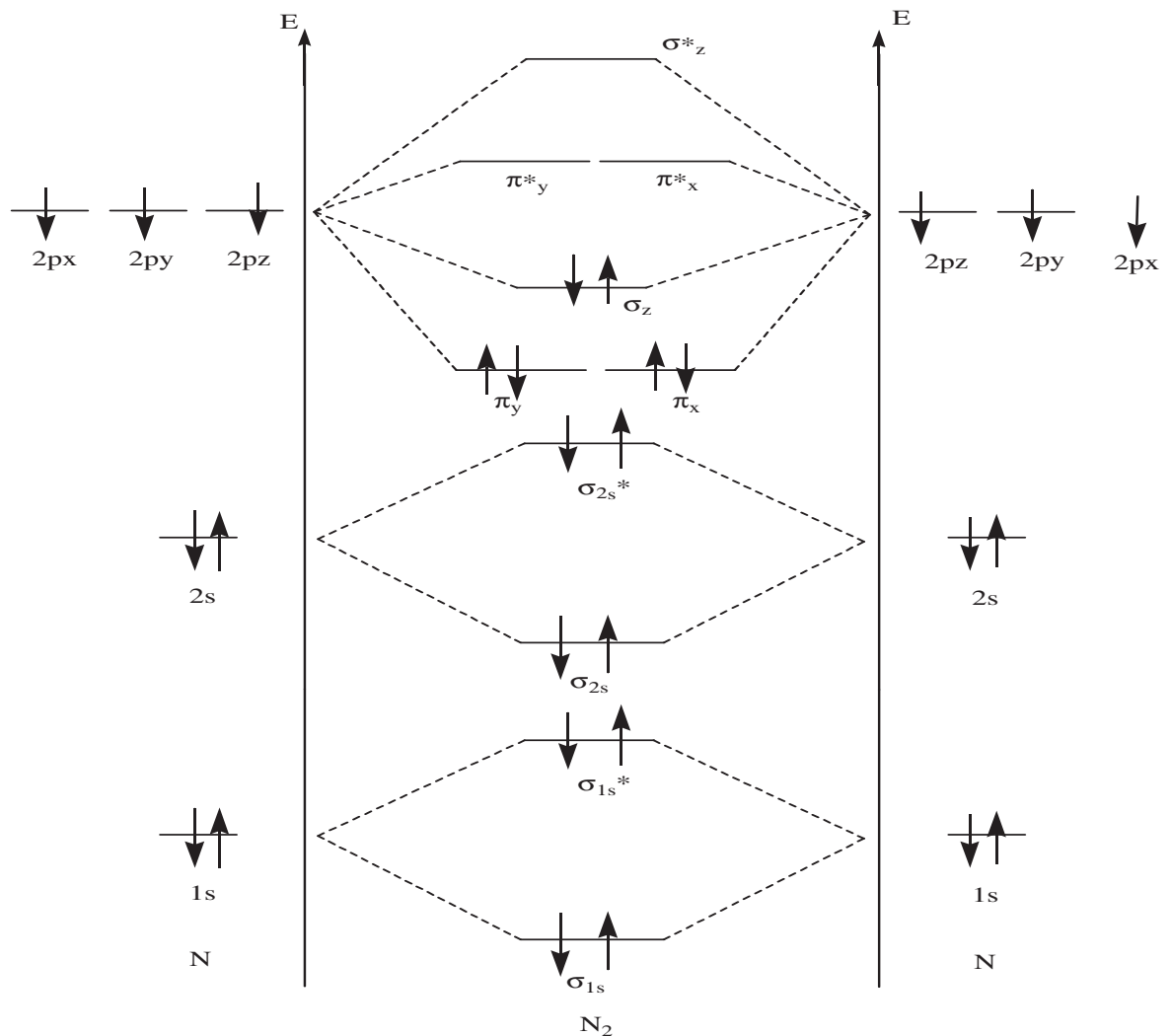
- Indice de liaison de C_2 :

$$I = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

Les deux atomes de carbones sont liés par deux liaisons :



2- Les diagrammes électroniques de N₂ :



- Configuration électronique de N₂ :



- Indice de liaison de N₂ :

$$I = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}}{2} = \frac{10 - 4}{2} = 3$$

