

COURS DE CHIMIE 1 : Structure de la matière

1^{re} année LMD

Enseignant et responsable du module :

Dr. HATTAB Youcef

Plan du cours

- *chapitre 1 : INITIATION A LACHIMIE GENERALE*

I.1. Forme macroscopique et atomique

I.1.1. Définitions

I.2. Classification de la matière

I.2.1. Mélanges

I.2.2. Corps purs

I.3. Les différents états et les changements d'état

I.3.1. Les différents états

I.3.2. Les changements d'état

- *chapitre 2: CONSTITUANTS DE L'ATOME*

II.1. Les électrons et le noyau de l'atome

II.1.1. Introduction

II.1.2. Modèle planétaire d'un atome

II.1.3. Unité de masse atomique (U.M.A)

II.2. Etude du noyau

II.2.2. Energie de liaison et de cohésion

II.2.3. Isotopie

- *chapitre 3 : RADIOACTIVITE ET SES APPLICATIONS*

III.1. Introduction

III.2. Règle de fajans-soddy

III.3. Radioactivité naturelle

III.3.1. Différents émissions radioactives

III.3.2. Cinétique de désintégrations radioactives

III.4. Application des radioactivités

III.4.1. Source d'énergie

III.4.2. Traceurs des éléments chimiques

III.4.3. Applications biomédicales

III.4.4. Datation d'échantillons anciens

III.4.5. Profits militaire

III.5. Dangers de la radioactivité

- *chapitre 4 : DUALITE ONDE-CORPUSCULE*

IV.1. Spectre électromagnétiques

IV.1.1. Introduction

IV.1.2. Spectre visible

IV.2. Absorption et émission lumineuse

IV.2.1. Absorption de la lumière

IV.2.2. Emission de la lumière

IV.3. Effet photoélectrique

IV.4. Quantification de l'énergie et hypothèse de PLANCK

IV.5. Spectre d'atome d'hydrogène

IV.6. Loi de balmer et RYDBERG

- *chapitre 5 : MODELE PLANETAIRE ET MODELE DE BOHR*

V.1 modèle de planétaire de l'atome

V.1.1. Expérience de Rutherford

V.1.2. Interprétation de Rutherford

V.1.3. Insuffisance du modèle

V.2. Modèle semi classique (BOHR)

- *chapitre 6 : L'ATOME EN MECANIQUE ONDULATOIRE*

VI.1. Dualité onde – particule et relation de de BROGLIE

VI.2. Principe d'incertitude D'HEISENBERG

VI.3. Equation de SCHRÖDINGER

VI.3.1 Fonction d'onde (d'état)

VI.3.2. Équation classique de Schrödinger

VI.3.3. Valeurs propres et fonctions propres de l'Hamiltonien (H) de Schrödinger

VI. 3.4. Probabilité de présence

VI.4. Conséquences de la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER par coordonnées sphériques

VI.4.1. Les nombres quantiques

VI.4.2. Orbitales atomiques : O.A

VI.4.3. Règles et configuration électronique des éléments

VI.5. Insuffisance du modèle de SCHRÖDINGER

VI.6. Approximation de SLATER

VI 6.1. Hydrogénoïdes et atomes poly-électroniques

*VI.6.2. Calcul de la charge nucléaire effective Z^**

VI.6.3. méthode de calcul pour les règles de Slater

VI.6.4. Méthode facile d'obtention du tableau

VI.6.5. Calcul de rayon atomique

VI.6.6. Calcul des énergies d'ionisation

VI.6.7. Calculer les énergies d'ionisations successives

VI.6.8. Calcul de l'affinité électronique

- *chapitre 7 : CLASSIFICATION PERIODIQUE DES
ELEMENTS(MENDELEIEV)*

VII.1. Introduction

VII.2. Principe général de classement

VII.3. Classification périodique des éléments

VII.3.1. blocs du tableau Périodique

VII.3.2. Groupes ou familles d'éléments

VII.3.3. Métaux, semi-conducteurs et non métaux

VII.3.4. Classification avec symbolisation

VII.4. Périodicité des propriétés chimiques

VII.4.1. Variation de Z^ dans le tableau périodique*

VII.4.2. Variation du rayon atomique (rayon de covalence)

VII.4.3. Energies d'ionisation

VII.4.4. Variation d'affinités électroniques des éléments

VII.4.5. Electronégativité

VII.4.6. Propriétés physique et chimique des familles d'éléments

- *chapitre 8 : LIAISONS CHIMIQUES*

VIII.1. Introduction

VIII.2. Modèle de LEWIS

VIII.3. Liaison covalente

VIII.4. Liaison covalente dative (semi polaire ou de coordinence).

