

## CTM – Chapitre D

# Structure des entités chimiques

## I - Atomes et éléments

### I.1 - Entités chimiques

Au niveau microscopique la matière est constituée d'entités chimiques définies par les éléments auxquels appartiennent leurs nucléides (atomes ou noyaux) ainsi que par leurs structures électroniques. Cf Cours CTM-A.

### I.2 - Nucléides

Un atome est une entité chimique constitué d'un seul noyau et d'un nombre d'électrons égal au nombre de protons. Il est donc neutre électriquement, contrairement aux anions et aux cations qui ont respectivement plus et moins d'électrons que de protons.

En première approche, l'atome peut-être modélisé par :

- un *noyau* sphérique central de diamètre de l'ordre de  $10^{-15}$  m dans lequel est concentrée presque toute la masse de l'atome et qui est chargé positivement. Le noyau est constitué de *nucléons* :
  - des neutrons en nombre  $N$ , qui ne portent pas de charge,
  - des protons en nombre  $Z$ , qui portent la charge élémentaire indivisible  $+e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C.

$Z$  est appelé numéro atomique.

$A = Z + N$  est le nombre de masse de l'atome.

La masse d'un proton ou d'un neutron est  $m_n \approx m_p \approx 1,67 \cdot 10^{-27}$  kg.

- des électrons, de charge élémentaire indivisible  $-e$  et de masse  $m_e \approx 9,11 \cdot 10^{-31}$  kg; ils occupent un espace de dimension très grande devant celle du noyau (diamètre environ  $10^{-10}$  m). L'ensemble est souvent appelé « cortège électronique de l'atome ». L'atome est toujours électriquement neutre et contient donc  $Z$  électrons.

L'étude de la structure du cortège électronique relève de la chimie, l'étude du noyau est du domaine de la physique nucléaire.

Tous les nucléides ayant un *même nombre*  $Z$  de protons appartiennent au même élément. Deux nucléides qui appartenant au même élément mais ayant des *nombre de masse*  $A$  différents, donc des *nombre de neutrons* différents) sont des isotopes. À chaque élément, c'est-à-dire à chaque valeur de  $Z$ , est associé un symbole. L'écriture symbolique d'un élément de symbole  $X$  est :



### I.3 - Structures électroniques

La structure électronique d'un atome ou d'un ion est la donnée des différents états physiques (énergie, distance moyenne au centre du noyau, géométrie du volume occupé dans l'espace, propriétés magnétiques, etc.) de chacun des électrons. On distingue généralement deux types d'électrons dans une structure électronique :

- les *électrons de cœur* possèdent les énergies les plus faibles et sont en moyenne les plus proches du centre du noyau (d'où leur nom) ;
- les *électrons de valence* possèdent les énergies des énergies plus élevées et sont en moyenne plus éloignés du centre du noyau.

De nombreuses propriétés chimiques et physiques de la matière sont interprétables ou prévisibles si on connaît la structure électronique de valence des nucléides qui la constituent.

## I.4 - Électronégativité des atomes

Dans les corps composés (constitués de plusieurs éléments chimiques), les données expérimentales indiquent une distribution non symétrique des charges dans les édifices. Ceci illustre le fait que tous les atomes n'ont pas la même aptitude à retenir les électrons de valences.

L'**électronégativité** est une grandeur sans dimension, associée à un élément, qui caractérise sa propension à attirer à lui les électrons d'une liaison covalente qu'il forme avec un autre élément. Il existe plusieurs échelles, construites de façon empirique (comme l'échelle de PAULING, notée  $\chi_P$  ou l'échelle d'ALLRED-ROCHOW, notée  $\chi_a$ ) (cf tableau 1.1). Plus la valeur attribuée à un élément est élevée, plus celui-ci retient les électrons de valence.

	H	Li	Be	B	C	N	O	F	S	Cl
$\chi_P$	2,20	0,98	1,57	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	2,58	3,16
$\chi_{AR}$	2,20	0,97	1,47	2,01	2,50	3,07	3,50	4,10	2,44	2,83

TABLE 1.1 – Échelles d'électronégativité de PAULING et d'ALLRED-ROCHOW pour quelques éléments

Si deux éléments A et B forment une liaison covalente et que  $\chi(A) > \chi(B)$ , les électrons formant la liaison seront en moyenne plus proches de A que de B. L'élément ayant l'électronégativité la plus élevée est le fluor ( $\chi_P(F) = 3,98$ ), celui ayant l'électronégativité la plus faible le Césium ( $\chi_P(Cs) = 0,8$ ).

### Loi : Électronégativité et tableau périodique

Dans le tableau périodique, l'électronégativité augmente :

- sur une ligne donnée (période), de gauche à droite ;
- sur une colonne donnée, de bas en haut.

## II - Classification périodique

### II.1 - Historique

En 1869, Dimitri MENDELEÏEV publie une classification périodique des éléments, dans laquelle il classe les éléments connus à l'époque selon les deux principes suivants :

- les éléments sont ordonnés par masse atomique croissante,
- les éléments ayant des propriétés chimiques voisines sont rangés dans une même colonne, appelée « groupe ».

Sa classification laisse apparaître des vides, correspondants à des éléments non encore découverts (Gallium, Scandium, Germanium). Le grand succès de cette classification périodique a été de permettre de prévoir les propriétés chimiques de ces éléments avant même leur découverte.

Néanmoins, la volonté de ranger les éléments aux propriétés chimiques voisines dans une même colonne, amène MENDELEÏEV à faire des inversions dans l'ordre des masses atomiques : par exemple le Tellure ( $127,6 \text{ g mol}^{-1}$ ) et l'Iode ( $126,9 \text{ g mol}^{-1}$ ) doivent être inversés pour être classés dans le bon groupe.