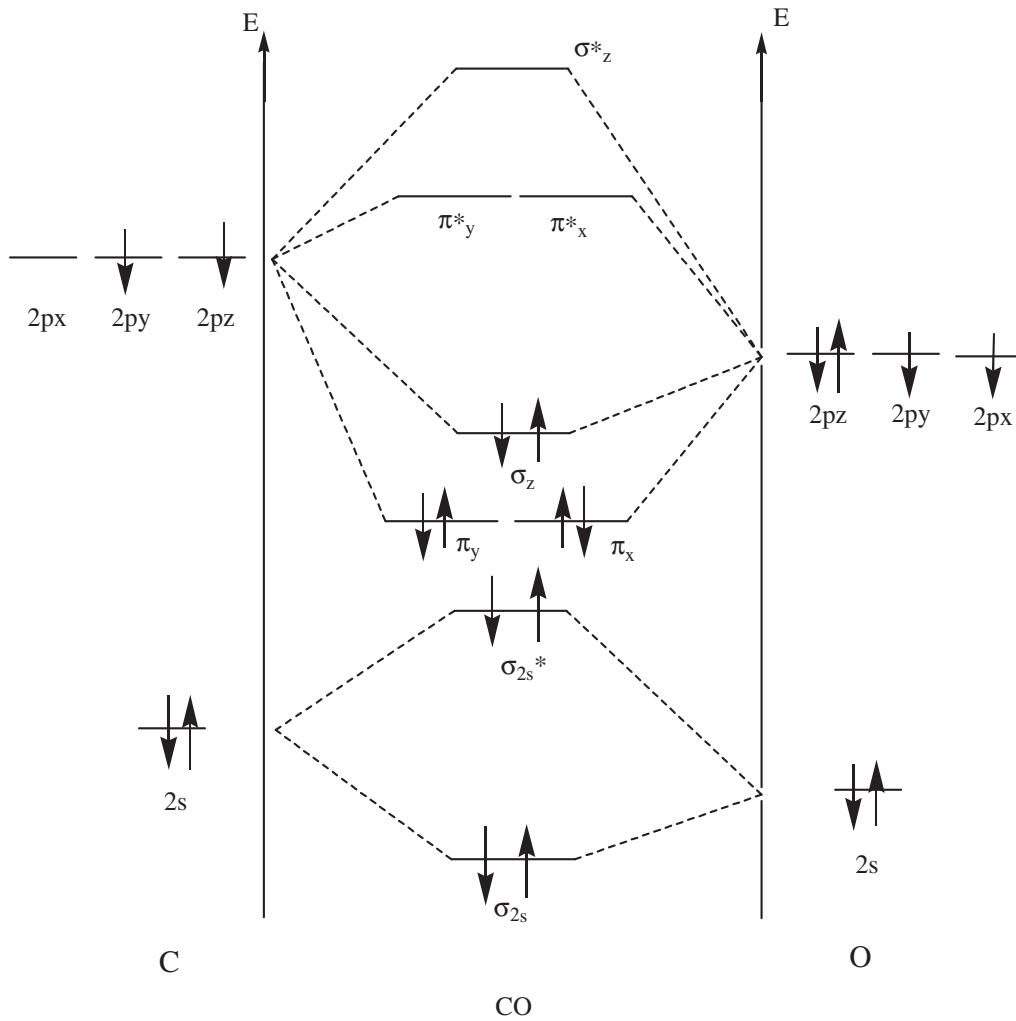
Les deux atomes d'azotes sont liés par trois liaisons :



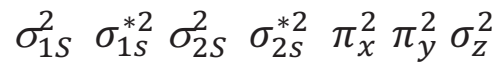
3- L'indice de liaison exprime le nombre de liaisons établies entre deux atomes. La force et la stabilité de la liaison augmente avec le nombre de liaisons ainsi que son indice. Par conséquent, la molécule N₂ est plus stable que la molécule C₂.