VIII.5. Liaison ionique

VIII.6. Liaison covalente polarisée dans un composé A-B

VIII.7. Moment dipolaire

VIII.7.1. Moment dipolaire

VIII.7.2. Caractère ionique

VIII.8. Limites et insuffisances du modèle de Lewis

VIII.9. Géométrie des édifices

VIII.9.1. Procédé de GILLESPIE

VIII.9.2. Forme et géométrie selon VSEPR

VIII.10. Théorie des orbitales moléculaires

VIII.10.1. Méthode : C.L.O.A. : Combinaison Linéaire des Orbitales

Atomiques.

VIII.10.2. Combinaison des orbitales s et p

VIII.10.3. Combinaison des orbitales px, py, pz

VIII.10.4. Aspect énergétique.*

VIII.11. Molécules polyatomiques et théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

VIII.11.1. Hybridation des orbitales atomiques

VIII.11.2. Hybridation sp³

VIII.11.3. Hybridation sp²

VIII.11.4. Hybridation sp

VIII.11.5. Hybridation spd

I.1. INTRODUCTION

Les matériaux se montrent soit comme un corps pur ou sous forme de mélange. Le corps pur se présente en corps simple ou corps composé ou bien en corps complexe (ADN, protides, lipides, ...). Le mélange est composé de 2 corps au moins (l'eau salée, le sang, l'eau, etc).

La matière peut exister dans différents états physiques à savoir l'état solide, l'état liquide, gazeux ou vapeur et l'état de plasma. Depuis l'antiquité, le problème de la nature (aspect) de la matière était posé, celle-ci est – elle continue ou discontinue ?

C'est le philosophe Grec Démocrite, au V^{ème} siècle avant J-C, qui a pensé que la matière est discontinue et qu'elle est composée d'un grand nombre de particules invisibles et indivisibles. Il a donné à ces particules le nom « Atome » (du Grec Atomos = indivisible et indestructible). Sa théorie ne reposait sur aucun fondamental (sans arguments).

En 1803, John Dalton annonça la théorie atomique : « Toute matière est constituée de particules extrêmement petites, indivisibles et indestructibles appelées "Atome" » [1].

A la fin du 19^{ème} siècle (1897), THOMSON supposait que l'atome a la forme sphérique (d'une sphère) de diamètre de l'ordre de l'Angstrom (10^{-10} m) dans laquelle sont réparties les charges (+) et (-) [2].

I.1.1. Définitions

I.1.1.1. Molécule

Une molécule est l'union d'au moins deux atomes tel que chlorure d'hydrogène HCl ou l'oxygène O₂.

I.1.1.2. Atome

Principalement en Grèce Antique, les penseurs de cette époque se sont penchés sur la nature de la matière. La matière est-elle continue ? Peut-elle être divisée sans limite ? Vers 500 av. JC, le philosophe grec Démocrite estimait déjà qu'à partir d'un certain moment, il n'est plus possible de diviser la matière et la dernière particule fut appelée atome. Vingt siècles plus tard, cette conclusion fut confirmée. Il est vrai que la dernière partie insécable n'est pas l'atome mais ses composants : l'électron, le proton et le neutron.

Supposons que nous ayons en mains un instrument hypothétique qui pourrait voir les atomes, nous observerions des particules semblables à des petites boules entourées d'un nuage indéfini. Ces petites sphères de grandeur différente et parfois unies entre elles auraient une taille de 1 mm avec notre instrument si le même agrandissement nous donnait, à nous, une taille d'une fois et demi le diamètre de la terre.

La représentation des atomes et spécialement des électrons peuvent être faits au moyen de différents modèles qui sont tous exacts en partie mais aucun, à lui seul, ne décrit entièrement le comportement de la matière.

Représentation par des particules : l'atome est considéré comme une charge positive entourée d'électrons qui tournent comme les planètes autour du soleil.

Représentation par des ondes : l'atome est considéré comme un noyau cerclé d'un nuage de charges d'électricité négative distribuées selon des lois associées à des vibrations dans l'espace.

Ces représentations sont des portraits de la nature dont les parties fausses sont connues.

Nous considérons l'atome comme la plus petite particule d'un **élément** (un élément est caractérisé par des atomes de même masse) déterminé qui puisse exister.

Il existe approximativement 114 espèces d'atomes (éléments), ceux-ci diffèrent l'un de l'autre par leurs structures et masses ainsi que par leurs propriétés physico-chimiques.

Chaque élément chimique est symbolisé par : A_ZX .

