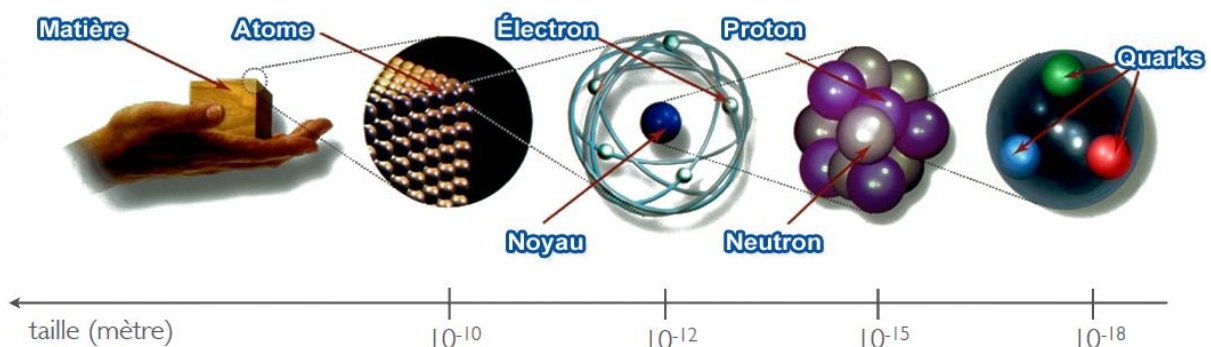


# CHAPITRE 2 : Les constituants élémentaires de l'atome

## 2.1 CONSTITUTION DE L'ATOME

### Introduction.

La matière qui nous entoure est constituée d'atomes. L'atome du grec **atomos** = indivisible, insécable ; quantité de matière infiniment petite. L'atome est constitué de particules élémentaires : **le noyau** et un **cortège électronique**.



### 2.1.1 Le noyau :

Le noyau est composé de neutrons et de protons, ce sont **des nucléons**.

Les protons (**notés p chargés positivement**) .

Les neutrons (**notés n électriquement neutre**) fortement liées par cohésion

Le noyau étant composé de neutrons et de protons, il est donc chargé

**positivement**.

La charge électrique d'un proton est appelée charge élémentaire, on la note **e**

Avec :  **$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$**

La charge du noyau est égal au nombre de protons **Z** multiplié par la charge du proton, **e**.

$$( Q_{\text{noyau}} = Z \times e )$$

## 2.1.2 Le nuage électronique :

Le nuage électronique est composé d'électrons, notés  $e^-$ .

L'électron est chargé négativement, de charge  $e = -1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

La masse de l'électron est :  $m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ , soit environ 2000 fois plus faible que celle des protons et des neutrons, elle sera souvent négligée.

La charge d'un nuage électronique est égale au nombre d'é  $Z$  multiplié par la charge de l'électron ( $-e$ )

$$Q \text{ nuage} = Z \times (-e)$$

- Masse d'un proton :  $m_p 1.672\ 6231 \times 10^{-27} \text{ kg}$
- Masse d'un électron :  $m_e 9.109\ 3897 \times 10^{-31} \text{ kg}$
- Masse d'un neutron :  $n^0 1,674\ 94 \times 10^{-27} \text{ kg}$

## 2.2 Caractéristique de l'atome

### Le modèle de l'atome vu par Rutherford

Le noyau le plus simple est celui de l'hydrogène.

Il contient 1 seul **proton**.

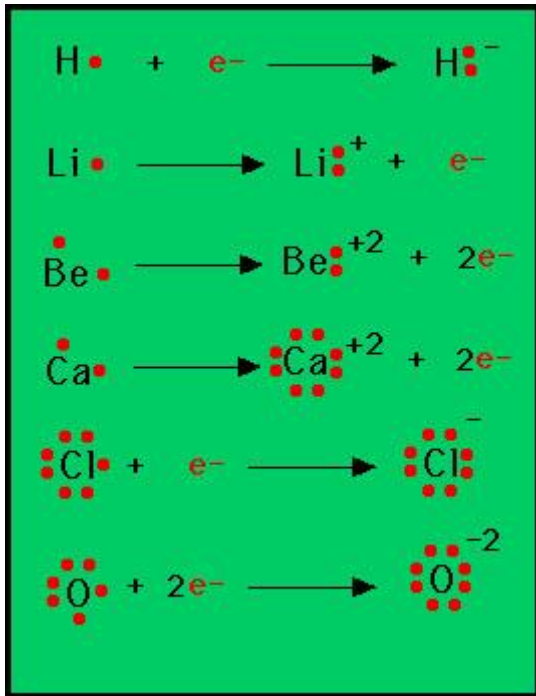
Le nombre de protons et neutrons caractérisent un type d'atomes que l'on définit par les valeurs :



$Z$  : appelé : numéro atomique ( le nombre de protons )

$A$  : appelé : nombre de masse (  $A = Z + N$  ) avec  $N$  : nombre de neutrons.



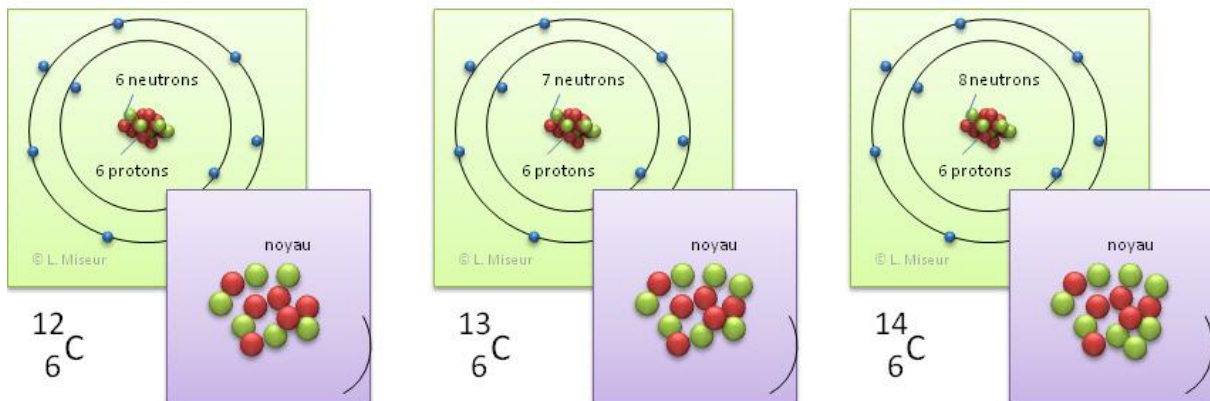


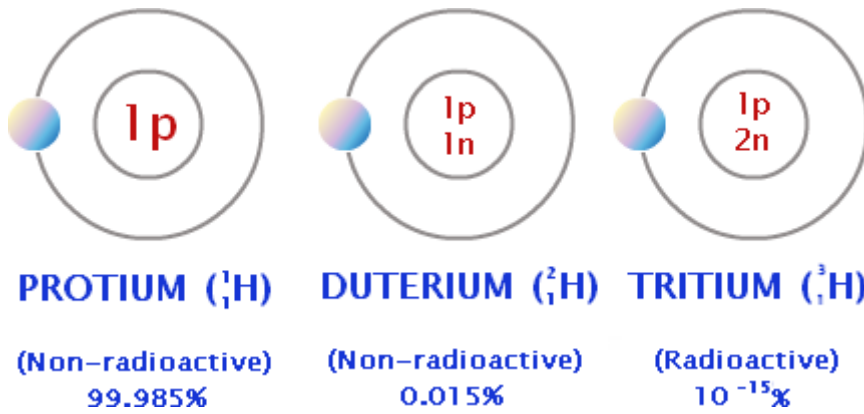
On appelle **élément** l'ensemble des nucléides de même **Z**.

### 2.3 Élément chimique Isotope

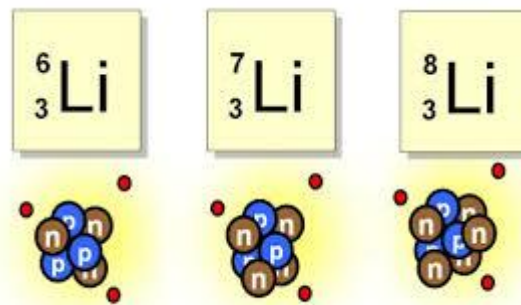
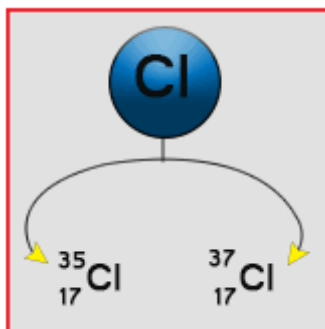
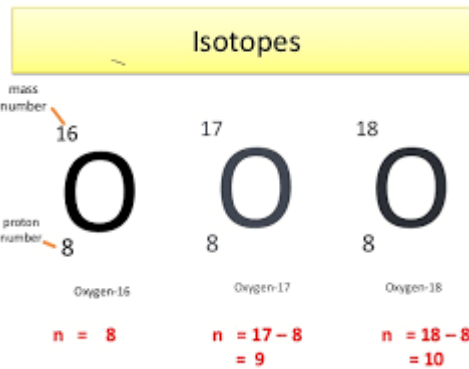
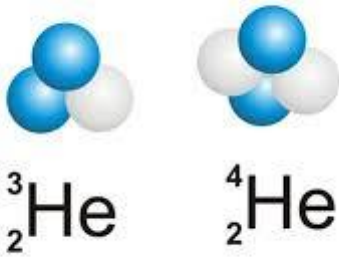
#### Définition des Isotopes:

Les isotopes sont des atomes d'un **même élément** qui contiennent un nombre **identique de protons** mais un nombre **de neutrons différent**.





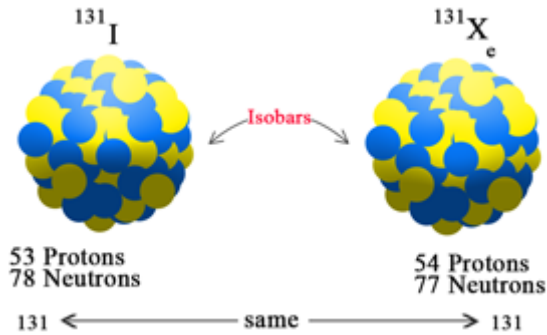
Les isotopes de l'hélium



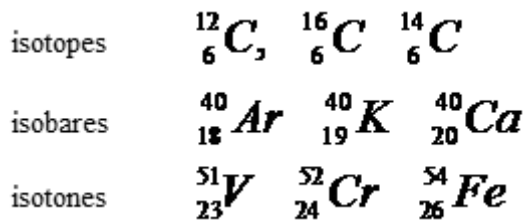
il est important de noter que :  
 dans la nature , la plupart des éléments existent sous forme de mélanges d'isotopes .  
 chaque isotope possède un nombre atomique Z et son nombre de masse A pour représenter les isotopes, on utilise le même symbole que pour les atomes .  
 les isotopes d un même élément ont des configurations électroniques

pratiquement identiques qui explique qu'ils ont les mêmes propriétés physicochimiques .

Remarque : Deux nucléides ayant le même nombre de neutrons (N) sont appelés **isotones**  
deux nucléides ayant même nombre de nucléons ( $A=Z+N$ ) sont appelés des **isobares**



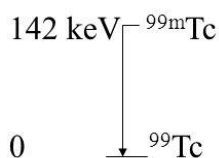
Les **isomères** nucléaires présentent la différence entre un isotope et un nucléide. Ils ont le même nombre de protons et de neutrons mais des énergies nucléaires différentes,



- Nucléides isotones = même N      exemple ici N = 14



- Nucléides isomères = même A, Z, N  
énergie interne différente



Appellation	Z	A	Nombre de neutrons
Isotopes	Le même	Différent	Différent
Isobares	Différent	Le même	Différent
Isotones	Différent	Différent	Le même
Isomères	Le même	Le même	Le même

Les isotopes instables se décomposent plus ou moins vite en donnant d'autres noyaux et en libérant de l'énergie. Ce phénomène est appelé **radioactivité naturelle ou artificielle**

## 2.4L'abondance naturelle

Cette abondance naturelle a pu être mesurée et on la trouve dans des tables.