Exercice 6

1- Diagramme énergétique de CO :



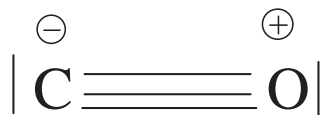
- Configuration électronique de CO :



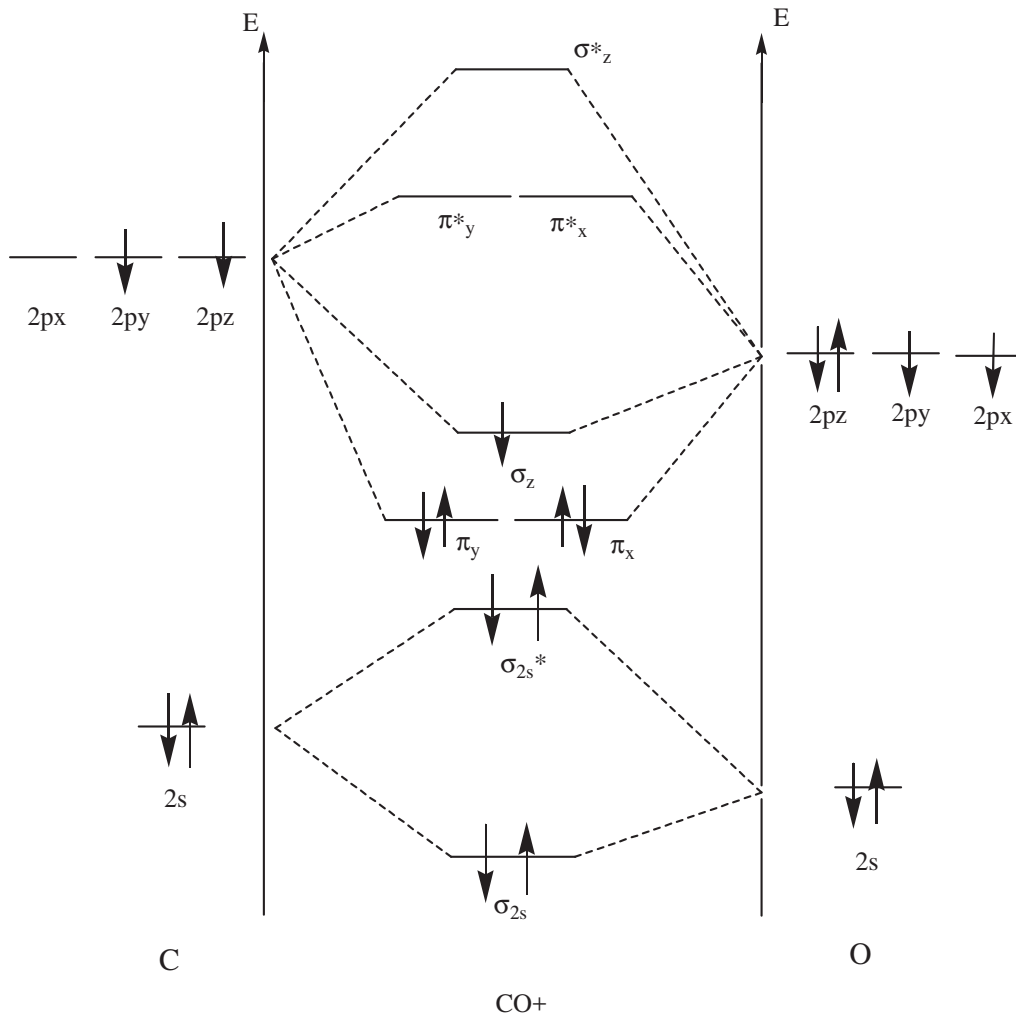
- Indice de liaison de CO :

$$I = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}}{2} = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

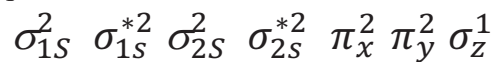
Les deux atomes sont liés par trois liaisons :



2- Diagramme énergétique de CO⁺ :



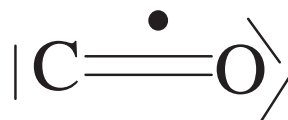
- Configuration électronique de CO⁺ :



- Indice de liaison de CO⁺ :