A : nombre de masse ; Z : nombre de charge (chaque numéro atomique définit un élément).

Chaque élément est formé d'un **ensemble d'atomes** et désigné par une abréviation appelée symbole. La première lettre du symbole est toujours en majuscule, et la deuxième toujours en minuscule.

Exp : Carbone C : Masse de l'atome = $1.99 \cdot 10^{-26}$ Kg, Dimension de l'atome = $1.8 \cdot 10^{-10}$ m

Sodium Na : Masse de l'atome = $3.8 \cdot 10^{-26}$ Kg, Dimension de l'atome = $2.8 \cdot 10^{-10}$ m [3,4].

I.1.1.3. Mole [5, 6, 7]

Une mole d'électrons, d'atomes, de molécules ou de n'importe quelles particules est une quantité de matière. Elle correspond à $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ particules, ce nombre est le **nombre d'Avogadro** défini comme le nombre d'atomes contenu dans 12 grammes de carbone 12. Dans cette échelle, la masse d'une mole de protons est de 1 g.

I.1.1.4. Masse molaire atomique

La masse molaire est la masse d'une mole d'une substance (un corps simple, un composé chimique). C'est donc la masse de N atomes. Elle s'exprime en grammes par mole ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou g/mol). Si on note :

m : la masse de la substance en grammes (symbole : « g », selon le SI) ;

n : la quantité de matière de la substance en moles (symbole : « mol », selon le SI) ;

M : la masse molaire de la substance en grammes par mole (symbole : « g/mol » ou « $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ », selon le SI) ;

on obtient les relations équivalentes :

$$n = \frac{m}{M}$$

Cas des corps simples :

La masse d'une mole d'atomes pour chaque élément chimique, se trouve dans le tableau périodique des éléments. Il s'agit en fait de la masse molaire moyenne.

Exemple : une mole d'atomes de chlore ${}^{35}\text{Cl}$ a une masse de 35 g et une mole d'atomes de chlore ${}^{37}\text{Cl}$ a une masse de 37 g. Or, l'élément chlore existe à l'état naturel avec les proportions 75,77 %/24,23 % en ${}^{35}\text{Cl}/{}^{37}\text{Cl}$. Sa masse molaire vaut donc $35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\frac{75,77 \times 35 + 24,23 \times 37}{100} = 35,48$$

Cas des corps composés :

Exemples :

On lit dans le tableau périodique des éléments : $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$M_O = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

L'eau a pour formule brute H_2O , soit :

$$M_{\text{eau}} = 2M_H + M_O = 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

I.1.1.5. Masse volumique

La masse volumique, aussi appelée densité volumique de masse, est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume.

Elle est généralement notée par les lettres grecques ρ (rhô)

$$\rho = \frac{m}{V}$$

où m est la masse de la substance homogène occupant un volume V .

I.1.1.6. Densité

La densité ou densité d'un corps ou densité relative d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps pris comme référence.

Pour les liquides et les solides, le corps de référence est l'eau pure à 4 °C. Dans le cas de gaz ou de vapeur, le corps de référence gazeux est l'air, à la même température et sous la même pression. La densité d est une grandeur sans dimension.

I.1.1.7. Proportion de phases et concentration

Soient i composants. La concentration du composant peut s'exprimer de plusieurs manières dont les fractions et les concentrations :

I.1.1.7.1. Fractions : une fraction est le rapport de deux quantités du même type, la quantité du numérateur s'appliquant à un constituant du système et celle du dénominateur à la somme des quantités de tous les constituants du système. Quand elles sont appliquées aux mélanges, les fractions peuvent être de trois types :

- fraction molaire x_i (sans unité ou % mol), qui est le rapport entre le nombre n_i de moles de i sur le nombre n total de moles

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^l n_j}$$

- fraction massique w_i (sans unité ou % m), qui est le rapport entre la masse m_i de i sur la masse totale m .

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^l m_j}$$

- fraction volumique V_i (sans unité ou %vol), qui est le rapport entre le volume du composant i sur la somme des volumes de tous les composants utilisés pour fabriquer ce mélange :

I.1.1.7.2. Concentrations : une concentration est une quantité caractérisant la composition d'un mélange par rapport à son volume V :

$$V_i = \frac{v_i}{V} = \frac{v_i}{\sum_{j=1}^l v_j}$$

- la concentration molaire c_i ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), rapport entre le nombre de moles de i et le volume de liquide :