On admet que l'abondance naturelle de chacun des isotopes est toujours la même quelle que soit la provenance de l'échantillon étudié.

Ainsi le carbone présente deux isotopes stables naturels : appelés couramment Carbone 12 et Carbone 13.

Leurs abondances naturelles sont les suivantes :

Nombre de Masse	12	13
Abondance	98,89 %	1,1%

Ces abondances seront supposées (et on peut le vérifier) identiques quelle que soit la provenance du Carbone étudié qu'il s'agisse du charbon extrait dans une mine de Pologne, d'un diamant extrait du sol sud-africain ou de charbon de bois fabriqué dans les hauts de La Réunion.

12

La masse atomique moyenne ou relative et les isotopes  
La masse atomique moyenne égale à la somme de l'abondance naturelle  $x_i$  de chaque isotope  $i$  par sa masse molaire  $M_i$

$$M = \sum x_i M_i$$

La masse atomique est la moyenne des nombre de masse d'après l'abondance relative des isotopes d'un élément donné.

**Exemple:**

Calculer la masse atomique moyenne du carbone.

The diagram illustrates the calculation of the average atomic mass of carbon. On the left, there are two models of carbon isotopes: carbon-12 (6 protons and 6 neutrons) and carbon-13 (6 protons and 7 neutrons). A legend indicates that a red sphere represents a neutron and a blue sphere represents a proton. To the right, a notepad shows the calculation: carbon-12 is 99% abundant and carbon-13 is 1% abundant. The calculation is:  $(12 \times 0.99) + (13 \times 0.01)$ . A 'wikiHow' logo is visible in the bottom right corner of the notepad area.

$$M_c = 0,09889 \times M(^{12}\text{C}) + 0,011 \times M(^{13}\text{C})$$

$$M_c = 0,9889 \times 12 + 0,011 \times 13 = 12,02 \text{ g/mole}$$

**2.5. ENERGIES DE LIAISON ET DE COHESION DES NOYAUX.**

Energie de liaison des nucléons :

C'est l'énergie nécessaire a la formation d'un noyau quelconque a partir des particules que lors de cette réaction y a une perte de masse accompagnée d'une libération d'énergie absorbée par les constituants

eux même.  $E = m \cdot C^2 \rightarrow \Delta E = \Delta m \cdot C^2$  énergie de liaison.

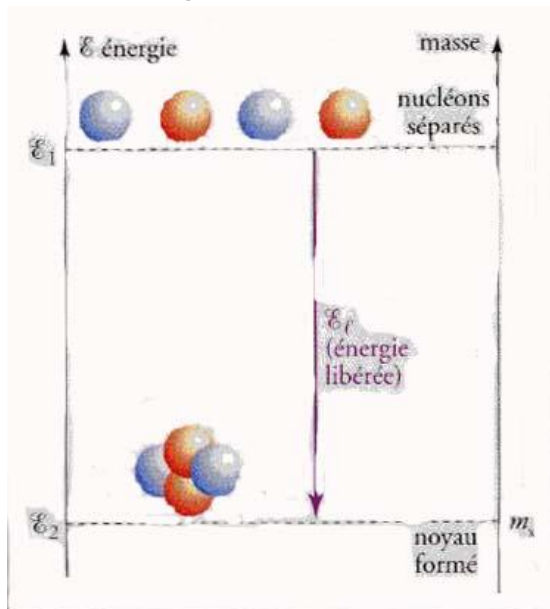
C: vitesse de la lumière =  $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

**A =  $\Delta E / a$**



Cette énergie sert à comparer les dévers nucléides entre eux.  
 A: énergie de liaison par nucléon cette énergie caractérise la stabilité d'un noyau.

Plus  $a$  est grand plus le noyau est stable.



L'énergie libérée lors de la formation d'un noyau à partir de ses nucléons séparés et au repos est égale à l'énergie de liaison des nucléons constituant ce noyau.

Tapez une équation ici.

On considère la réaction suivante  $Z + N \rightarrow (A,Z) X + E$

Si  $E$  est négative, alors le noyau est stable

Bilan de masses (défaut de masse)

$$\Delta m = m_2 - m_1$$

avec :  $m_1$  : masses du proton + neutron

$m_2$  : masse du noyau = masse de l'atome - masse de l'électron

$$m_1 = Z m_p + (A-Z) m_n$$

$$m_2 = m_{\text{noy}} = (m_{\text{at}} - Z m_e) \rightarrow \Delta m = m_2 - m_1 = (m_{\text{at}} - Z m_e) - (Z m_p + (A-Z) m_n)$$

$$\Delta m = m_{\text{at}} - \{ Z (m_p + m_e) + (A-Z) m_n \}$$

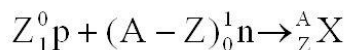
Formation ( création d'un noyau ),  $\Delta m < 0$

$\Delta m = \text{dissipation de masse} = \text{défaut de masse}.$

## Généralisation :

**Défaut de masse**  $|\Delta m| = Z.m_p + (A - Z).m_n - m_{\frac{A}{Z}X}$

**L'énergie de liaison d'un noyau** : c'est l'énergie qui se serait libéré au cours de sa formation au repos à partir des différents nucléons qui le constituent.(eux aussi étant au repos) :



$$E_l = [Z.m_p + (A - Z).m_n].c^2 - m_x.c^2.$$

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$



### Energie de cohésion

➤Le défaut de masse  $\Delta m$  correspond à une libération d'énergie (E) **appelée énergie de liaison  $E < 0$**

➤E est absorbée par les nucléons lors de la réaction de formation d'un noyau **stable**



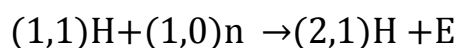
$$E = \Delta m \times c^2 \text{ (Mev/mol) (relation d'Einstein)}$$

C : célérité ou vitesse de la lumière dans le vide =  $3.10^8 \text{ m/s}$

➤**L'énergie de cohésion** ( $E_{ch}$ ) : est l'énergie nécessaire pour dissocier le noyau en ses nucléons  **$E_{ch} = - E > 0$**

La formation d'un atome nécessite une énergie négative (l'énergie d'un atome est inférieure à la somme de celles de ces constituants indépendants)

Energie de formation d'un noyau de deutérium( 2,1)H



$$m_1 = m_p + m_n = 1,007276 + 1,008665 = 2,015941 \text{ uma}$$

$m_2 =$  masse atome (2,1)H- masse e = 2,014102 - 0,000549 = 2,013553  
uma

$\Delta m = m_2 - m_1 = 2,013553 - 2,015941 = -0,002381$  uma

$\Delta m < 0$ ,  $\Delta E < 0 \rightarrow$  { perte de masse le noyau de deutérium est plus stable  
que l'ensemble des deux nucléons isolés }

La réaction de formation du noyau de deutérium se fait avec libération  
d'énergie qui peut être reliée à la perte de masse par l'équation  
D'EINSTEIN

$E = \Delta m \cdot C^2$  E : en joule (j)  
 $\Delta m$  : en kg

Pour le deutérium :

$\Delta E = \Delta m \cdot C^2 = 0,002381 \cdot 1,66056 \cdot 10^{-27} \cdot (3 \cdot 10^8)^2$

$\Delta E = 2,53 \cdot 10^{-13} \text{ j} = 1,5791 \cdot 10^6 \text{ eV} = 1,5791 \text{ MeV}$

Exemple 2.

Energie de liaison du noyau de fer (56,26)...

$m_{Fe} = 55,935$  uma.

Reaction. :  $Z + N \rightarrow Fe + E$

Bilan de masse :

$\Delta m = 55,935 - \{ 26 ( 1,007276 + 0,002381 ) + ( 56 - 26 ) \cdot 1,008665 \}$

$\Delta m = -0,576$  u.m.a

Energie :  $\Delta E = \Delta m \cdot C^2 = -0,576 \cdot 1,66056$

Energie :  $\Delta E = \Delta m \cdot C^2 = -0,576 \cdot 1,66056 \cdot 10^{-27} \cdot (3 \cdot 10^8)^2$

$\Delta E = -8,608 \cdot 10^{-11} \text{ joules} = -5,37265 \cdot 10^8 \text{ eV} = -537,265 \text{ MeV}$

Remarque : En utilise souvent comme unité d'énergie l'électron volt ( eV )  
avec :

$1 \text{ eV} = 1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ j}$  Ou :  $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1,6021892 \cdot 10^{-13} \text{ j}$

Application : calculer l'équivalent d'énergie  $\Delta E$  de l'u.m.a en MeV.

$1 \text{ u.m.a} = 1,66056 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = 1,66056 \cdot 10^{-27} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 14,945 \cdot 10^{-11} \text{ j}$

En Mév on a :

$\Delta E = 14,945 \cdot 10^{-11} / 1,6021892 \cdot 10^{-13} = 932,78 \sim 933 \text{ Mév}$

$\Delta m \rightarrow \Delta E$  1 uma  $\rightarrow$  933 Mév

## VII-2- Energie en MeV:

•  $\Delta m$  est souvent exprimé en u. m. a.

•  $\Delta E = \Delta m \cdot C^2 = 1,67 \times 10^{-27} \text{ [kg]} \times (2,99793)^2 \times 10^{16} \text{ [m/s]}$

•  $\Delta E = 15,03 \cdot 10^{-11} \text{ Joule.}$

$1 \text{ eV} \rightarrow 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

$$X \rightarrow 15,03 \cdot 10^{-11} \text{ J}$$

$$X = 931 \text{ eV}$$

1 u. m. a correspond à une énergie de  $931 \cdot 10^6 \text{ MeV}$

### => Autres unités employées

- Unité de masse atomique : u

Il s'agit du douzième de la masse d'un atome de carbone 12

$$1 \text{ u} = ? \text{ Kg}$$

$$\Rightarrow \text{Rappel : } m = n M = \frac{N}{N_A} M$$

$$\text{Donc } 1 \text{ u} = \frac{1}{12} m_C = \frac{1}{12} \frac{M_C}{N_A} = \frac{1}{12} \cdot \frac{12,000 \cdot 10^{-3}}{6,02214 \cdot 10^{23}}$$

$$1 \text{ u} = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

- Unité d'énergie : MeV : le Mégaélectronvolt

$$1 \text{ eV} = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{donc } 1 \text{ MeV} = 10^6 \cdot 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ MeV} = 1,60218 \cdot 10^{-13} \text{ J}$$

## Intérêts des isotopes stables

La médecine utilise ces isotopes pour **l'imagerie médicale**.

Les radio-isotopes sont de plus en plus employés dans le cadre médical, en tant qu'analgésiques et **traitement contre le cancer**. Le rayonnement émis tue les agents pathogènes.

### **Quelques exemples d'imagerie médicale**

- Oncologie et cardiologie: technétium-99m (dérivé du molybdène-99/générateurs de technétium-99m)
- Poumons: Xénon-133

### **Quelques exemples du traitement contre le cancer**

- Curiethérapie (radiothérapie interne): iridium-192
- Brachythérapie et cancer de la prostate: iode-125
- Cancer de la thyroïde: iode-131
- Tumeurs non proliférantes: lutécium-177

### **Quelques exemples d'autres applications médicales**

- Injection dans des articulations affectées par le rhumatisme: erbium-169
- Cardiologie: rhénium-188 (dérivé du tungstène-188/générateurs de rhénium-188)
- Analgésique pour le traitement de métastases osseuses (samarium-153, strontium-89, rhénium-186 ...)

# Les liaisons chimiques : comment ça marche ?

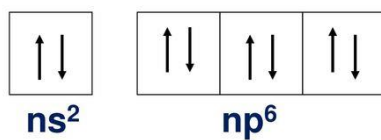
## Principe de formation des liaisons

Pour comprendre pourquoi une liaison se forme entre deux atomes, il faut savoir que le but de tout atome est d'atteindre la stabilité.