### II.2 - Présentation générale de la classification moderne

Le principe de construction de la classification périodique des éléments moderne à 18 colonnes est basé sur la configuration électronique des atomes et le classement se fait selon les principes suivants :

#### Propriété : Tableau périodique

- les éléments sont classés par *numéro atomique*  $Z$  croissant,
- les éléments dont les atomes ont une *même structure électronique de valence* sont rangés dans une *même colonne*,
- les lignes sont appelées *périodes*, numérotées par un entier non nul  $n$  et tous les éléments d'une période ont la même configuration électronique de cœur.

# Tableau périodique des éléments

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 <b>H</b> 1.00794 Hydrogène	2 <b>He</b> 4.00260 Hélium	3 <b>Li</b> 6.941 Lithium	4 <b>Be</b> 9.01218 Béryllium	5 <b>B</b> 10.811 Bore	6 <b>C</b> 12.011 Carbone	7 <b>N</b> 14.0067 Azote	8 <b>O</b> 15.9994 Oxygène	9 <b>F</b> 18.9984 Fluor	10 <b>Ne</b> 20.1797 Néon	11 <b>Na</b> 22.9898 Sodium	12 <b>Mg</b> 24.305 Magnésium	13 <b>Al</b> 26.9815 Aluminium	14 <b>Si</b> 28.0855 Silicium	15 <b>P</b> 30.9738 Phosphore	16 <b>S</b> 32.065 Soufre	17 <b>Cl</b> 35.453 Chlore	18 <b>Ar</b> 39.948 Argon
19 <b>K</b> 39.0983 Potassium	20 <b>Ca</b> 40.078 Calcium	21 <b>Sc</b> 44.9559 Scandium	22 <b>Ti</b> 47.867 Titane	23 <b>V</b> 50.9415 Vanadium	24 <b>Cr</b> 51.9961 Chrome	25 <b>Mn</b> 54.9380 Manganèse	26 <b>Fe</b> 55.845 Fer	27 <b>Co</b> 58.9332 Cobalt	28 <b>Ni</b> 58.69 Nickel	29 <b>Cu</b> 63.546 Cuivre	30 <b>Zn</b> 65.38 Zinc	31 <b>Ga</b> 69.723 Gallium	32 <b>Ge</b> 72.63 Germanium	33 <b>As</b> 74.9216 Arsenic	34 <b>Se</b> 78.96 Sélénium	35 <b>Br</b> 79.904 Brome	36 <b>Kr</b> 83.80 Krypton
37 <b>Rb</b> 85.4678 Rubidium	38 <b>Sr</b> 87.62 Strontium	39 <b>Y</b> 88.9059 Yttrium	40 <b>Zr</b> 91.224 Zirconium	41 <b>Nb</b> 92.9064 Niobium	42 <b>Mo</b> 95.96 Molybdène	43 <b>Tc</b> 99.9072 Technétium	44 <b>Ru</b> 101.07 Ruthénium	45 <b>Rh</b> 102.9055 Rhodium	46 <b>Pd</b> 106.42 Palladium	47 <b>Ag</b> 107.8682 Argent	48 <b>Cd</b> 112.41 Cadmium	49 <b>In</b> 114.82 Indium	50 <b>Sn</b> 118.710 Étain	51 <b>Sb</b> 121.76 Antimoine	52 <b>Te</b> 127.60 Tellure	53 <b>I</b> 126.9045 Iode	54 <b>Xe</b> 131.29 Xénon
55 <b>Cs</b> 132.9054 Césium	56 <b>Ba</b> 137.33 Baryum	57 <b>La</b> 138.9055 Lanthane	58 <b>Ce</b> 140.12 Cérium	59 <b>Pr</b> 140.9077 Praseodyme	60 <b>Nd</b> 144.24 Néodyme	61 <b>Pm</b> 144.9128 Prométhée	62 <b>Sm</b> 150.36 Samarium	63 <b>Eu</b> 151.96 Europium	64 <b>Gd</b> 157.25 Gadolinium	65 <b>Tb</b> 158.9254 Terbium	66 <b>Dy</b> 162.50 Dysprosium	67 <b>Ho</b> 164.9304 Holmium	68 <b>Er</b> 167.26 Erbium	69 <b>Tm</b> 168.9342 Thulium	70 <b>Yb</b> 173.05 Ytterbium	71 <b>Lu</b> 174.967 Lutécium	
87 <b>Fr</b> (223.0197) Francium	88 <b>Ra</b> (226.0254) Radium	89 <b>Ac</b> (227.0278) Actinium	90 <b>Th</b> 232.0381 Thorium	91 <b>Pa</b> 231.0369 Protactinium	92 <b>U</b> 238.0289 Uranium	93 <b>Np</b> 237.0482 Neptunium	94 <b>Pu</b> (244.0642) Plutonium	95 <b>Am</b> (243.0614) Américium	96 <b>Cm</b> (247.0703) Curium	97 <b>Bk</b> (247.0703) Berkélium	98 <b>Cf</b> (251.0796) Californium	99 <b>Es</b> (252.0829) Einsteinium	100 <b>Fm</b> (257.0951) Fermium	101 <b>Md</b> (258.0986) Mendelevium	102 <b>No</b> (259.1009) Nobélium	103 <b>Lr</b> (260.1054) Lawrencium	