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

- la concentration massique ρ_i , rapport entre la masse de i et le volume de liquide :

$$\rho_i = \frac{m_i}{V}$$

- la fraction volumique (appelée « concentration volumique »; dans le cas d'un mélange de liquides, c'est le volume v_i de i divisé par le volume total V :

$$V_i = \frac{v_i}{V} = \frac{v_i}{\sum_{j=1}^l v_j}$$

I.1.1.8. Normalité

La normalité ou concentration équivalente se définit par le nombre d'équivalents-grammes ou au nombre de moles d'équivalent de soluté contenus dans un litre de solution.

$$C_n = N = \frac{n_{\text{éq.g}}}{V} = \frac{n_{\text{mol.éq}}}{V}$$

Applications :

Dans le cas d'un monoacide (**HCl**) ou d'une monobase (**NaOH**) : Eq=1

$$\text{Molarité} = \frac{\text{Normalité}}{1}$$

Dans le cas d'un diacide (**H₂SO₄**) ou d'une dibase : Eq=2

$$\text{Molarité} = \frac{\text{Normalité}}{2} \text{ et ainsi de suite.}$$

I.1.1.9. Dilution

On ajoutant du solvant pour diluer le soluté tout on réduisons sa concentration. Après dilution la quantité de soluté est le même que le volume a augmenté.

Nous avons : $C_M = n/V \Rightarrow n = C_M * V$

Avant dilution : $n_1 = C_1 * V_1$ et après dilution : $n_2 = C_2 * V_2$, sachant que le nombre de mole de soluté reste le même donc : $n_1 = n_2 \Rightarrow C_1 * V_1 = C_2 * V_2$.

I.2. CLASSIFICATION DE LA MATIERE [5]

I.2.1. Mélanges

La composition de plusieurs substances de molécules différentes constitue un mélange qui peut être rangé en deux catégories :

b. Mélanges homogènes

Ces des mélanges qui sont constitués d'une seule phase.

Exemple : - mélange de deux gaz quelconques tel que l'air (78.05% d'azote, 20.97% d'oxygène, 0.94% gaz rares ou un café + lait.

a. Mélanges hétérogènes

Les mélanges hétérogènes peuvent être distingués, à l'œil nu ou à l'aide d'instruments grossissant les particules des corps qui les constituent. Ce sont des mélanges constitués de plus d'une phase. Exemple: huile + eau + sel.

I.2.2. Corps purs

Un corps pur est, en chimie, une matière ne comportant qu'une seule espèce chimique et qui qui résiste à tous les essais de séparation. Il existe deux types :

a- Corps purs simples : Un corps pur simple est un corps pur constitué d'un seul type d'atomes. Il peut être :

-Élémentaire, c'est-à-dire que ses atomes ne forment pas des molécules ; exemple : le cuivre (Cu) ;

-Moléculaire, c'est-à-dire que ses atomes sont liés par des liaisons covalentes et forment donc des molécules ; exemple : le dihydrogène H_2 .

b- corps purs composés : Un corps pur composé est un corps pur constitué à partir d'atomes de natures différentes. Ils sont décomposables en d'autres corps Exemple: NaCl, FeO et H_2O .

I.3. LES DIFFERENTS ETATS ET CHANGEMENTS D'ETAT [5,8]

I.3.1. Les différents états

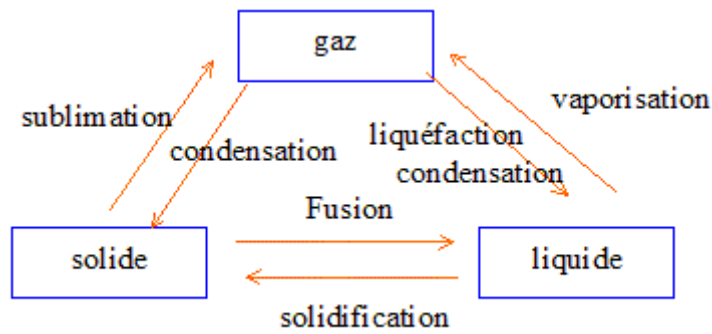
On distingue pour l'eau et les autres substances trois états différents: L'état solide, l'état liquide et l'état gazeux:

- A l'état gazeux on trouve la vapeur d'eau présente dans l'air mais invisible à l'œil nu.
- A l'état liquide on trouve les cours d'eau, les mers, les océans, la pluie ainsi que les nuages et le brouillard constitués de minuscules gouttelettes d'eau.
- A l'état solide on trouve la glace présente dans les glaciers, la banquise et la grêle. On trouve également la neige constituée de minuscules cristaux de glace.