Dans le tableau périodique et dans la sixième colonne du bloc p sont placés les gaz rares . :

**Les gaz rares présentent une grande inertie chimique, ils ne se combinent pas aux autres éléments dans des composés chimiques.**

**Ils présentent une grande stabilité qui est due à leur configuration électronique qui fait apparaître une couche de valence saturée à 8 électrons.**



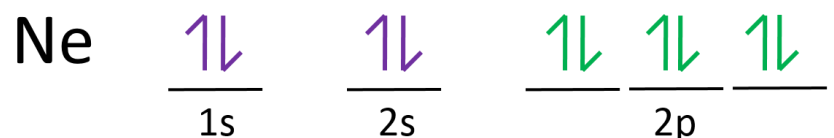
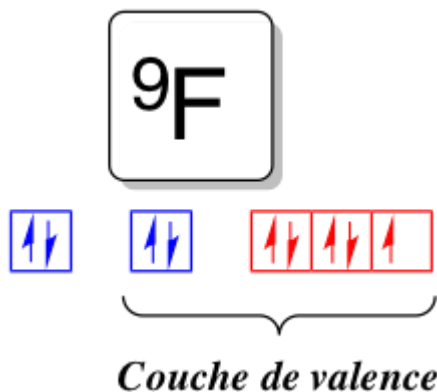
**Couche remplie = stabilité**

16

Tous les autres atomes veulent être stables comme les gaz rares, c'est-à-dire qu'ils veulent obtenir la même structure électronique que ceux-ci.

Prenons un exemple pour mieux comprendre : l'atome de fluor veut acquérir la même structure que le néon, le gaz rare le plus proche, afin d'être stable.

Comparons la structure électronique des deux atomes :



Les couches K ( $n=1$ ) sont identiques. Par contre, les couches L ( $n=2$ ) sont différentes : le fluor possède 7 électrons sur cette couche, le néon

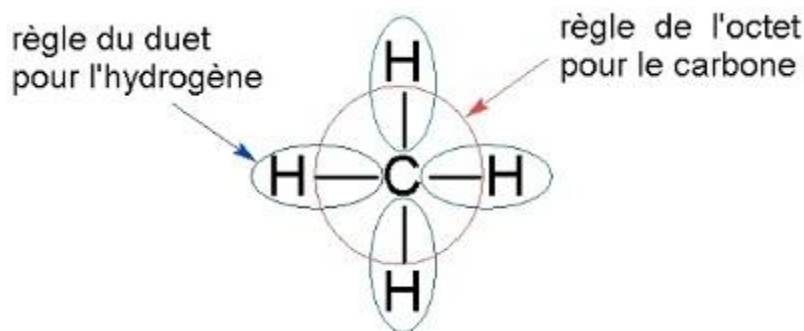
en possède 8. Pour ressembler au néon, le fluor va donc tenter de recevoir un électron supplémentaire. Comment ? En formant des liaisons chimiques avec d'autres atomes. Voilà l'origine de la formation des liaisons !

### Prenons d'autres exemples :

- Le sodium ( $Z=11$ ) va perdre un électron pour ressembler au néon ( $n^{\circ}10$ ).
- L'hydrogène ( $Z=1$ ) va gagner un électron pour ressembler à l'hélium ( $Z=2$ ).
- L'arsenic ( $Z=33$ ) va gagner 3 électrons pour ressembler au Krypton ( $Z=36$ ).

La règle générale est donc la suivante : chaque atome donne ou reçoit des électrons afin de ressembler au gaz rare le plus proche. Pour satisfaire à cette condition, il faut retenir deux règles.

- **La règle du duet** : Les 4 premiers éléments (H, He, Li, Be) tendent à posséder deux électrons dans leur couche de valence.
- **La règle de l'octet** : Les atomes tendent à posséder 8 électrons dans leur couche de valence.



La règle du duet ne s'applique qu'aux 4 premiers éléments (H, He, Li, Be) Concernant la règle de l'octet, elle s'applique plus généralement, mais il existe des exceptions que nous ne traiterons pas ici. Par exemple, il existe une règle des 18 électrons pour les éléments transitoires (colonnes 3 à 12).

### Représentation de Lewis

Elle permet de représenter plus simplement les atomes et leurs liaisons. Plutôt que de les dessiner en couleurs et en 3D, le symbole de l'élément chimique est

entouré par les électrons de valence représentés par des points et des barres.

Par exemple :

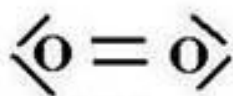
Atome	Formule électronique	Modèle de Lewis
${}_1\text{H}$	$(\text{K})^1$	$\text{H}\cdot$
${}_6\text{C}$	$(\text{K})^2 (\text{L})^4$	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot$
${}_7\text{N}$	$(\text{K})^2 (\text{L})^5$	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}\cdot$ ou $\cdot\overset{\cdot}{\text{N}}\cdot$
${}_8\text{O}$	$(\text{K})^2 (\text{L})^6$	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}\cdot$ ou $\cdot\overset{\cdot}{\text{O}}\cdot$
${}_9\text{F}$	$(\text{K})^2 (\text{L})^7$	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{F}}}\cdot$ ou $\cdot\overset{\cdot}{\text{F}}\cdot$
${}_{15}\text{P}$	$(\text{K})^2 (\text{L})^8 (\text{M})^5$	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{P}}}\cdot$ ou $\cdot\overset{\cdot}{\text{P}}\cdot$
${}_{16}\text{S}$	$(\text{K})^2 (\text{L})^8 (\text{M})^6$	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{S}}}\cdot$ ou $\cdot\overset{\cdot}{\text{S}}\cdot$
${}_{17}\text{Cl}$	$(\text{K})^2 (\text{L})^8 (\text{M})^7$	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{Cl}}}\cdot$ ou $\cdot\overset{\cdot}{\text{Cl}}\cdot$

$\cdot\overset{\cdot}{\text{N}}\cdot$  et  $\cdot\overset{\cdot}{\text{P}}\cdot$  auront des propriétés voisines car leur couche externe possède 5 e<sup>-</sup>

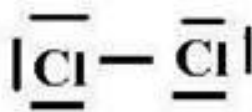
$\cdot\overset{\cdot}{\text{O}}\cdot$  et  $\cdot\overset{\cdot}{\text{S}}\cdot$  auront des propriétés voisines car leur couche externe possède 6 e<sup>-</sup>

$\cdot\overset{\cdot}{\text{F}}\cdot$  et  $\cdot\overset{\cdot}{\text{Cl}}\cdot$  auront des propriétés voisines car leur couche externe possède 7 e<sup>-</sup>

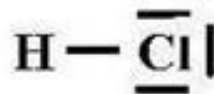
#### formules de Lewis de quelques molécules



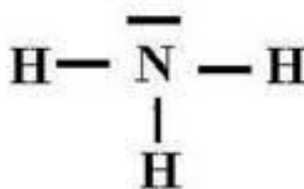
dioxygène



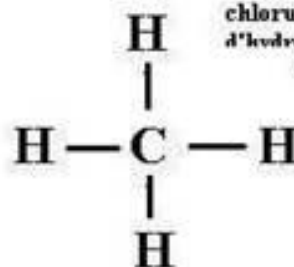
dichlore



chlorure d'hydrogène



ammoniac



méthane

les points représentent un électron, et que les barres représentent un doublet électronique, c'est-à-dire deux électrons.



## Les différents types de liaisons

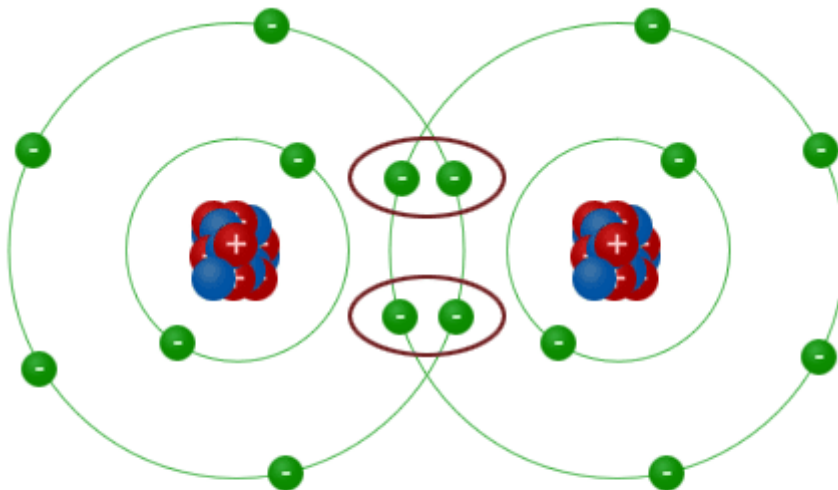
Il existe deux types de liaisons : la liaison **covalente** et la liaison **ionique**.

### La liaison covalente

La liaison covalente se forme lorsque **des électrons sont mis en commun** entre deux atomes.

Prenons l'atome d'oxygène comme exemple. Il possède **6 électrons** dans sa couche de valence et aimerait en posséder **8** pour respecter la règle de l'octet. Cela peut être le cas en rencontrant par exemple un autre atome d'oxygène.

En effet, chaque atome d'oxygène met en commun deux de ses électrons. De cette façon, chaque atome d'oxygène possède 8 électrons sur sa couche de valence et la règle de l'octet est respectée. Comme ils se complètent mutuellement, ils sont "attachés" l'un à l'autre et forment une liaison chimique



Représentation de Lewis :  $\langle \text{O}::\text{O} \rangle$

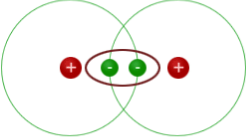
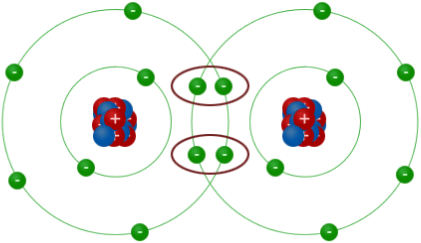
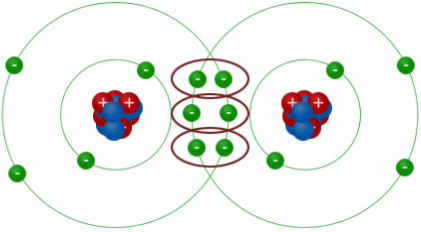
**Remarque** : nous avons en fait formé une double liaison : les deux liaisons covalentes relient les mêmes atomes. La liaison entre deux atomes peut être simple, double ou triple :