72 <b>Hf</b> 178.49 Hafnium	73 <b>Ta</b> 180.9479 Tantale	74 <b>W</b> 183.84 Tungstène	75 <b>Re</b> 186.207 Rhenium	76 <b>Os</b> 190.2 Osmium	77 <b>Ir</b> 192.22 Iridium	78 <b>Pt</b> 195.08 Platine	79 <b>Au</b> 196.9665 Or	80 <b>Hg</b> 200.59 Mercure	81 <b>Tl</b> 204.383 Thallium	82 <b>Pb</b> 207.2 Plomb	83 <b>Bi</b> 208.9804 Bismuth	84 <b>Po</b> (209.9871) Polonium	85 <b>At</b> (210) Astat	86 <b>Rn</b> (222) Radon	87 <b>Fr</b> (223) Francium	88 <b>Ra</b> (226) Radium	89 <b>Ac</b> (227) Actinium	90 <b>Th</b> (232) Thorium	91 <b>Pa</b> (231) Protactinium	92 <b>U</b> (238) Uranium	93 <b>Np</b> (237) Neptunium	94 <b>Pu</b> (244) Plutonium	95 <b>Am</b> (243) Américium	96 <b>Cm</b> (247) Curium	97 <b>Bk</b> (247) Berkélium	98 <b>Cf</b> (251) Californium	99 <b>Es</b> (252) Einsteinium	100 <b>Fm</b> (257) Fermium	101 <b>Md</b> (258) Mendelevium	102 <b>No</b> (259) Nobélium	103 <b>Lr</b> (260) Lawrencium	104 <b>Rf</b> (261) Rutherfordium	105 <b>Db</b> (268) Dubnium	106 <b>Sg</b> (271) Seaborgium	107 <b>Bh</b> (272) Bohrium	108 <b>Hs</b> (277) Hassium	109 <b>Mt</b> (278) Meitnerium	110 <b>Ds</b> (281) Darmstadtium	111 <b>Rg</b> (283) Roentgenium	112 <b>Cn</b> (285) Copernicium	113 <b>Uut</b> (284) Ununtrium	114 <b>Fl</b> (289) Flerovium	115 <b>Uup</b> (288) Ununpentium	116 <b>Lv</b> (293) Livermorium	117 <b>Uus</b> (294) Ununseptium	118 <b>Uuo</b> (294) Ununoctium	119 <b>Uuh</b> (295) Ununhennium	120 <b>Uub</b> (296) Unubium	121 <b>Uut</b> (297) Unutrium	122 <b>Uuq</b> (298) Ununquadium	123 <b>Uub</b> (299) Ununbium	124 <b>Uut</b> (300) Ununtrium	125 <b>Uuq</b> (301) Ununquadium	126 <b>Uub</b> (302) Ununbium	127 <b>Uut</b> (303) Unutrium	128 <b>Uuq</b> (304) Ununquadium	129 <b>Uub</b> (305) Ununbium	130 <b>Uut</b> (306) Unutrium	131 <b>Uuq</b> (307) Ununquadium	132 <b>Uub</b> (308) Ununbium	133 <b>Uut</b> (309) Unutrium	134 <b>Uuq</b> (310) Ununquadium	135 <b>Uub</b> (311) Ununbium	136 <b>Uut</b> (312) Unutrium	137 <b>Uuq</b> (313) Ununquadium	138 <b>Uub</b> (314) Ununbium	139 <b>Uut</b> (315) Unutrium	140 <b>Uuq</b> (316) Ununquadium	141 <b>Uub</b> (317) Ununbium	142 <b>Uut</b> (318) Unutrium	143 <b>Uuq</b> (319) Ununquadium	144 <b>Uub</b> (320) Ununbium	145 <b>Uut</b> (321) Unutrium	146 <b>Uuq</b> (322) Ununquadium	147 <b>Uub</b> (323) Ununbium	148 <b>Uut</b> (324) Unutrium	149 <b>Uuq</b> (325) Ununquadium	150 <b>Uub</b> (326) Ununbium	151 <b>Uut</b> (327) Unutrium	152 <b>Uuq</b> (328) Ununquadium	153 <b>Uub</b> (329) Ununbium	154 <b>Uut</b> (330) Unutrium	155 <b>Uuq</b> (331) Ununquadium	156 <b>Uub</b> (332) Ununbium	157 <b>Uut</b> (333) Unutrium	158 <b>Uuq</b> (334) Ununquadium	159 <b>Uub</b> (335) Ununbium	160 <b>Uut</b> (336) Unutrium	161 <b>Uuq</b> (337) Ununquadium	162 <b>Uub</b> (338) Ununbium	163 <b>Uut</b> (339) Unutrium	164 <b>Uuq</b> (340) Ununquadium	165 <b>Uub</b> (341) Ununbium	166 <b>Uut</b> (342) Unutrium	167 <b>Uuq</b> (343) Ununquadium	168 <b>Uub</b> (344) Ununbium	169 <b>Uut</b> (345) Unutrium	170 <b>Uuq</b> (346) Ununquadium	171 <b>Uub</b> (347) Ununbium	172 <b>Uut</b> (348) Unutrium	173 <b>Uuq</b> (349) Ununquadium	174 <b>Uub</b> (350) Ununbium	175 <b>Uut</b> (351) Unutrium	176 <b>Uuq</b> (352) Ununquadium	177 <b>Uub</b> (353) Ununbium	178 <b>Uut</b> (354) Unutrium	179 <b>Uuq</b> (355) Ununquadium	180 <b>Uub</b> (356) Ununbium	181 <b>Uut</b> (357) Unutrium	182 <b>Uuq</b> (358) Ununquadium	183 <b>Uub</b> (359) Ununbium	184 <b>Uut</b> (360) Unutrium	185 <b>Uuq</b> (361) Ununquadium	186 <b>Uub</b> (362) Ununbium	187 <b>Uut</b> (363) Unutrium	188 <b>Uuq</b> (364) Ununquadium	189 <b>Uub</b> (365) Ununbium	190 <b>Uut</b> (366) Unutrium	191 <b>Uuq</b> (367) Ununquadium	192 <b>Uub</b> (368) Ununbium	193 <b>Uut</b> (369) Unutrium	194 <b>Uuq</b> (370) Ununquadium	195 <b>Uub</b> (371) Ununbium	196 <b>Uut</b> (372) Unutrium	197 <b>Uuq</b> (373) Ununquadium	198 <b>Uub</b> (374) Ununbium	199 <b>Uut</b> (375) Unutrium	200 <b>Uuq</b> (376) Ununquadium	201 <b>Uub</b> (377) Ununbium	202 <b>Uut</b> (378) Unutrium	203 <b>Uuq</b> (379) Ununquadium	204 <b>Uub</b> (380) Ununbium	205 <b>Uut</b> (381) Unutrium	206 <b>Uuq</b> (382) Ununquadium	207 <b>Uub</b> (383) Ununbium	208 <b>Uut</b> (384) Unutrium	209 <b>Uuq</b> (385) Ununquadium	210 <b>Uub</b> (386) Ununbium	211 <b>Uut</b> (387) Unutrium	212 <b>Uuq</b> (388) Ununquadium	213 <b>Uub</b> (389) Ununbium	214 <b>Uut</b> (390) Unutrium	215 <b>Uuq</b> (391) Ununquadium	216 <b>Uub</b> (392) Ununbium	217 <b>Uut</b> (393) Unutrium	218 <b>Uuq</b> (394) Ununquadium	219 <b>Uub</b> (395) Ununbium	220 <b>Uut</b> (396) Unutrium	221 <b>Uuq</b> (397) Ununquadium	222 <b>Uub</b> (398) Ununbium	223 <b>Uut</b> (399) Unutrium	224 <b>Uuq</b> (400) Ununquadium	225 <b>Uub</b> (401) Ununbium	226 <b>Uut</b> (402) Unutrium	227 <b>Uuq</b> (403) Ununquadium	228 <b>Uub</b> (404) Ununbium	229 <b>Uut</b> (405) Unutrium	230 <b>Uuq</b> (406) Ununquadium	231 <b>Uub</b> (407) Ununbium	232 <b>Uut</b> (408) Unutrium	233 <b>Uuq</b> (409) Ununquadium	234 <b>Uub</b> (410) Ununbium	235 <b>Uut</b> (411) Unutrium	236 <b>Uuq</b> (412) Ununquadium	237 <b>Uub</b> (413) Ununbium	238 <b>Uut</b> (414) Unutrium	239 <b>Uuq</b> (415) Ununquadium	240 <b>Uub</b> (416) Ununbium	241 <b>Uut</b> (417) Unutrium	242 <b>Uuq</b> (418) Ununquadium	243 <b>Uub</b> (419) Ununbium	244 <b>Uut</b> (420) Unutrium	245 <b>Uuq</b> (421) Ununquadium	246 <b>Uub</b> (422) Ununbium	247 <b>Uut</b> (423) Unutrium	248 <b>Uuq</b> (424) Ununquadium	249 <b>Uub</b> (425) Ununbium	250 <b>Uut</b> (426) Unutrium	251 <b>Uuq</b> (427) Ununquadium	252 <b>Uub</b> (428) Ununbium	253 <b>Uut</b> (429) Unutrium	254 <b>Uuq</b> (430) Ununquadium	255 <b>Uub</b> (431) Ununbium	256 <b>Uut</b> (432) Unutrium	257 <b>Uuq</b> (433) Ununquadium	258 <b>Uub</b> (434) Ununbium	259 <b>Uut</b> (435) Unutrium	260 <b>Uuq</b> (436) Ununquadium	261 <b>Uub</b> (437) Ununbium	262 <b>Uut</b> (438) Unutrium	263 <b>Uuq</b> (439) Ununquadium	264 <b>Uub</b> (440) Ununbium	265 <b>Uut</b> (441) Unutrium	266 <b>Uuq</b> (442) Ununquadium	267 <b>Uub</b> (443) Ununbium	268 <b>Uut</b> (444) Unutrium	269 <b>Uuq</b> (445) Ununquadium	270 <b>Uub</b> (446) Ununbium	271 <b>Uut</b> (447) Unutrium	272 <b>Uuq</b> (448) Ununquadium	273 <b>Uub</b> (449) Ununbium	274 <b>Uut</b> (450) Unutrium	275 <b>Uuq</b> (451) Ununquadium	276 <b>Uub</b> (452) Ununbium	277 <b>Uut</b> (453) Unutrium	278 <b>Uuq</b> (454) Ununquadium	279 <b>Uub</b> (455) Ununbium	280 <b>Uut</b> (456) Unutrium	281 <b>Uuq</b> (457) Ununquadium	282 <b>Uub</b> (458) Ununbium	283 <b>Uut</b> (459) Unutrium	284 <b>Uuq</b> (460) Ununquadium	285 <b>Uub</b> (461) Ununbium	286 <b>Uut</b> (462) Unutrium	287 <b>Uuq</b> (463) Ununquadium	288 <b>Uub</b> (464) Ununbium	289 <b>Uut</b> (465) Unutrium	290 <b>Uuq</b> (466) Ununquadium	291 <b>Uub</b> (467) Ununbium	292 <b>Uut</b> (468) Unutrium	293 <b>Uuq</b> (469) Ununquadium	294 <b>Uub</b> (470) Ununbium	295 <b>Uut</b> (471) Unutrium	296 <b>Uuq</b> (472) Ununquadium	297 <b>Uub</b> (473) Ununbium	298 <b>Uut</b> (474) Unutrium	299 <b>Uuq</b> (475) Ununquadium	300 <b>Uub</b> (476) Ununbium	301 <b>Uut</b> (477) Unutrium	302 <b>Uuq</b> (478) Ununquadium	303 <b>Uub</b> (479) Ununbium	304 <b>Uut</b> (480) Unutrium	305 <b>Uuq</b> (481) Ununquadium	306 <b>Uub</b> (482) Ununbium	307 <b>Uut</b> (483) Unutrium	308 <b>Uuq</b> (484) Ununquadium	309 <b>Uub</b> (485) Ununbium	310 <b>Uut</b> (486) Unutrium	311 <b>Uuq</b> (487) Ununquadium	312 <b>Uub</b> (488) Ununbium	313 <b>Uut</b> (489) Unutrium	314 <b>Uuq</b> (490) Ununquadium	315 <b>Uub</b> (491) Ununbium	316 <b>Uut</b> (492) Unutrium	317 <b>Uuq</b> (493) Ununquadium	318 <b>Uub</b> (494) Ununbium	319 <b>Uut</b> (495) Unutrium	320 <b>Uuq</b> (496) Ununquadium	321 <b>Uub</b> (497) Ununbium	322 <b>Uut</b> (498) Unutrium	323 <b>Uuq</b> (499) Ununquadium	324 <b>Uub</b> (500) Ununbium	325 <b>Uut</b> (501) Unutrium	326 <b>Uuq</b> (502) Ununquadium	327 <b>Uub</b> (503) Ununbium	328 <b>Uut</b> (504) Unutrium	329 <b>Uuq</b> (505) Ununquadium	330 <b>Uub</b> (506) Ununbium	331 <b>Uut</b> (507) Unutrium	332 <b>Uuq</b> (508) Ununquadium	333 <b>Uub</b> (509) Ununbium	334 <b>Uut</b> (510) Unutrium	335 <b>Uuq</b> (511) Ununquadium	336 <b>Uub</b> (512) Ununbium	337 <b>Uut</b> (513) Unutrium	338 <b>Uuq</b> (514) Ununquadium	339 <b>Uub</b> (515) Ununbium	340 <b>Uut</b> (516) Unutrium	341 <b>Uuq</b> (517) Ununquadium	342 <b>Uub</b> (518) Ununbium	343 <b>Uut</b> (519) Unutrium	344 <b>Uuq</b> (520) Ununquadium	345 <b>Uub</b> (521) Ununbium	346 <b>Uut</b> (522) Unutrium	347 <b>Uuq</b> (523) Ununquadium	348 <b>Uub</b> (524) Ununbium	349 <b>Uut</b> (525) Unutrium	350 <b>Uuq</b> (526) Ununquadium	351 <b>Uub</b> (527) Ununbium	352 <b>Uut</b> (528) Unutrium	353 <b>Uuq</b> (529) Ununquadium	354 <b>Uub</b> (530) Ununbium	355 <b>Uut</b> (531) Unutrium	356 <b>Uuq</b> (532) Ununquadium	357 <b>Uub</b> (533) Ununbium	358 <b>Uut</b> (534) Unutrium	359 <b>Uuq</b> (535) Ununquadium	360 <b>Uub</b> (536) Ununbium	361 <b>Uut</b> (537) Unutrium	362 <b>Uuq</b> (538) Ununquadium	363 <b>Uub</b> (539) Ununbium	364 <b>Uut</b> (540) Unutrium	365 <b>Uuq</b> (541) Ununquadium	366 <b>Uub</b> (542) Ununbium	367 <b>Uut</b> (543) Unutrium	368 <b>Uuq</b> (544) Ununquadium	369 <b>Uub</b> (545) Ununbium	370 <b>Uut</b> (546) Unutrium	371 <b>Uuq</b> (547) Ununquadium	372 <b>Uub</b> (548) Ununbium	373 <b>Uut</b> (549) Unutrium	374 <b>Uuq</b> (550) Ununquadium	375 <b>Uub</b> (551) Ununbium	376 <b>Uut</b> (552) Unutrium	377 <b>Uuq</b> (553) Ununquadium	378 <b>Uub</b> (554) Ununbium	379 <b>Uut</b> (555) Unutrium	380 <b>Uuq</b> (556) Ununquadium	381 <b>Uub</b> (557) Ununbium	382 <b>Uut</b> (558) Unutrium	383 <b>Uuq</b> (559) Ununquadium	384 <b>Uub</b> (560) Ununbium	385 <b>Uut</b> (561) Unutrium	386 <b>Uuq</b> (562) Ununquadium	387 <b>Uub</b> (563) Ununbium	388 <b>Uut</b> (564) Unutrium	389 <b>Uuq</b> (565) Ununquadium	390 <b>Uub</b> (566) Ununbium	391 <b>Uut</b> (567) Unutrium	392 <b>Uuq</b> (568) Ununquadium	393 <b>Uub</b>
--------------------------------------	--	---------------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	--	-----------------------------------	--	---	-----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-------------------------------------	--	------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------------	---	---	--------------------------------------	--	---------------------------------------	---	--	--------------------------------------	---	--------------------------------------	--------------------------------------	---	---	--	--	---	--	---	--	---	--	---	---------------------------------------	--	---	--	---	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	-------------------