I.3.2. Les changements d'état

L'eau peut changer d'état selon la température et sous l'action du soleil et du vent

Schéma résumant les différents changements d'état possibles (figure I.1) :



FigureI.1 : changement d'état

Voici les définitions correspondantes:

- **Fusion** : passage de l'état solide à l'état liquide.
- **Vaporisation** : passage de l'état liquide à l'état gazeux.
- **Liquéfaction** : passage de l'état gazeux à l'état liquide.
- **Solidification** : passage de l'état liquide à l'état solide.
- **Sublimation** : passage de l'état solide à l'état gazeux.
- **Condensation** : passage de l'état gazeux à l'état solide

VIII.1. INTRODUCTION

Les atomes ont tendance à se joindre par une liaison dans la nature pour être plus stable. On appelle une liaison chimique toute interaction attractive qui maintient des atomes à courte distance. Cette interaction peut être directionnelle comme la liaison entre deux atomes au sein d'une molécule, ou non-directionnelle comme l'interaction électrostatique qui maintient les ions d'un cristal ionique au contact [38]. Elle peut être forte, ou faible comme les interactions de van der Waals qui sont de nature dipolaire.

VIII.2. MODELE DE LEWIS

Souvent les atomes s'unissent entre eux pour composer des édifices plus ou moins complexes. Ces édifices sont soit des molécules, pouvant contenir de deux à plusieurs milliers d'atomes.

- Un système est stable quand son énergie est minimale
- Les électrons de valence ou des couches externes des atomes qui participent aux liaisons.
- Les éléments les plus stables sont les gaz rares avec une configuration électronique $ns^2 np^6$ et un minimum d'énergie.

- Règle de l'octet

Cette règle a été utilisée en 1916 quand Gilbert N. Lewis formula la règle de l'octet dans le cadre de sa théorie de l'atome cubique. Un atome ou un ion qui présente une structure électronique similaire à celle des gaz rares en $s^2 p^6$ (soit 8 électrons = octet sur sa couche de valence) présentera une stabilité particulièrement importante. Les atomes ordinaires vont donc chercher à acquérir cette structure en $s^2 p^6$ afin de devenir plus stables. Un atome cherche à acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche de lui dans la classification périodique.

Cette règle permet de prévoir facilement l'ion le plus stable des éléments des blocs s et p. Pour les éléments trop éloignés de la structure des gaz rares (blocs d et f et colonne 14) cette règle ne s'applique pas aussi simplement.

De trois principes précédents, on peut déduire « la règle de l'octet ». « Pour former un ensemble stable, les atomes tendent à échanger des électrons de façon à acquérir la configuration électronique des gaz rares ».

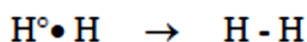
Exemples : L'atome de fluor de symbole F, possède $Z=9$ protons et donc 9 électrons.

Sa configuration électronique peut s'écrire : $[\text{He}] 2s^2 2p^5$ Il doit gagner un électron pour en avoir huit sur sa couche externe et former l'OCTET qu'ainsi l'anion F^- de configuration électronique $[\text{He}](2s)^2(2p)^6$.

VIII.3. LIAISON COVALENTE ($\Delta E_N < 0.5$)

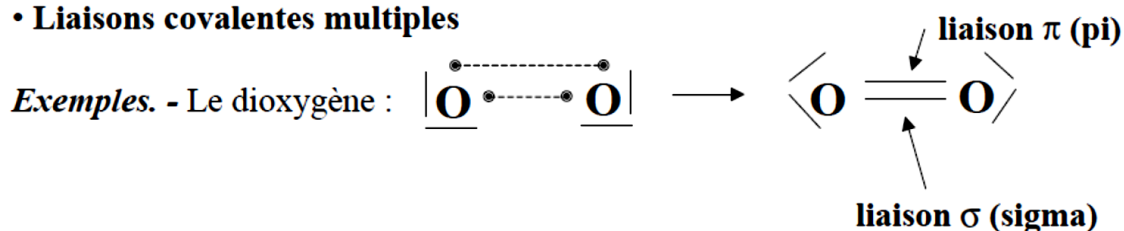
La liaison covalente est une mise en commun de 2 électrons appartenant à deux atomes. Lewis a proposé de la schématiser par un tiret.

Schéma de Lewis d'une molécule : Les atomes s'unissent en mettant chacun en commun un ou plusieurs électrons appartenant à leur couche de valence



C'est une des forces qui produit l'attraction mutuelle entre atomes.

• Liaisons covalentes multiples

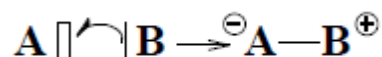


Les deux liaisons σ et π ne sont pas de même nature.

Elles ont des énergies différentes.