## Liaisons multiples

simple - double - triple

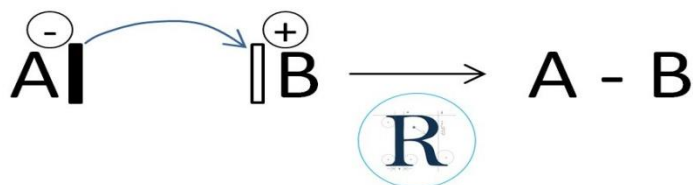


4

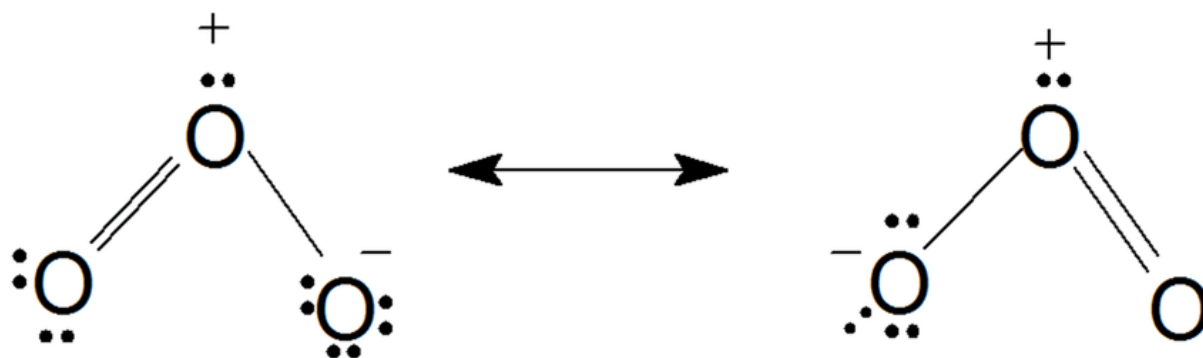
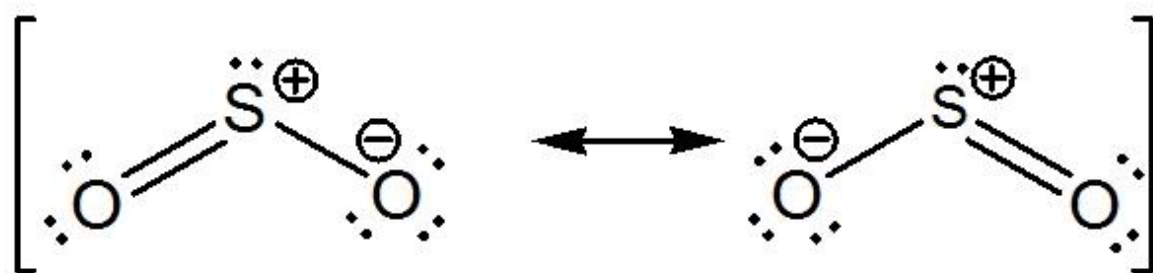
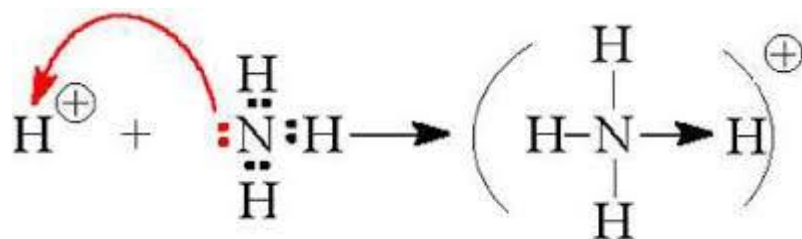
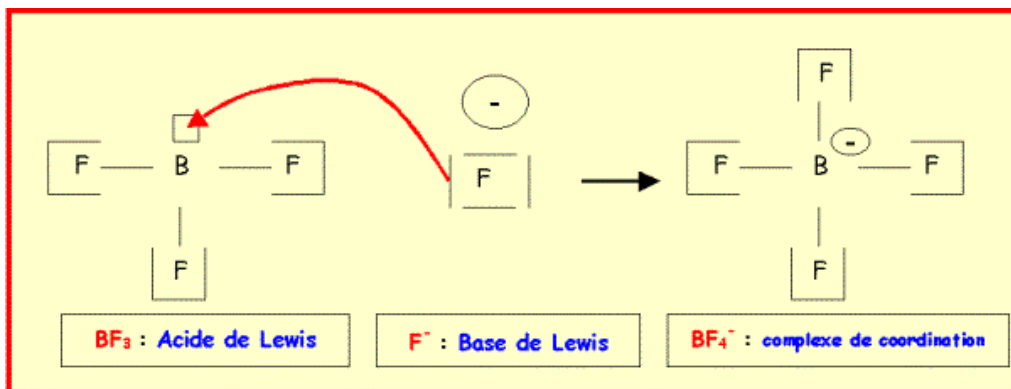
Liaison	Représentation	Lewis
Simple		$H \text{ --- } H$
Double		$\langle O \text{ = } O \rangle$
Triple		$ N \equiv N $

### Liaison covalente dative. :

C'est une mise en commun d'électrons entre un atome **A** qui possède un doublet libre (non liant = base de Lewis) et un autre atome **B** qui comporte une lacune électronique (acide de Lewis) :

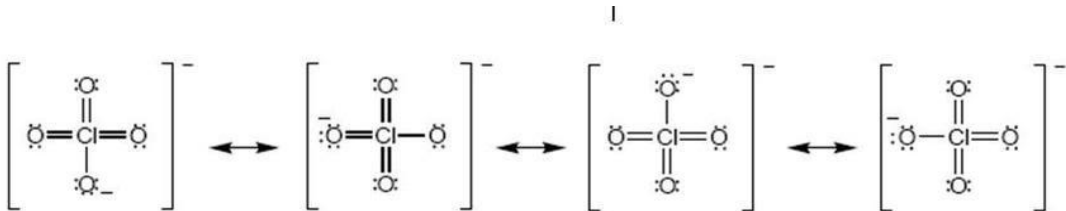
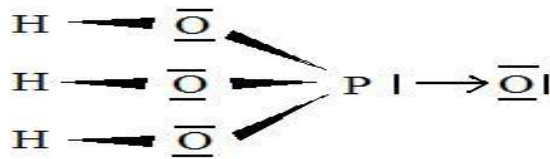


**Symbole :** Flèche du donneur vers l'accepteur OU tiret avec des charges formelles. L'usage actuel est d'utiliser le symbolisme  $A^{+\delta} - B^{-\delta}$



*Pas de flèche dans le schéma (ou diagramme) de Lewis*

**15P : ... / 3s<sup>2</sup> 3p<sup>3</sup> ⇒ 5 électrons de valence**



**17Cl : .../ 3s<sup>2</sup> 3p<sup>5</sup> ⇒ 7 électrons de valence**

## La liaison covalente en mécanique quantique

### Description de la liaison

La liaison covalente est obtenue par le recouvrement d'orbitales atomiques associées aux électrons de valence<sup>1</sup> des atomes liés. Le recouvrement donne lieu à des états électroniques collectifs dans lesquels l'énergie potentielle et cinétique des électrons est minimisée.

Les liaisons covalentes sont directionnelles. La géométrie des liaisons est déterminée par la dépendance angulaire des orbitales atomiques, qu'elles soient pures ou hybridées

Il est à noter que le recouvrement concerne les orbitales dirigées dans l'axe de la liaison aussi bien que les orbitales dirigées perpendiculairement à l'axe de la liaison. Ces liaisons sont appelées liaisons de type  $\sigma$  et liaisons de type  $\pi$ ,

### **La liaison ionique**

#### **La liaison ionique**

résulte de l'**attraction électrostatique** entre ions de signes contraires. En général, la liaison ionique s'établit entre les atomes métalliques donateurs d'électrons des familles Ia, IIa et IIIa et les atomes non métalliques accepteurs d'électrons des familles VIA et VIIa.

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H•							He:
Li•	•Be•	•B•	•C•	•N•	•O•	•F•	•Ne•
Na•	•Mg•	•Al•	•Si•	•P•	•S•	•Cl•	•Ar•
K•	•Ca•				•Se•	•Br•	•Kr•
Rb•	•Sr•				•Te•	•I•	•Xe•

© 2011 Stéphane Barbati



La liaison ionique se forme lorsqu'il y a échange d'électrons et formation d'ions.

Cette liaison est présente dans le sel de cuisine : d'un côté, nous avons un atome de sodium (Na) qui possède un électron sur sa couche de valence ; de l'autre, c'est un atome de chlore (Cl) qui possède 7 électrons sur sa couche de valence.

Le chlore (Cl) aimerait donc recevoir un électron pour respecter la règle de l'octet.

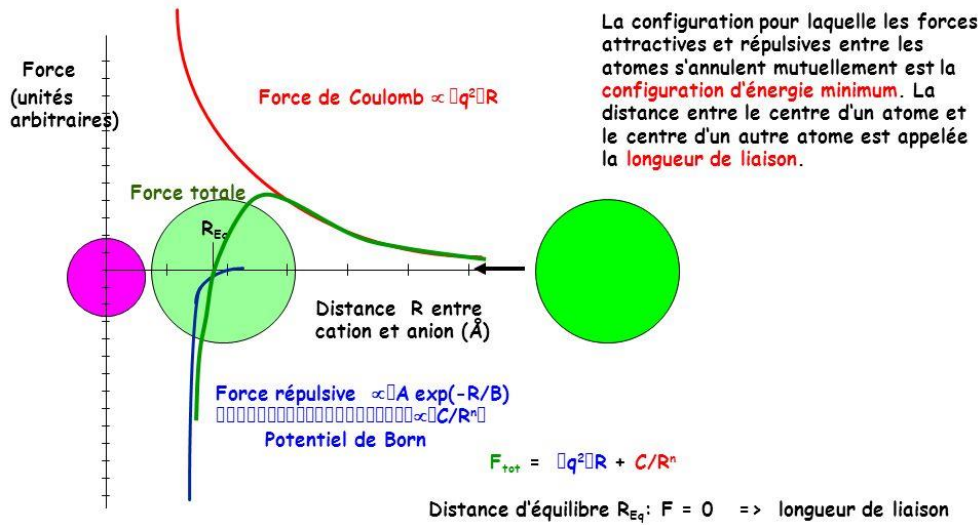
Le sodium, (Na) lui, aimerait donner un électron afin de vider la couche M (sa couche L devient alors sa couche de valence et comme elle contient déjà 8 électrons, la règle de l'octet est respectée). ces deux atomes s'échangent un électron et la règle de l'octet est satisfaite pour chacun d'eux Les deux ions sont de charge opposée (Na<sup>+</sup> est de charge positive et Cl<sup>-</sup> de charge négative) et ils s'attirent donc. C'est cette attraction que l'on appelle liaison ionique..

### **Différence entre liaison covalente et liaison ionique**

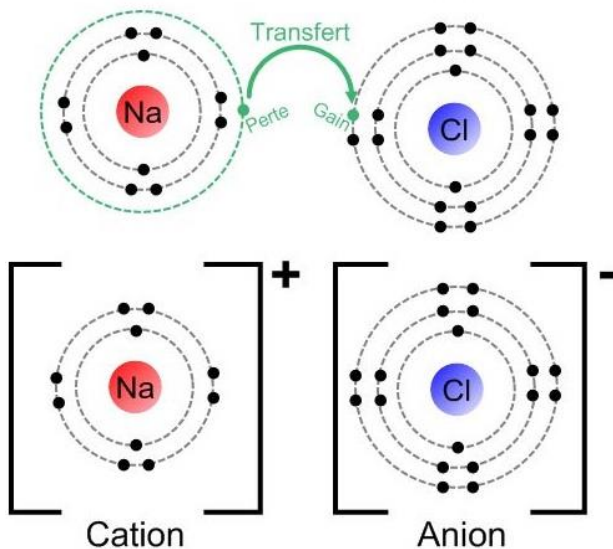
En bref, nous venons de voir deux liaisons qui diffèrent par leur manière de respecter la règle de l'octet (ou du duet) :

## Liaisons ioniques II

Les forces d'attraction et de répulsion entre un cation fixe localisé à l'origine et un anion approchant depuis la droite:



- La **liaison covalente** se forme lors de la **mise en commun d'électrons**.
- La **liaison ionique** se forme lorsque les atomes **s'échangent des électrons**. Il ne s'agit plus d'un partage d'électrons, mais bel et bien d'un échange.

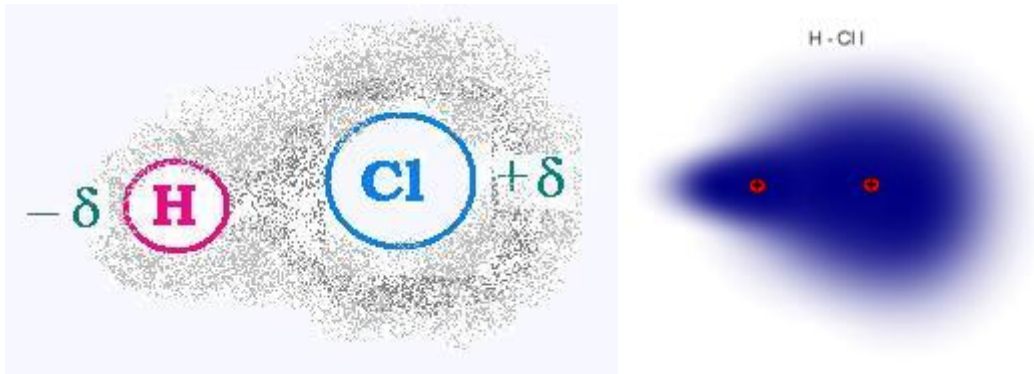


Remarquons aussi que la liaison ionique n'est pas une liaison au sens premier du terme, mais plutôt une *interaction*, contrairement à la liaison covalente. Dans la liaison ionique, les deux atomes restent ensemble car ils s'attirent mutuellement, par attraction électrostatique (le cation, de charge positive est attiré par l'anion, de charge négative, et vice-versa), un peu comme deux aimants.