## II.3 - Structure en blocs

On peut distinguer des *blocs* qui correspondent chacun à des structures électroniques de valence différentes :

- bloc s : colonnes 1 et 2 (alcalins et alcalino-terreux) plus Hélium He,
- bloc p : colonnes 13 à 18 (moins hélium),
- bloc d : colonnes 3 à 12 (métaux de transition<sup>1</sup>),
- bloc f : lignes des terres rares<sup>1</sup>.

Les colonnes regroupent tous les éléments dont les atomes ont la même structure électronique de valence dans leur configuration la plus stable. Comme ce sont ces électrons qui sont responsables des propriétés chimiques associées aux éléments, tous les éléments d'une même colonne ont des propriétés chimiques voisines. Une colonne constitue une *famille chimique* (alcalins, gaz noble, halogènes, etc.).

Pour des raisons de commodité de présentation, la classification est limitée à 18 colonnes et les *terres rares* sont rangées à part.

## II.4 - Nombre d'électrons de valence des atomes des blocs s et p

La première période ne contient que deux éléments, l'hydrogène et l'hélium, et on retient :

### Loi : Électrons de valence pour $n = 1$

- Un atome d'hydrogène a un seul électron de valence.
- Un atome d'hélium a deux électrons de valence.

Les périodes de  $n > 1$  commencent par deux éléments du bloc s (colonnes 1 et 2) et finissent par six éléments du bloc p (colonnes 13 à 18). On retient :

### Loi : Électrons de valence pour $n > 1$

- Pour le bloc s, un atome a autant d'électrons de valence que le numéro de sa colonne.
- Pour le bloc p, un atome a autant d'électrons de valence que le numéro de sa colonne moins 10.

Il faut connaître les éléments des deux premières périodes.

Colonne	Élément	Symbole	Famille	Nombre d'électrons de valence d'un atome
1	Hydrogène	H	-	1
18	Hélium	He	Gaz nobles	2
1	Lithium	Li	Alcalins	1
2	Béryllium	Be	Alcalino-terreux	2
13	Bore	B	-	3
14	Carbone	C	-	4
15	Azote	N	-	5
16	Oxygène	O	-	6
17	Fluor	F	Halogènes	7
18	Néon	Ne	Gaz nobles	8

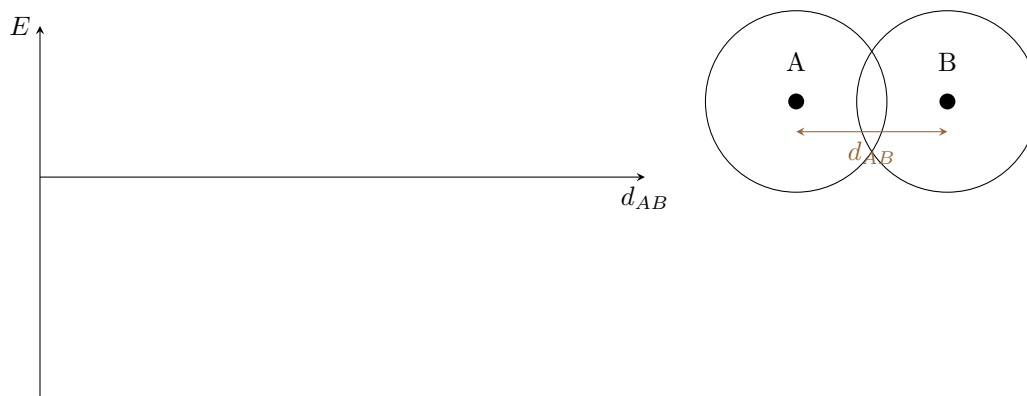
## III - Liaisons intramoléculaires

### III.1 - Introduction

Lorsque deux atomes sont mis en présence, il se manifeste deux sortes d'interactions :

- des forces de répulsion entre charges de même signe (entre leurs nuages électroniques et aussi entre leurs noyaux) lorsque les deux atomes sont proches l'un de l'autre (interaction à courte distance) ;
- des forces d'attraction lorsque la distance entre les deux atomes devient plus grande.

1. Les éléments des périodes 4, 5, 6 et 7 dont les configurations électroniques sont intermédiaires à celles des blocs s et p sont appelés *métaux de transition*.



S'il existe une liaison chimique stable formée par ces deux atomes, il existe une distance interatomique particulière à laquelle les deux effets se compensent, c'est une *position d'équilibre* (cuvette de potentiel) dans laquelle les deux atomes ont tendance à se placer naturellement et à demeurer. On dit alors qu'ils sont liés.

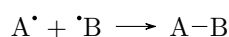
La molécule formée par les deux atomes a alors toujours une énergie inférieure à la somme de celle des atomes : elle est plus stable que les atomes séparés. Il faut fournir de l'énergie au système pour rompre la liaison (c'est une évolution endothermique). *A contrario*, lorsque la liaison se forme, le système perd de l'énergie (c'est une évolution exothermique).

La formation ou la rupture des liaisons intramoléculaires est une transformation chimique : il y apparition de nouvelles entités chimiques.

## III.2 - Liaison covalente

La **liaison covalente** est assurée par la mise en commun par les atomes de deux électrons pour former un *doublet d'électrons* liés. Le doublet est représenté par un trait. *Ce doublet provient toujours des électrons de valence.*

Par exemple, si A et B mettent en commun chacun un électron (représenté par un point), alors l'équation suivante représente la formation d'une liaison covalente entre A et B.



## III.3 - Caractéristique d'une liaison covalente

### a - Longueur de liaison

- c'est la distance moyenne qui sépare les deux noyaux liés,
- la distance est d'autant plus courte que la liaison est multiple,
- elle est également d'autant plus courte que l'énergie de la liaison est grande.

La table 1.2 donne la distance entre atomes dans quelques molécules.

Liaison	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	HF	HCl	HBr
$d_{AB}(\text{pm})$	75	121	110	142	199	92	127	141

Liaison NN	NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	HN=NH	N≡N
$d_{NN}(\text{pm})$	145	125	110

Liaison CC	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	HC≡CH
$d_{NN}(\text{pm})$	154	134	120

TABLE 1.2 – Distances interatomiques observées dans quelques molécules

#### Propriété : Ordre de grandeur

L'ordre de grandeur d'une longueur de liaison est la centaine de picomètres :  $100 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ m}$ .

## b - Énergie de liaison

- Il s'agit de l'énergie qu'il faut fournir pour rompre la molécule en deux radicaux libres portant chacun la moitié des électrons de la liaison. La molécule et les radicaux sont supposés à l'état gazeux. La réaction  $A-B(g) \longrightarrow A\cdot(g) + \cdot B(g)$  consomme l'énergie de liaison.
- L'énergie d'une liaison est d'autant plus grande que la longueur de liaison est courte.
- Contrairement à ce que son nom semble indiquer, il ne s'agit pas d'une énergie mais d'une *énergie molaire* : quantité nécessaire pour rompre une mole de la molécule. Elle s'exprime donc en  $J\ mol^{-1}$ , ou plus souvent en  $kJ\ mol^{-1}$ .