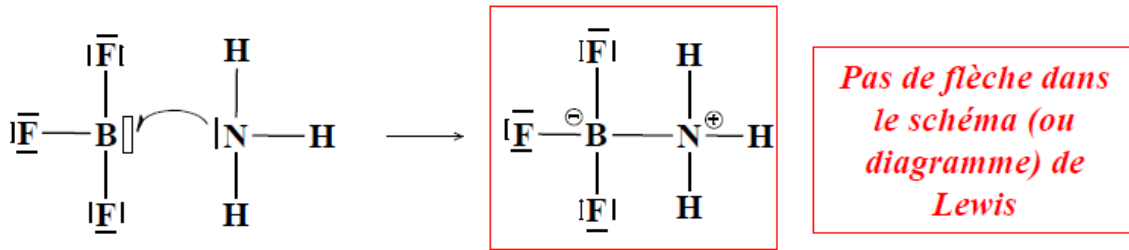
VIII.4. LIAISON COVALENTE DATIVE (SEMI POLAIRE OU DE COORDINENCE).

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



Symbole : Flèche du donneur vers l'accepteur OU tiret avec des charges formelles (l'usage actuel).

Exemples : le trifluorure de bore BF_3 et l'ammoniac NH_3 forment un composé d'addition.



FigureVIII.1 : Liaison covalente dative

VIII.5. LIAISON IONIQUE ($\Delta E_N > 1.9$)

La liaison ionique est une interaction électrostatique entre ions, par exemple Na^+ et Cl^- au sein d'un cristal ionique. La liaison ionique s'établit entre deux éléments si la différence d'électronégativité entre les atomes correspondant est supérieure à 1,7, exemple, $E_N(\text{Na}) = 0,93$ et $E_N(\text{Cl}) = 3,16$). Cette interaction est considérée comme forte, elle représente la force d'attraction qui lie l'ion A à l'ion B, les températures de fusion de ces cristaux sont en général élevées.

Des interactions entre ions polyatomiques peuvent également s'exercer. L'électronégativité de ces ions résulte d'une définition plus élaborée que celle des atomes, mais le principe de leurs interactions au sein d'un cristal ionique est la même. Les deux atomes cherchent à acquérir l'état énergétique le plus stable, (couche externe saturée). Il y a un transfert total d'un ou de plusieurs électrons de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif \Rightarrow formation de deux ions.



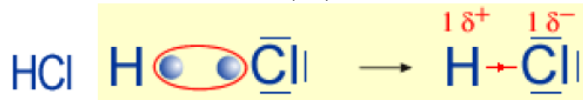
VIII.6. LIAISON COVALENTE POLARISEE DANS UN COMPOSEA-B ($0.5 < \Delta E_N < 1.9$)

Cette liaison résulte de la mise en commun de 2 électrons célibataires (covalente) entre 2 atomes d'électronégativités différentes (polarisée : $(0.5 < \Delta E_N < 1.9)$)

Ceci a pour conséquence de faire apparaître une charge partielle sur chaque atome. ATTENTION : la somme algébrique des charges partielles dans toute molécule est égale à zéro.

La flèche au milieu de la barre de liaison indique vers lequel des 2 atomes les électrons de liaison sont attirés préférentiellement.

Exemple (électronégativité) : $E_N(\text{H}) = 2.1$, $E_N(\text{Cl}) = 3.0 \Rightarrow \Delta E_N = 0.9$ donc $(0.5 < \Delta E_N < 1.9)$



FigureVIII.2 : Liaison covalente polarisée

La liaison entre deux atomes différents A et B soient-ils, de charge différente, se base sur les considérations suivantes :

- L'élément le plus électronégatif possède des orbitales atomiques les plus stables (l'atome B).
- Si l'écart entre les OA est très grand, leur interaction est trop faible (négligeable).

- Lorsqu'on combine une orbitale Ψ_B d'un atome B, plus stable pour former deux OM.

L'orbitale moléculaire liante σ , d'énergie plus basse que Ψ_B , présente un caractère Ψ_B plus

marqué. L'orbitale antiliante σ^* , d'énergie plus grande que Ψ_A , présente un caractère Ψ_A plus marqué. Par conséquent un électron décrit par une OM liante donne densité de probabilité de présence plus grande de côté B (par rapport au plan médiateur) que du côté A. Ce phénomène est inversé pour le cas de l'orbitale antiliante. Il y a lieu à une dissymétrie dans la répartition électronique qui se traduit par l'existence d'un moment dipolaire partiel.