## Liaison entre A et B ont des électronégativités différentes :liaison covalente polaire dans un composé A–B

Liaison polaire

**Liaison covalente à caractère ionique.** Parmi les différentes interactions interatomiques, les liaisons covalentes représentent les forces les plus importantes. Dans une liaison covalente polaire, la répartition du doublet électronique de liaison ne se fait pas de façon équitable en raison de la différence d'électronégativité. L'atome le plus électronégatif possède une charge partielle négative ( $\delta^-$ ) alors que le second, moins électronégatif, possède une charge partielle positive ( $\delta^+$ ).



La différence d'électronégativité permet de déterminer la nature des liaisons entre les atomes.

Lorsque la différence d'électronégativité entre deux atomes est supérieure à 1,7, alors la **liaison est considérée comme ionique**.

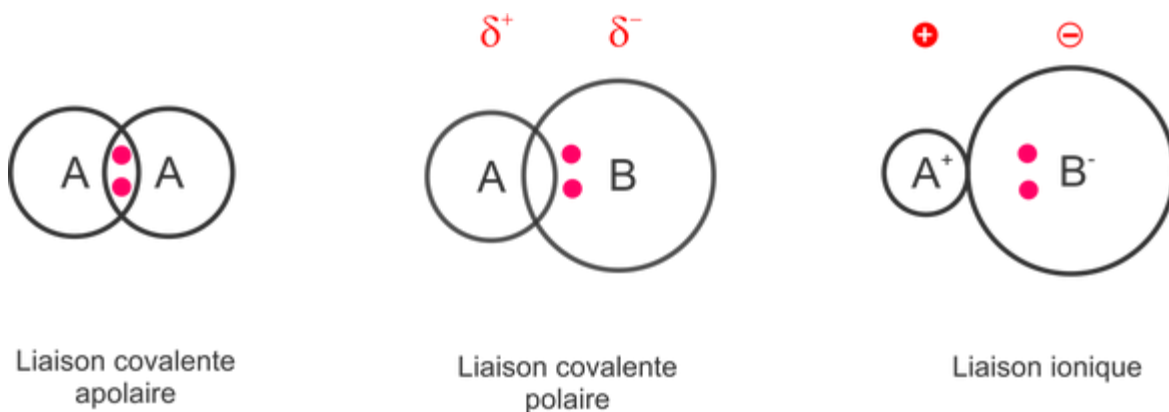
Si cette différence est inférieure à 1,7 la liaison est considérée comme **covalente à caractère polaire**.

La liaison covalente apolaire s'observe par exemple pour les molécules diatomiques homonucléaire tels que  $H_2$  ou  $O_2$ .



Si la différence est exactement de 1,7 alors la liaison est considérée comme ayant 50 % de caractère ionique et 50 % de caractère covalent.

Dans une liaison covalente polaire, le doublet de liaison n'est pas équitablement réparti entre les atomes. La probabilité de présence du doublet liant est supérieure autour des atomes les plus électronégatifs. Ainsi, les atomes les plus électronégatifs voient apparaître en leur voisinage une charge partielle négative alors que les atomes les moins électronégatifs voient apparaître une charge partielle négative ..

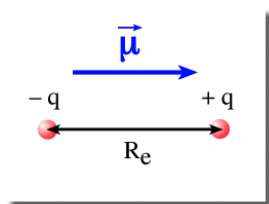


© 2011 Stéphane Barbati

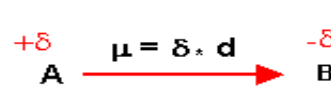
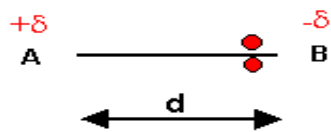
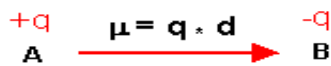
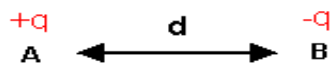
Dans le cas de HCl par exemple, la molécule est polaire, ce qu'on peut représenter par le schéma  $H \rightarrow Cl$ , la flèche indiquant le sens du déplacement des électrons de liaison :



Le dipôle  $+q, -q$  ainsi formé est caractérisé par son moment électrique dipolaire, vecteur porté par la droite des barycentres et de module  $\mu = q \cdot d$ ,

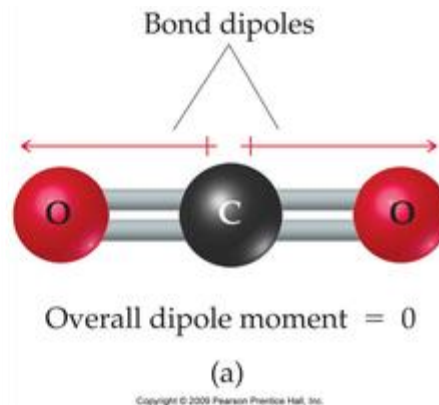
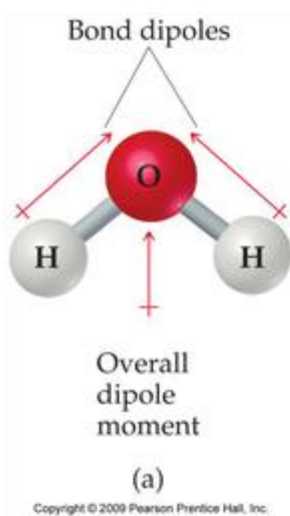






$d$  étant la distance des charges  $+q, -q$ . Il est usuel d'exprimer les moments électriques des molécules au moyen de l'unité appelée **debye(D)** : deux charges  $+e$  et  $-e$  ( $-e$  étant la charge de l'électron), situées à une distance de  $1 \text{ \AA}$ ,

Dans une molécule polyatomique, il est probable que chacune des liaisons possède un caractère polaire. La somme des polarités de chaque liaison peut soit participer à la polarité globale de la molécule ou bien s'annuler et conférer ainsi un caractère apolaire à la molécule.



⇒ apparition de moment dipolaire réel :

$$\|\mu\| = |\text{charge}| \cdot \text{distance}$$

$$\|\mu\| = |e \cdot \delta| \cdot d$$

⇒ apparition de charges partielles  $\delta+$  sur A et  $\delta-$  sur B.

Par convention, le vecteur  $\mu$  est orienté de la charge **négative vers la charge positive**.

Si la liaison est purement IONIQUE :  $\Rightarrow \delta = 1$  ;  $[A^+ ; B^-] \Rightarrow \mu_i = e \cdot d$  (en C.m)

**Détermination du pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison covalente**

A-B polaire (A et B sont des éléments monovalents).

Le pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison A-B est lié à la valeur de  $\delta$  :

- si  $\delta = 0$  : la liaison est covalente à 100 %  $\Rightarrow$  (% i) = 0 %
- si  $\delta = 1$  : la liaison est ionique à 100 %  $\Rightarrow$  (% i) = 100 %

• Relation entre  $\mu_{\text{réel}}$  d'une liaison covalente polaire et  $\mu_i$  d'une liaison purement ionique :

$$\mu_{\text{réel}} = \frac{(\% i)}{100} \cdot \mu_i$$

Comme :  $\mu_{\text{réel}} = \delta \cdot e \cdot d$  on en déduit :

$$\delta = \mu_{\text{réel}} / e \cdot d = \mu_{\text{réel}} / \mu_i$$

*Exemple* : H-F

$$\mu_{\text{réel}} = 1,98 \text{ D} = 6,60 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

$$\mu_i = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot d(\text{m}) = 14,72 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

$$d = 0,92 \text{ \AA} = 0,92 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad \mu_i = 4,8 \cdot d(\text{\AA}) = 4,42 \text{ D}$$

$$(\% i) = \mu_{\text{réel}} / \mu_i \times 100 = 1,98 / 4,42 \times 100 = 45 \%$$

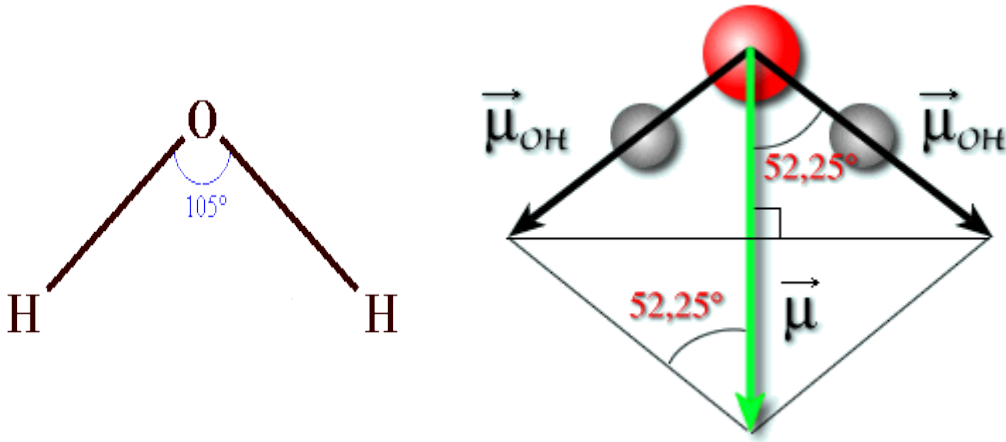
$$\delta = 0,45 \rightarrow {}^{+0,45}\text{H} - \text{F}^{-0,45}$$

La molécule d'eau à la forme d'un V : l'angle est inférieur à  $109^\circ 28'$ , la répulsion entre les doublets non liants étant plus importante que la répulsion entre les doublets liants.

**Le module du moment dipolaire permanent de la molécule d'eau vaut 1,85 D.**

## Déterminer le moment dipolaire (sens et norme) des liaisons O-H en debye et en C.m.

Pourcentage du caractère ionique de la liaison OH :  $d_{O-H} = 96 \text{ pm}$



$$\mu_1 = \mu_2 ; \mu = 2 \mu_1 \cos (1/2\alpha) ; \mu_1 = \mu / ( 2\cos (1/2\alpha)) = 1,85 / (2 * \cos (104,5 / 2 )) = 1,52 \text{ D.}$$

or 1 Debye = 1D =  $3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$  d'où  $\mu_1 = 1,52 * 3,33 \cdot 10^{-30} = 5,06 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$

### Calculer le pourcentage ionique de la liaison O-H

Pourcentage de caractère ionique :

$$\mu_1 / ( e d_{OH}) = 5,06 \cdot 10^{-30} / (1,6 \cdot 10^{-19} * 96 \cdot 10^{-12}) = 0,329 \text{ ( } \underline{33 \%} \text{ )}.$$

La liaison O-H a un caractère polaire très marqué.

### Limites et insuffisances du modèle de Lewis.

Le modèle de Lewis :

- permet d'interpréter d'une façon satisfaisante les mécanismes fondamentaux de formation et de rupture des liaisons.
- n'explique pas les propriétés magnétiques des molécules ou des ions moléculaires.
- n'apporte pas d'éléments sur l'orientation géométrique des liaisons, la différence de comportement entre les liaisons  $\sigma$  et les liaisons  $\pi$ .

## Liaisons chimiques et hybridation

### préambule

Nous avons étudié précédemment les types de liaisons qui unissent des atomes au sein d'une molécule. A la lumière du modèle ondulatoire de la matière, nous avons pu montrer que chaque atome possède des orbitales atomiques. Les molécules possèdent également des orbitales, appelées orbitales moléculaires. Nous allons étudier le mécanisme qui mène à la formation de ces orbitales moléculaires. Nous verrons également l'hybridation, c'est à dire la recombinaison de toutes les orbitales vides afin d'accueillir plusieurs électrons.

### Liaison simple et liaisons multiples

Nous avons vu, qu'il existe des liaisons simples, appelées liaisons sigma ( $\sigma$ ), et nous avons brièvement évoqué l'existence de liaisons multiples, notamment dans le cas du carbone. Ces liaisons supplémentaires sont appelées pi ( $\pi$ ). Les liaisons pi sont plus faibles que les liaisons de type sigma.