La table 1.3 donne l'énergie de liaison dans quelques molécules diatomiques.

Liaison	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	HF	HCl	HBr
$D_{AB}(kJ\ mol^{-1})$	432	494	942	155	240	565	428	362

TABLE 1.3 – Énergie de liaison dans quelques molécules

### Propriété : Ordre de grandeur

L'ordre de grandeur d'une énergie de liaison est de quelques centaines de kilojoules par mole :  $10^2\ kJ\ mol^{-1}$ .

## IV - Schéma de Lewis des molécules et ions

Ce modèle, élaboré au début du vingtième siècle par le chimiste américain Gilbert Newton LEWIS a pour objectif d'établir les formules des molécules et des ions en précisant la nature et la position des liaisons covalentes entre les différents éléments qui la constituent.

### IV.1 - Décompte des électrons de valence

Pour déterminer le nombre total des électrons de valence  $N_v$  d'une entité chimique donnée, on additionne les électrons de valence des atomes qui constituent l'entité. Si l'entité est un anion (respectivement un cation), il faut en outre additionner (respectivement soustraire) autant d'électrons que l'ion porte de charges élémentaires.

### IV.2 - Représentation et vocabulaire

Les électrons de valence sont regroupés par deux. Un ensemble de deux électrons est appelé **doublet d'électrons**. Pour représenter symboliquement un doublet, on utilise un tiret (un trait). S'il y a un nombre impair d'électrons de valence, alors il y a un électron qui n'est pas dans un doublet, et qui est représenté par un point (on parle alors d'électron non-apparié ou électron célibataire).

Exemples :

- atome de néon, 8 électrons de valence, 4 doublets, représentation :  $|\overline{\text{Ne}}|$ ;
- atome de lithium, 3 électrons, 1 doublets et 1 électron non-apparié ;  $\text{Li}\cdot$

On distingue deux types de doublets :

- les doublets liants, c'est-à-dire deux électrons mis en commun par deux atomes pour former une liaison covalente,
- les doublets non-liants, qui ne sont pas mis en commun.

Exemple : molécule de dichlore, 14 électrons de valence, 7 doublets non-liants, 1 doublet liant, représentation



### IV.3 - Règle de l'octet

Les structures électroniques les plus stables sont celles des atomes de gaz nobles, qui occupent la dernière colonne de la classification périodique (colonne 18).

Dans une molécule ou dans un ion polyatomique, il y a formation de liaisons covalentes par mise en commun d'électrons de valence afin que chaque nucléide soit entouré d'autant d'électrons de valence qu'un atome de gaz noble, c'est-à-dire afin qu'il soit entouré de 8 électrons de valence.

#### Loi : Règle de l'octet

Une fois la structure établie, chaque nucléide est entourés au total de quatre doublets électroniques (liants ou non-liants).

Remarques :

- les éléments hydrogène et hélium tendent à acquérir la structure de valence d'un atome d'hélium, c'est-à-dire deux électrons, on parle alors pour eux seuls de règle du duet,
- les *radicaux libres*, sont des entités chimiques portant un électron célibataire (comme l'atome neutre Na<sup>•</sup> par exemple) et sont donc des entités qui ne respectent pas la règle de l'octet.

### IV.4 - Valence

#### Définition : Valence

La valence d'un atome est *le nombre de liaisons covalentes qu'il doit former* pour respecter la règle de l'octet dans une entité.

Si  $N_v$  est le nombre des électrons de valence de l'atome, sa valence  $V$  est donnée par la règle de l'octet :

$$V = 8 - N_v \text{ pour } 2 < Z < 18$$

Remarques :

- Les gaz nobles ont une valence nulle puisque, ayant déjà la configuration électronique la plus stable, aucune mise en commun d'électrons n'est nécessaire pour les stabiliser.
- L'hydrogène H est monovalent, il ne forme qu'une seule liaison.
- Pour les 4<sup>e</sup> et 5<sup>e</sup> périodes ( $Z > 18$ ), les prévisions sont beaucoup plus délicates à établir en raison de l'apparition du bloc *d*. Pour les éléments du bloc *d*, la règle de l'octet y est peu respectée et la notion de valence inopérante. On utilise parfois la règle des 18 électrons, avec la notion d'hypervalence  $V_h = 18 - N_v$ .

#### Application : Valence

Donner la valence des atomes des éléments suivants : Al, C, B, P, S, Cl, O, Si, F, N.

### IV.5 - Charge formelle

#### Définition : Charge formelle

La **charge formelle** est la charge arbitraire portée par un nucléide dans une entité et résultant de la *différence entre le nombre d'électrons de valence d'un atome du même élément et le nombre d'électrons qui lui sont attribués dans l'entité* compte tenu du décompte suivant :

- les *doublets d'électrons liants* sont considérés comme *partagés à part égale* entre les deux atomes qu'ils lient et *ne comptent donc que pour un électron pour chaque nucléide lié* ; la liaison covalente constitue évidemment un doublet liant ;
- les doublets non-liants appartiennent au nucléide sur lequel ils sont localisés et comptent pour deux électrons.



Remarques :

- Compte tenu de ce décompte, la charge formelle est *toujours un multiple entier de la charge élémentaire  $e$* . On représente généralement ces charges formelles par une charge cerclée  $\oplus$  ou  $\ominus$ .
- La règle de décompte des doublets liants n'est pas la même pour la règle de l'octet et pour la charge formelle.
- La somme des charge formelle portées par tous les éléments d'une entité est égale à la charge totale de l'entité (donc 0 pour une molécule neutre).