La présence de l'électron dans l'orbitale moléculaire est décrite par la méthode de L C A O (linéar combinaisons of atomic orbitals). L'onde que décrit l'orbital est donnée par la relation.

$$\Phi = a(1S_A) + b(1S_B) \Rightarrow \Phi = C_A\Psi_A + C_B\Psi_B \quad (a = C_A \quad b = C_B)$$

Où Ψ_A et Ψ_B sont les fonctions d'ondes relatives OA des atomes A et B
 C_A et C_B sont des coefficients de contribution à la formation de l'OM.

VIII.7. MOMENT DIPOLAIRE

VIII.7.1. Moment dipolaire

La notion de moment dipolaire en chimie repose sur l'existence de dipôles électrostatiques. La dissymétrie de la densité électronique au niveau de la liaison crée un moment dipolaire partiel. La molécule se présente avec deux pôles $+\sigma$, et $-\sigma$.

Il s'agit d'une répartition hétéroclite de charges électriques telles que le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Le dipôle le plus simple est donc un couple de deux charges, de signes opposés, séparées par une distance non nulle. Un moment dipolaire est un vecteur noté généralement μ .

Dans le cas de deux charges identiques mais de signes opposés, donc valant respectivement $+q$ et $-q$, séparées par un distance d , le moment dipolaire est décrit par le vecteur $P=qd$. Le vecteur d étant orienté de la charge négative à la charge positive.

Soit par exemple, la molécule KCl.

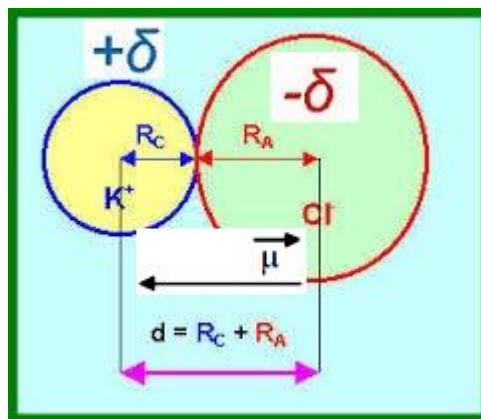


Figure VIII.3 : Moment dipolaire

\Rightarrow apparition de moment dipolaire réel : $\|\vec{\mu}\| = |\text{charge}| \cdot \text{distance}$

$$\|\vec{\mu}\| = |e \cdot \delta| \cdot d \quad \text{dans une liaison covalente polaire}$$

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

- Unité du moment dipolaire

Le moment dipolaire est exprimé en coulomb·mètre (C·m) mais on l'exprime souvent aussi en debye (D). Le facteur de conversion est alors : $1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$.

VIII.7.2. Caractère ionique

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

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

Où δ représente ici le caractère ionique (degré de polarité) de la liaison ou l'ionicté de la liaison.

$0 < \delta < 1$, la liaison est dotée de la dualité de caractère (δ % ionique et $100 - \delta$ % covalent)

Les liaisons covalente et ionique ne sont que des cas limites à la liaison covalente polarisée. Dans les liaisons polarisées on définit le caractère ionique partiel comme un pourcentage ionique qui relève du moment dipolaire expérimental (μ_{exp}) et du moment dipolaire théorique (μ_{th}).

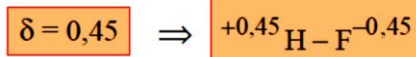
Le caractère ionique est déterminé par le rapport du moment dipolaire mesuré sur le moment dipolaire théorique (le moment dipolaire théorique considère que la molécule est totalement polarisée).

Exemple : H-F

$$\mu_{\text{réel}} = 1,98 \text{ D} = 6,60 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m} \quad \mu_{\text{i}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot d_{(\text{m})} = 14,72 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

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

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



VIII.8. Limites et insuffisances du modèle de Lewis.

Ce modèle de Lewis permet d'interpréter d'une façon satisfaisante les mécanismes fondamentaux de formation et de rupture des liaisons mais :

- 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 s et les liaisons p.

VIII.9. GEOMETRIE DES EDIFICES

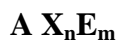
VIII.9.1. Procédé de GILLESPIE

Ce n'est pas une nouvelle théorie de la liaison, mais un procédé de raisonnement (simple et efficace) qui permet de prévoir de façon qualitative la géométrie des petites molécules covalentes. Ce modèle est basé sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence (V. S. E. P. R.), en anglais « Valence Shell Electron Pair Repulsion »

Cette méthode se base sur EPR (Electronique pair répulsion ; ou répulsion des paires électroniques RPE), qui tient compte de l'effet de la répulsion des doublets non liants sur la forme de la molécule [39]. Les concepts de base sont le recouvrement linéaire des OA, les doublets liants et les doublets libres sont pris de la même importance et les liaisons multiples sont considérées comme un seul doublet liant.