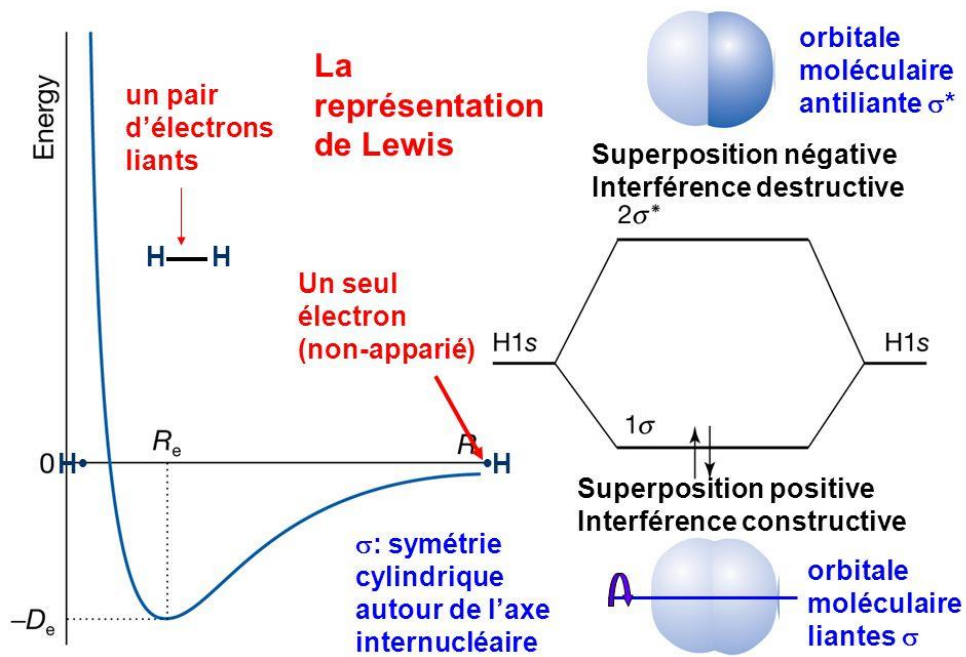
Les liaisons sigma sont des liaisons plus fortes que les liaisons pi

### Le cas de la molécule d'hydrogène ( $H_2$ )

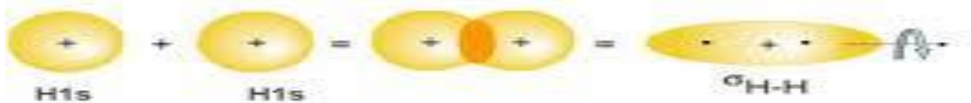
La configuration de l'atome d'hydrogène est la plus simple :  $1s^1$ . , l'orbitale d'un atome d'hydrogène est sphérique (s).

Prenons deux atomes d'hydrogène :

# La molécule la plus simple: H<sub>2</sub>

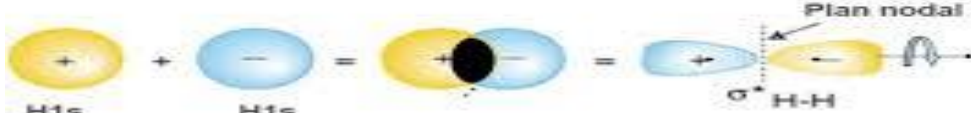


## Combinaison liante

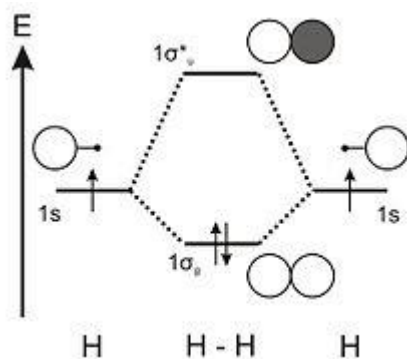


énergie OM plus basse que les OA

## Combinaison Antiliante

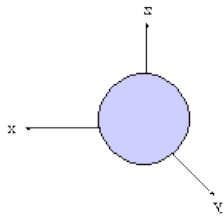


énergie OM plus haute que les OA

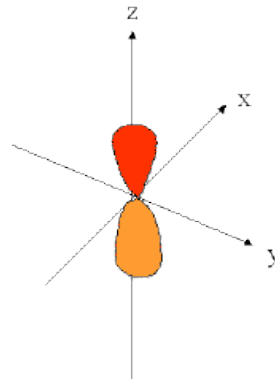


La molécule d'hydrogène a un nuage électronique composé de l'addition des deux volumes.

## liaison sigma p + s : la molécule d'HCl

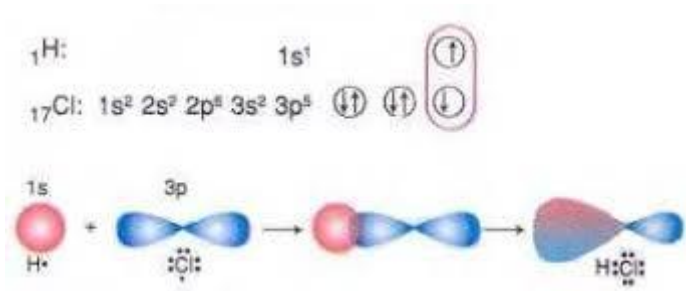


L' orbitale de la liaison de H

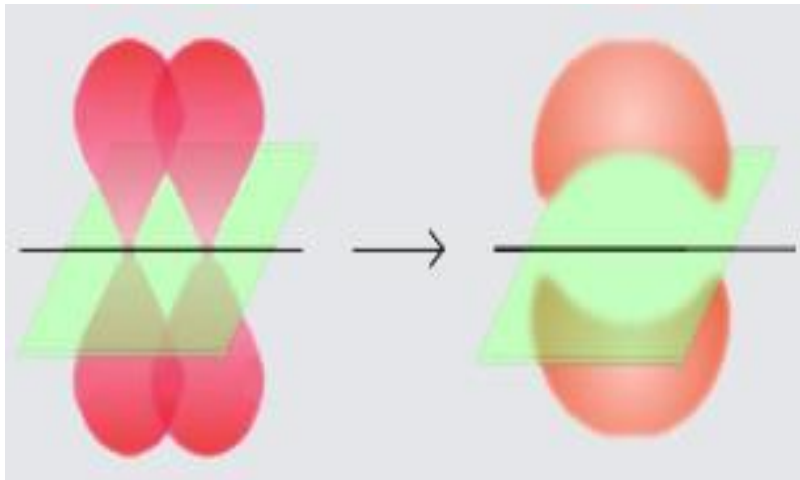


l'orbitale de la liaison de Cl

Il s'agit bien ici de liaisons sigma. Celles-ci se font par **recouvrement sur l'axe z**.



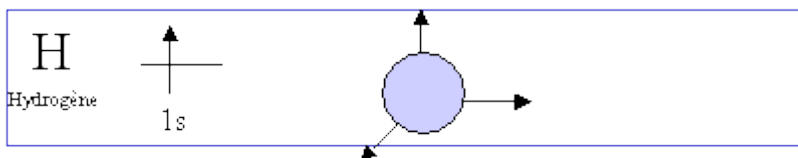
Les liaisons  $\pi$  sont des liaisons moins fortes que les liaisons  $\sigma$ . Cela s'explique par le fait que le recouvrement des orbitales n'est pas tout à fait complet. Il s'agit pour les orbitales de liaisons  $\pi$  d'un recouvrement latéral, moins complet et moins efficace qu'un recouvrement sur l'axe



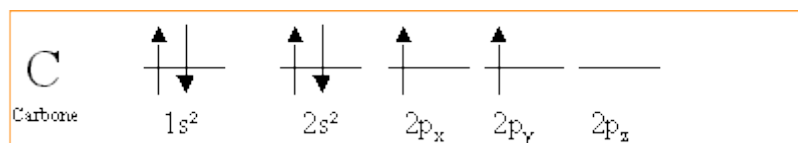
## Hybridation :

Le cas de la molécule de méthane ( $\text{CH}_4$ ) est intéressant, il s'agit d'un atome de carbone lié à 4 atomes d'hydrogène. Regardons cette molécule au niveau des orbitales de ses liaisons

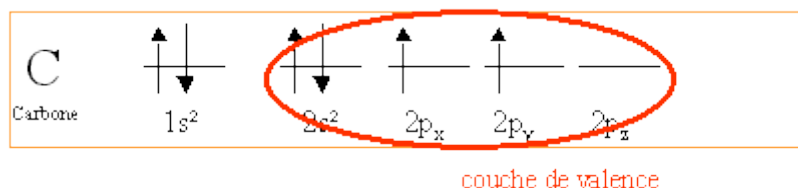
Les atomes d'hydrogène possèdent 1 électron placé sur l'orbitale s. (sphérique).



Regardons maintenant la configuration électronique du carbone :



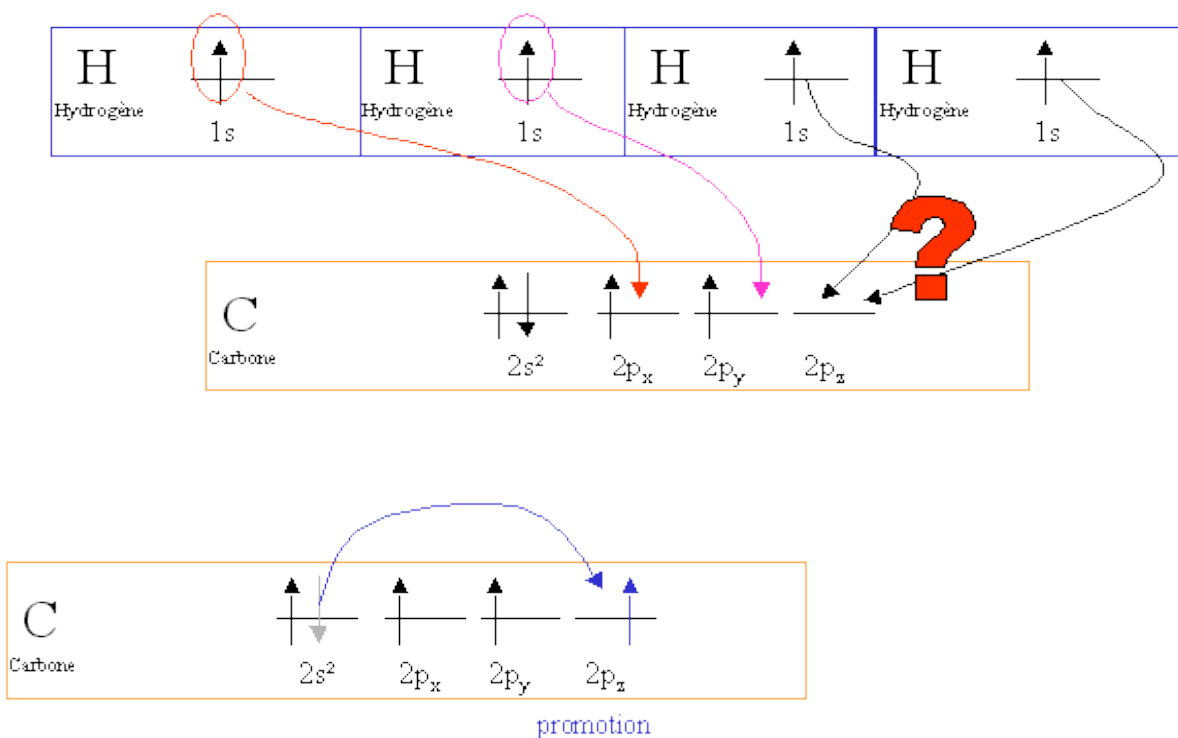
our rappel, ce sont les électrons les plus externes (ceux de la couche de valence) qui sont concernés par la chimie. Par conséquent pour le carbone, il s'agit des 4 électrons situés dans la couche 2.



Nous voyons qu'à priori, il reste suffisamment d'orbitales vacantes (ou non complètes) pour accueillir les électrons provenant des atomes d'hydrogène et devant faire des liaisons carbone-hydrogène.