## IV.6 - Méthodologie (qui souffre d'exceptions)

Pour déterminer le schéma de Lewis d'une entité dont on connaît la formule brut, on procède en suivant les étapes suivantes :

### Propriété : Méthode pour établir le schéma de Lewis

1. Déterminer le nombre total d'électrons de valence  $N_v$  de l'entité.
2. Déterminer le nombre  $D$  de doublets à placer par  $D = N_v/2$ . Si  $D$  n'est pas entier c'est qu'il existe un électron non-apparié.
3. Repérer le nucléide central de l'entité, et les nucléides externes (H souvent lié à O, à l'atome central sinon).
4. Relier par des liaisons simples le nucléide central aux nucléides externes.
5. Compléter les octets des nucléides externes.
6. Avec les éventuels doublets restants, compléter l'octet du nucléide central ou former des liaisons multiples.
7. À partir de cette structure de base, vérifier que la règle de l'octet est appliquée pour chaque nucléide. Si non, déplacer des doublets pour que cela soit le cas.
8. Attribuer les charges formelles éventuelles.

Remarques :

- on n'envisagera pas de liaison O—O à quelques exceptions près :  $O_2$ ,  $H_2O_2$  et les molécules appelées *peroxydes* ;
- l'hydrogène étant monovalent, il n'est jamais l'atome central...
- on pourra utiliser la valence d'un élément pour déterminer le nombre de liaisons qu'il aura tendance à établir.

### Application : Schémas de Lewis de $H_2O$ , $CO_2$ et $Cl_2$

### Application : Schémas de Lewis des l'ions hydroxyde $HO^-$ et oxonium $H_3O^+$



**Application : Schémas de Lewis des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (dérivé de  $\text{CH}_4$ )****Lacune électronique**

Certaines entités peuvent présenter un déficit d'électrons, ce qui empêche de respecter la règle de l'octet. On l'indique par un rectangle vide remplaçant le doublet manquant au niveau de l'élément déficient en électrons.

**Application : Schémas de Lewis de  $\text{BH}_3$  et  $\text{AlCl}_3$** **IV.7 - Mésonérie**

Lorsque plusieurs représentations de Lewis sont possibles pour une même entité chimique, on parle de **formes mésomères**. La réalité chimique de l'entité est une sorte de combinaison des différentes représentations de Lewis et on parle alors de *liaisons délocalisées*. Sans rentrer dans le détail du traitement de la mésonérie, on peut retenir que le poids statistique des différents mésomères peut être évalué comme suit (par ordre d'importance décroissant du critère) :

1. De deux mésomères dont un seul vérifie la règle de l'octet, c'est ce dernier qui est très largement le plus probable.
2. Pour deux mésomères qui vérifient la règle de l'octet, le plus probable est celui pour lequel la somme des valeurs absolues des charges formelles est minimale.
3. Pour deux mésomères vérifiant la règle de l'octet et dont la somme des valeurs absolues des charges formelles est identique, le plus probable est celui dont les charges formelles sont portées par l'atome en accord avec son électronégativité (charge formelle négative sur l'atome le plus électronégatif, charge formelle positive sur l'atome le moins électronégatif).

*Remarques :*

- Ces règles souffrent de nombreuses exceptions. Par exemple, pour  $\text{AlCl}_3$ , la forme avec lacune électronique vue précédemment, dans laquelle la règle de l'octet n'est pas respectée au niveau de Al est plus probable que la forme où un atome de chlore engage une double liaison avec l'aluminium. Dans cette dernière configuration, la règle de l'octet est respectée, mais elle introduit des charges formelles :  $\ominus$  sur Al et  $\oplus$  sur un Cl, ce qui, en plus de faire apparaître des charges formelles « inutiles », est défavorable du point de vue de l'électronégativité ( $\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{Al})$ ).
- Les différentes formes mésomères possibles ne sont pas figées : l'entité oscille constamment entre elles. Cela engendre un déplacement des électrons au niveau de l'entité et donc l'apparition d'un *courant électrique intramoléculaire*.

- Des formes mésomères peuvent exister même entre des atomes identiques. Pour mieux visualiser cette situation, on peut imaginer que ces atomes sont des isotopes différents : les électrons peuvent alors se répartir différemment sans changer la nature chimique des atomes.

**Application : trouver toutes les représentations de Lewis possibles pour l'ion nitrite  $\text{NO}_2^-$**

**Application : Formes mésomères du monoxyde de carbone CO et de l'ozone  $\text{O}_3$**

### Électron non apparié

**Application : Formes mésomères du monoxyde d'azote NO**

## IV.8 - Hypervalence

À partir de la 3<sup>e</sup> période de la classification périodique, les atomes d'une molécule peuvent s'entourer de plus de 8 électrons de valence. Ce phénomène s'appelle l'**hypervalence**. En pratique, les atomes de phosphore P et de soufre S peuvent s'entourer de 4,5 ou 6 paires de valence et les atomes d'halogène (Cl, Br, I) de 4 à 8 paires de valence. Le phénomène d'hypervalence est en revanche totalement exclus pour les éléments de la 2<sup>e</sup> période.

## Hypervalence forcée/nécessaire

L'hypervalence peut parfois être rendue nécessaire par la structure même de la molécule.

### Application : hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ) et pentachlorure de phosphore ( $\text{PCl}_5$ )

Pour ces deux molécules, des analyses spectroscopiques montrent que le soufre et le phosphore sont les atomes centraux, tous les autres étant liés avec ceux-ci.

## Hypervalence préférable

Dans d'autres cas, l'hypervalence est juste préférentielle : il existe plusieurs schémas de Lewis possibles, certains sans hypervalence, la forme avec gypervalence est alors une des formes mésomères de la molécules

### Application : Schéma de Lewis de l'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4$

L'atome de soufre est central. Des analyses spectroscopiques montrent que la liaison entre S et O sont plus courtes que celles entre S et OH, ce qui mène à présager qu'il s'agit de liaisons doubles.