INITIATION A LA CHIMIE GENERALE

En 1957 le chimiste canadien R.J Gillespie (université Mc Master Hamilton, Ontario) reprenant une idée émise par les britanniques N. Sigdwick et H. Powell, a développé les règles de la théorie de répulsion des électrons de la couche de valence, en considérant le nombre de doublets libres et liants, Gillespie a pu établir une relation entre le nombre de ces doublets la forme géométrique de la molécule.



A : est l'atome central

X : l'autre atome d'électronégativité différente

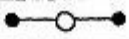
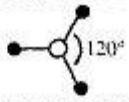
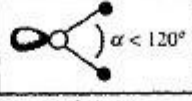
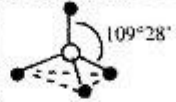
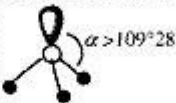
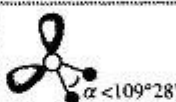
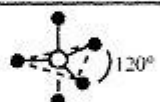
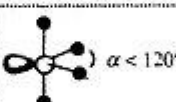
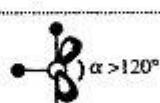
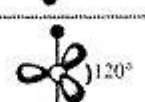
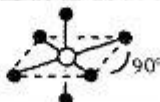
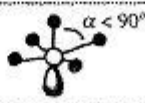

E : paire électronique libre

n,m : indiquent les nombres doublets (n, nombre de doublets liants ou liaisons) (m : nombre de doublets non liants ou libre). Sachant que les doublets électroniques de la couche de valence se repoussent On peut alors prévoir, à partir d'un schéma de Lewis, la **GEOMETRIE** de la molécule entre eux, la géométrie de l'ensemble sera celle pour laquelle les répulsions sont minimales, soit, les doublets électroniques sont les plus éloignés possibles.

VIII.9.2. Forme et géométrie selon VSEPR

Tableau VIII.1: Forme de Gillespie

INITIATION A LA CHIMIE GENERALE

Type de molécule	Nombre total de doublets	Nombre de liaisons	Figure de répulsion	Géométrie de la molécule	Forme de la molécule	Exemples
AX_2E_0	2	2	droite		linéaire	BeH_2, CO_2
AX_3E_0	3	3	triangle		triangulaire	$BF_3, AlCl_3, SO_3, NO_3^-$
AX_2E_1		2			en V	$SnCl_2, SO_2, NOCl, O_3$
AX_4E_0	4	4	tétraèdre		tétraédrique	$CH_4, NH_4^+, POCl_3, SO_4^{2-}$
AX_3E_1		3			pyramide trigonale	$NH_3, PH_3, SOBr_2, H_3O^+$
AX_2E_2		2			en V	NH_2^-, H_2O, ClO_2^-
AX_5E_0	5	5	bipyramide trigonale		bipyramide trigonale	PCl_5, SOF_4
AX_4E_1		4			tétraédrique irrégulière	$SF_4, TeCl_4, IOF_3$
AX_3E_2		3			en T	ClF_3, ICl_3
AX_2E_3		2			linéaire	XeF_2, ICl_2^-, I_3^-
AX_6E_0	6	6	octaèdre		octaèdre	$SF_6, Fe(CN)_6^{4-}$
AX_5E_1		5			pyramidale	TeF_5^-, XeF_4O, BrF_5
AX_4E_2		4			plan carré	XeF_4, ICl_4^-

○ = atome central ◐ = doublet non liant ●—● = liaison simple ou multiple

VIII.10. THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES.

VIII.10.1. Méthode : C.L.O.A. : Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques.

Une manière très couramment utilisée pour déterminer les orbitales moléculaires est la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA), c'est-à-dire que l'on construit les orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques de chaque atome constituant la molécule. Mathématiquement, il s'agit de développer l'orbitale moléculaire sur une base d'orbitales atomiques (ou pour le moins une série d'orbitales atomiques que l'on supposera être proche d'une base).

- **Règles générales.**

Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires. La répartition des électrons de la molécule dans les orbitales moléculaires suit les règles données pour les orbitales atomiques :

- remplissage prioritaire des niveaux d'énergie les plus bas (remplissage par énergie croissante);
- sur un même niveau : remplissage du plus grand nombre possible d'orbitales avec des spins parallèles (Règle de Hund).

VIII.10.2. Combinaison des orbitales s et p.

1. Recouvrement axial d'une orbitale s d'un atome A et d'une orbitale p_z d'un atome B : Liaison σ