Cet accouplement d'électrons se ferait alors comme ceci pour les 2 premières liaisons C-H :

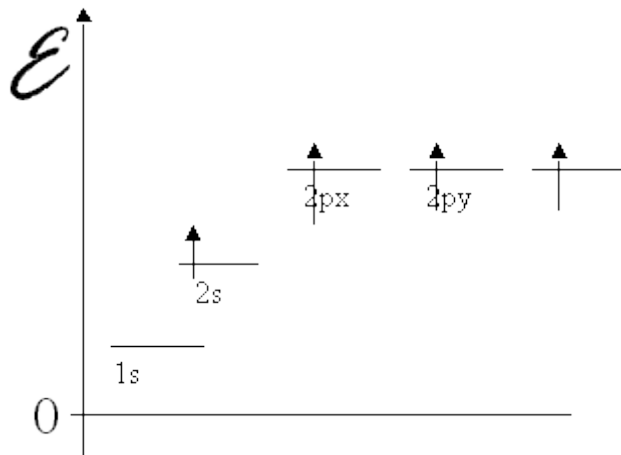
## CH<sub>4</sub> - création des liaisons carbone-hydrogène



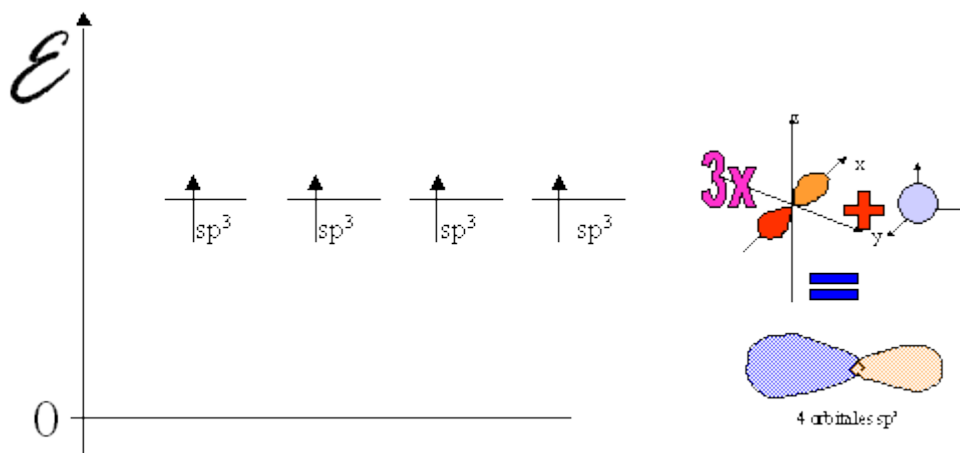
Il y a d'abord la promotion d'un ou plusieurs électrons des orbitales pleines vers une orbitales vide en suivant la règle de HUND.

Ce qui donne sur un graphe montrant les énergies des orbitales, ceci :



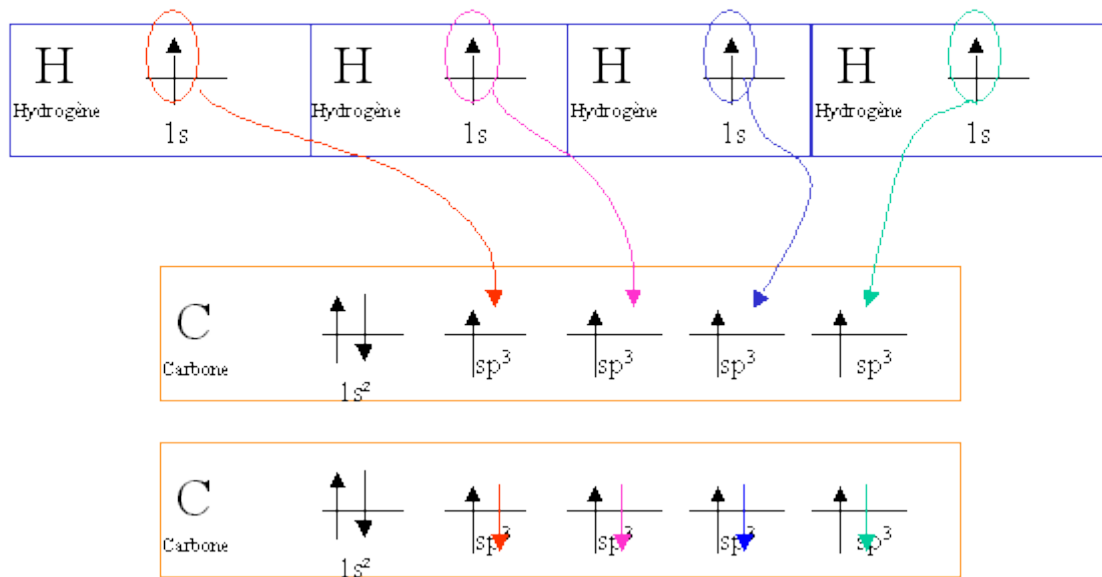


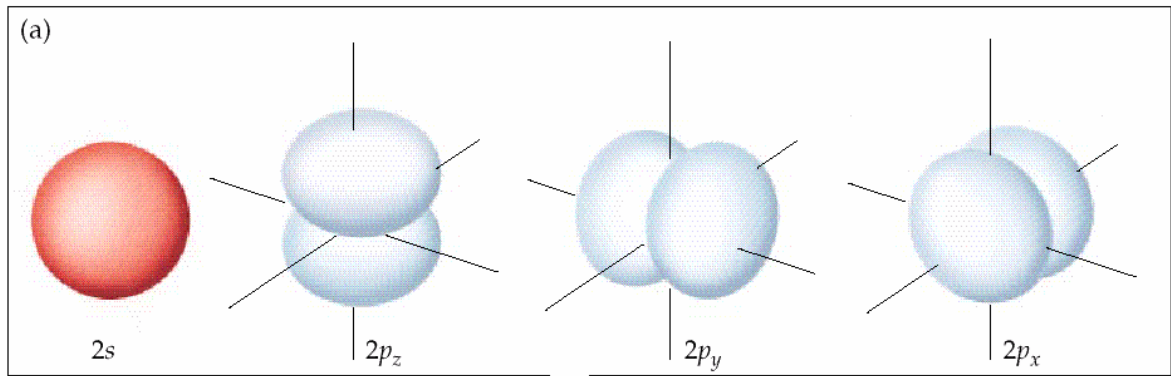
Nous pouvons observer que désormais, chacune des orbitales sont pourvues d'un électron et peut donc chacune accueillir un électron venant de l'hydrogène. Toutefois, nous voyons que ces orbitales ne sont pas au même niveau d'énergie. Toutes les orbitales vont alors se mélanger afin de créer quatre orbitales identiques de même niveau d'énergie et de même volume .



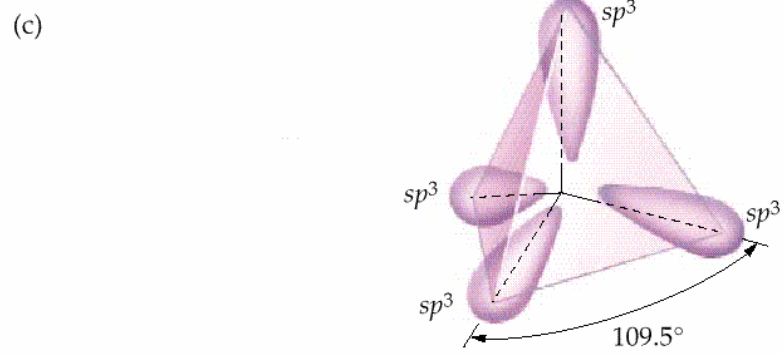
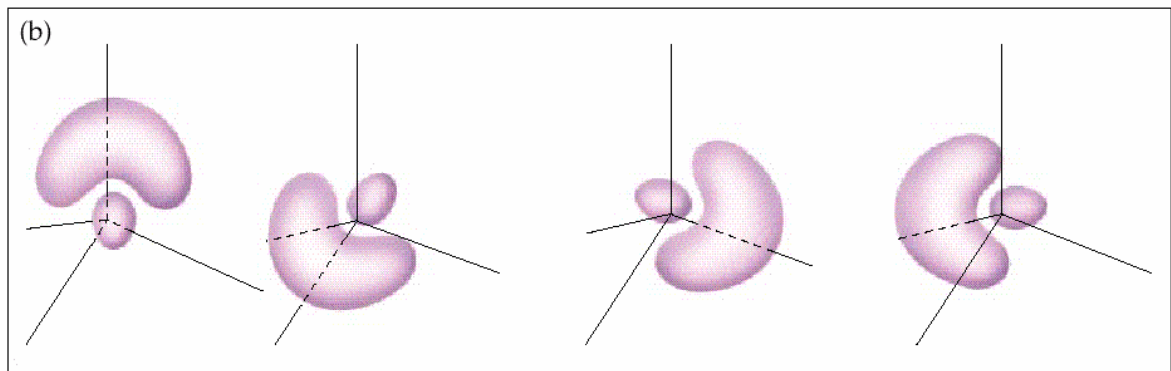
lorsque l'on doit additionner 3 orbitales P et 1 orbitale S, on obtient 4 orbitales  $sp^3$ . Il s'agit d'orbitales de même niveau d'énergie . Nous sommes donc arrivés à créer quatre liaisons C-H identiques :