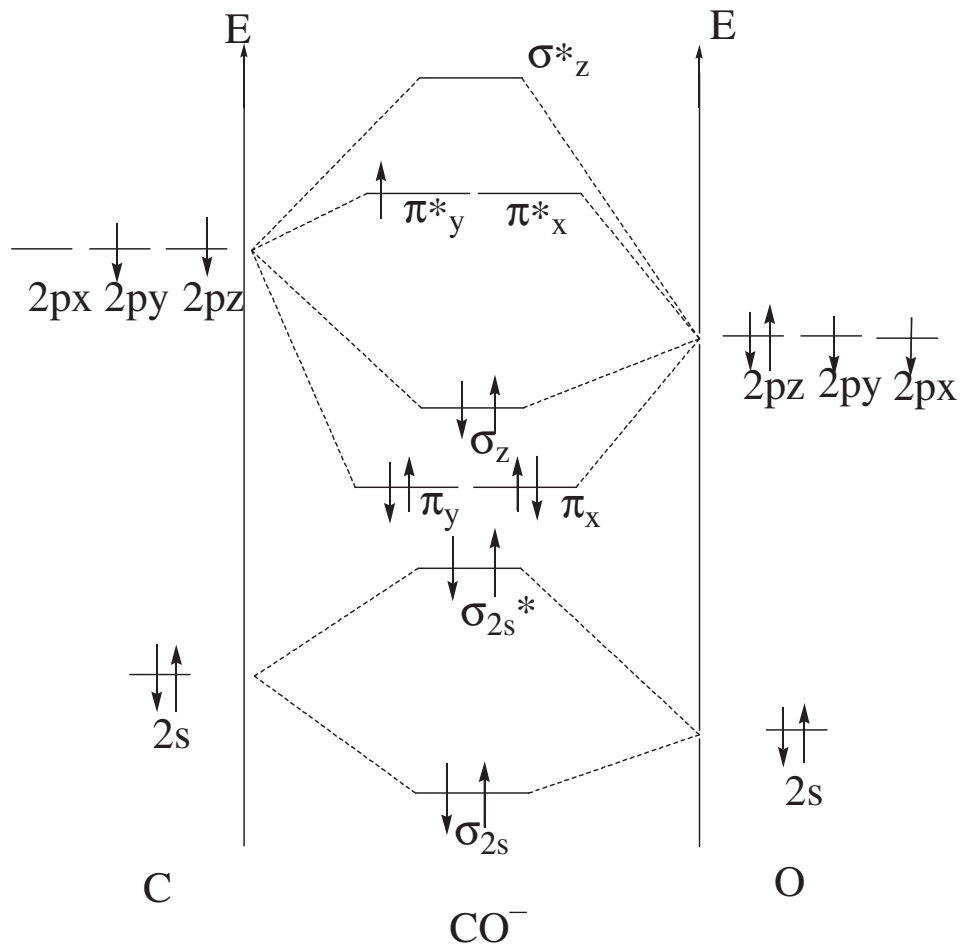
$$I = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}}{2} = \frac{7 - 2}{2} = 2,5$$

Les deux atomes sont liés par deux liaisons et un électron libre :

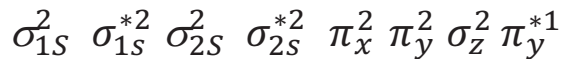


- Propriétés magnétiques de CO⁺ et de CO⁻ : elles sont paramagnétiques.
- Propriétés magnétiques de CO : elle est diamagnétique.

3- Diagramme énergétique de CO^- :



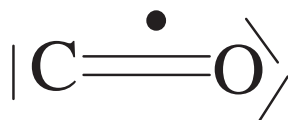
- Configuration électronique de CO^- :



- Indice de liaison de CO^- :

$$I = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}}{2} = \frac{8 - 3}{2} = 2,5$$

Les deux atomes sont liés par deux liaisons et un électron libre :



4- L'arrachement ou l'ajout d'un électron à la molécule CO déstabilise la molécule puisque l'indice de liaison de CO^+ et de CO^- est inférieur à celui de CO, donc leurs énergies de liaison sont classées comme suit : $E(\text{CO}^+) = E(\text{CO}^-) < E(\text{CO})$, et la longueur de liaison devrait augmenter pour CO^+ et CO^- : $l(\text{CO}^+) = l(\text{CO}^-) > l(\text{CO})$.