# CH<sub>4</sub> - création des liaisons carbone-hydrogène | hybridation

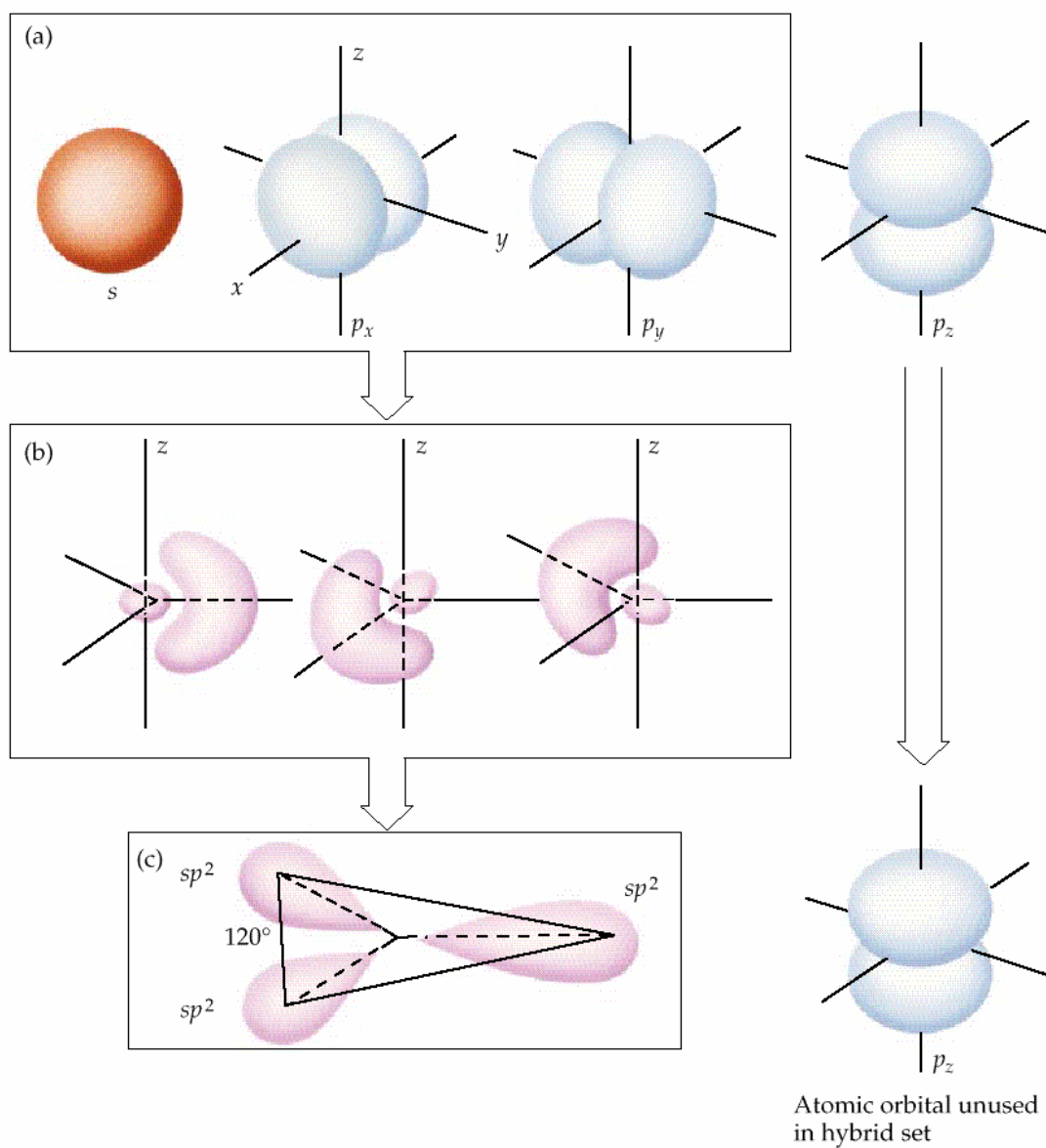




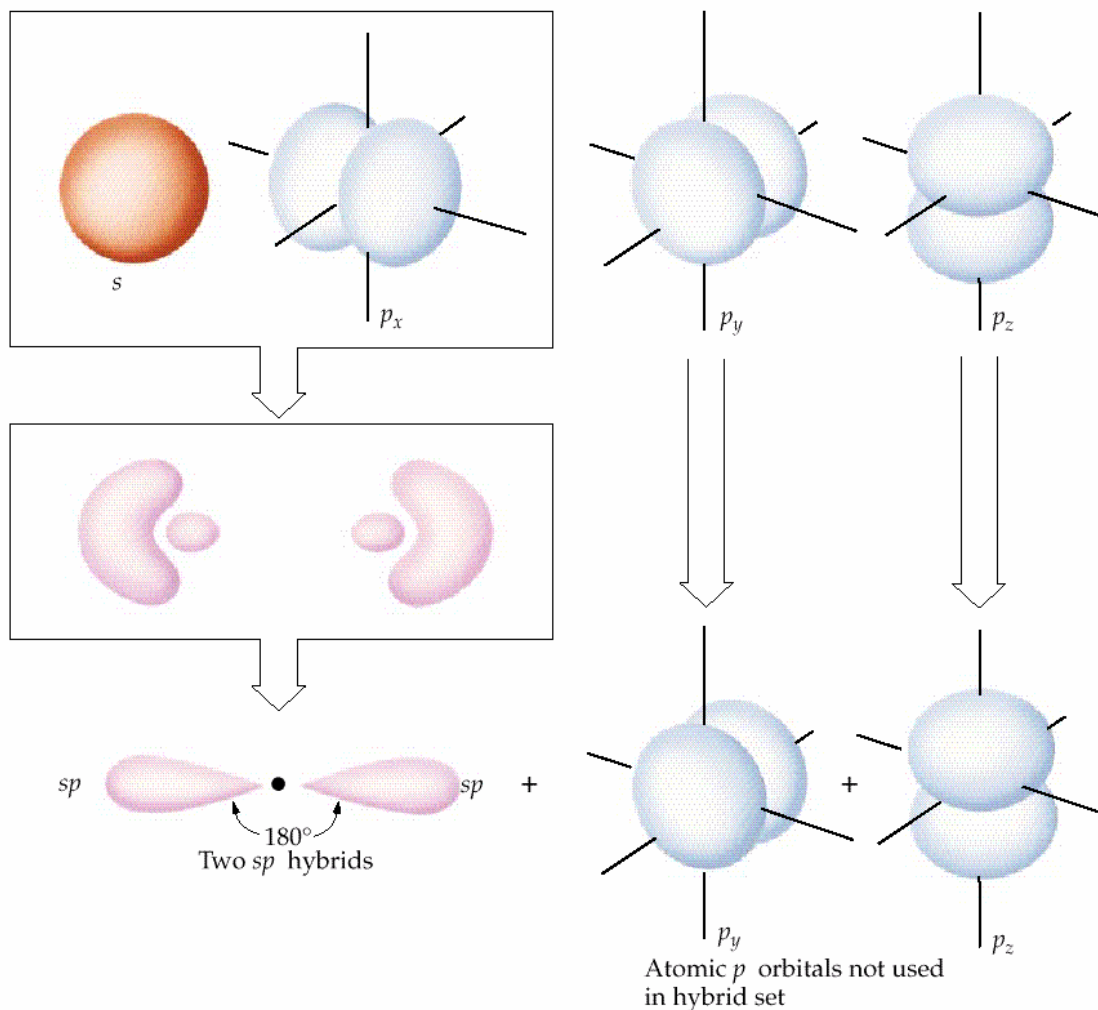
Hybridization



## Hybridation et formation des liaisons pi $sp^2$



## Hybridation $sp$



## Géométrie des molécules

### III. Prédiction de la géométrie des molécules : Théorie de Gillespie

#### Principe de la méthode VSEPR

Cette méthode mise au point par Gillespie permet de prévoir très simplement la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma de Lewis moléculaire.

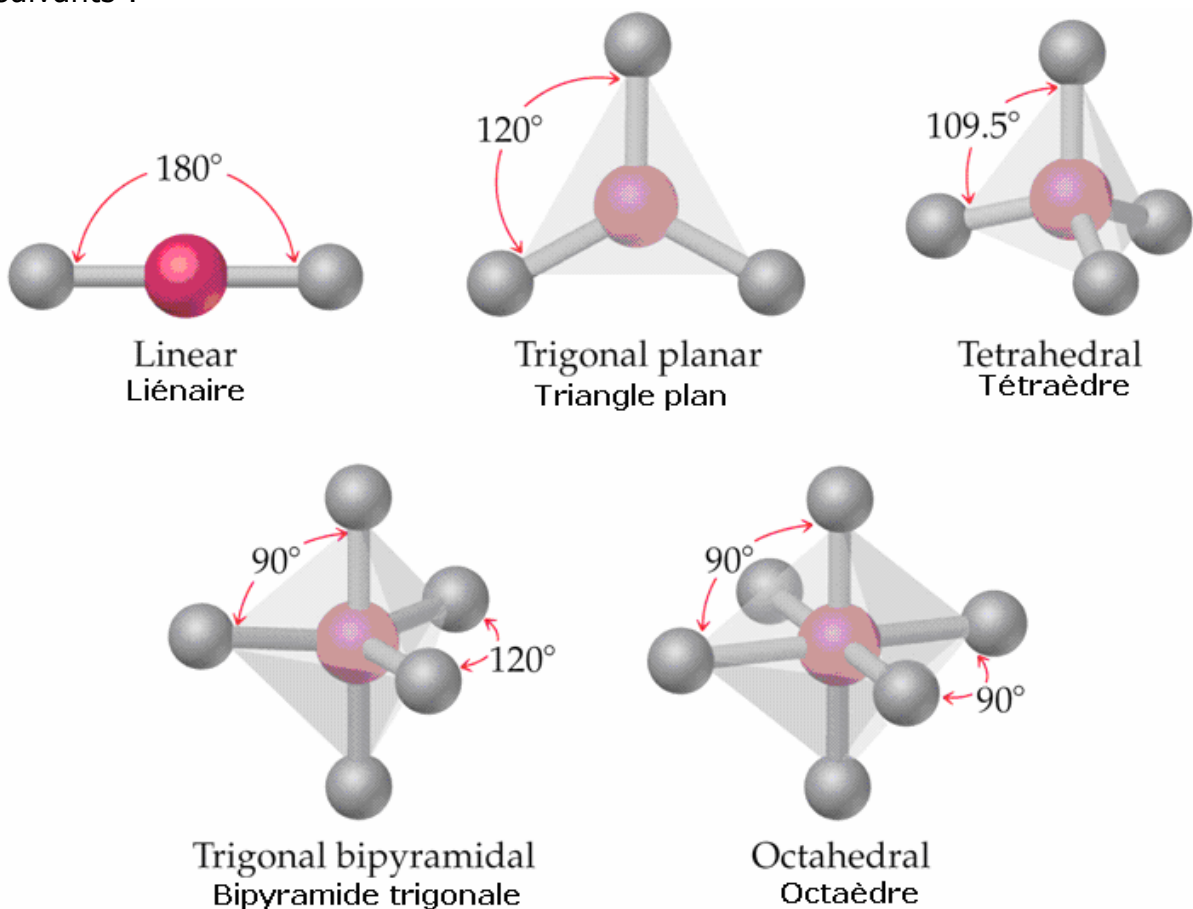
Le sigle V.S.E.P.R signifie en anglais "Valence Shell Electronic Pairs Répulsion", et en français "Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence".

La méthode V.S.E.P.R consiste donc à déterminer la position relative des doublets entourant l'atome central, ces doublets pourront être de deux types :

- doublets participant à une liaison avec un autre atome. Ces doublets de liaison (**doublets liants**) seront désignés par la lettre X.
- doublets libres ne participant pas à une liaison avec un autre atome. Ces doublets libres (**doublets non liants**) seront désignés par la lettre E.

Les doublets liants et non liants de la couche externe évoluent à la même distance du noyau, lequel serait au centre d'une sphère. Ces doublets se repoussent mutuellement ; ils se disposent de telle manière que leurs répulsions mutuelles soient minimales (donc distances maximales). Suivant le nombre de ces doublets, on peut en déduire les directions dans lesquelles se trouvent les doublets liants. L'orientation des doublets liants fixera les directions des liaisons et donc la géométrie de la molécule.

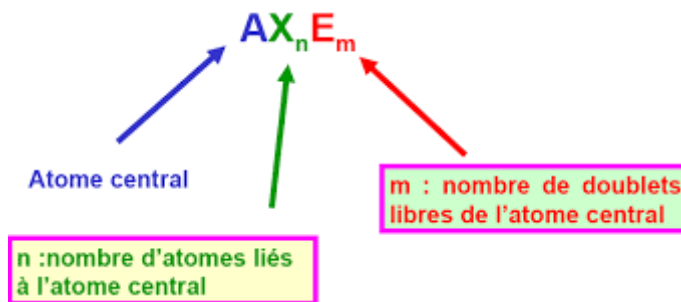
Selon la théorie de la VSEPR, les principaux édifices moléculaires sont les suivants :



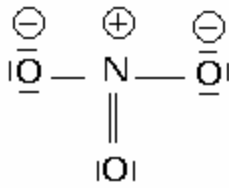
### Détermination de la géométrie moléculaire :

On notera l'atome central de la molécule étudiée **A** :

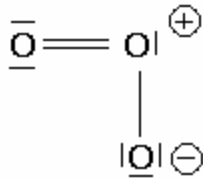
- Les doublets liants (les paires d'électrons liant l'atome central **A** aux autres atomes de la molécule) seront notés **X**. Le nombre de doublets liants sera noté **n**.
  - Les doublets non liants (les paires d'électrons appartenant à l'atome central **A** et n'étant pas impliqués dans des liaisons) seront notés **E**. Le nombre de doublets non liants sera noté **m**.
- Les molécules simples, dont la géométrie est facilement définissable grâce à la méthode VSEPR sont donc de la forme : **AX<sub>n</sub>E<sub>m</sub>**



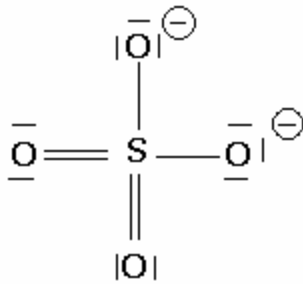
Cette écriture signifie que l'atome A est lié à n atomes X et possède m doublets d'électrons. C'est l'expression de AX<sub>n</sub>E<sub>m</sub> qui détermine la géométrie de la molécule et plus particulièrement la valeur de n + m :



Trois atomes liés à l'atome central :  $n=3$   
 Pas de doublets libres sur l'atome central :  $m = 0$   
Type moléculaire :  $\text{AX}_3\text{E}_0$  ou plus simplement  $\text{AX}_3$



Deux atomes liés à l'atome central :  $n = 2$   
 Un doublet libre sur l'atome central :  $m = 1$   
Type moléculaire :  $\text{AX}_2\text{E}$



Quatre atomes liés à l'atome central :  $n = 4$   
 Pas de doublets libres sur l'atome central :  $m = 0$   
Type moléculaire :  $\text{AX}_4\text{E}_0$  ou plus simplement  $\text{AX}_4$