

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE 8 MAI 1945 GUELMA

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences  
de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Polycopié de cours

# Chimie Générale

Par :  
Dr. KOLLI Elhadj

Niveau : 1<sup>re</sup> Année Licence STU

**Filière : Géologie**

2018 / 2019

## *Avant-propos*

*Le passage par les séances de travaux dirigées ou même les travaux pratiques doit nécessairement être précédée par la connaissance du cours. La chimie générale est l'une des matières la plus importante. Néanmoins, lorsque l'étudiant révise ses cours, il trouve quelques obstacles et difficultés pour une meilleure compréhension.*

*Dans ce contexte, nous avons voulu à travers cet humble travail de donner quelques concepts et notions de bases dans ce domaine de manière simplifiée et détaillée. Ceux-ci entrent dans le but de motiver et d'envier l'étudiant pour acquérir davantage informations.*

*Ce travail s'adresse principalement aux étudiants de première année licence en géologie selon le programme prescrit. Il peut également être utilisé par les étudiants de première année en biologie ou dans d'autres disciplines de la chimie générale vu la très faible différence existante entre ces programmes.*

*Ce travail est subdivisé en plusieurs chapitres, commençant par les notions fondamentales de la chimie suivi par l'atome et ses constituants. Nous avons également élucidés les notions de radioactivité, configuration électronique des atomes, classification périodique, liaison chimique et nous avons fini ce travail par les différents équilibres chimiques.*

*Enfin, j'espère que ce produit va apporter un plus dans le domaine de la chimie générale.*

# Table des matières

## Chapitre 1 : La matière

1.1. Etats de la matière .....	1
1.2. Notion de phase .....	1
1.3. Mélange homogène – mélange hétérogène .....	1
o Mélange homogène .....	1
o Mélange hétérogène .....	1
1.4. Corps pur simple - corps pur composé.....	1
o Un corps pur simple .....	2
o Un corps pur composé.....	2
1.5. Solution .....	2
1.5.1. Expression du nombre de mole .....	2
1.5.2. Expression de la concentration.....	2
a. Concentration molaire ou la molarité.....	2
b. Concentration massique .....	2
c. Molalité .....	2
d. Normalité.....	3
e. Titre.....	3
1.5.3. Fraction molaire.....	3
1.5.4. Densité d'une solution.....	4

## Chapitre 2 : L'atome

2.1. Définition.....	5
2.2. Composition de l'atome .....	5
2.3. Isotope .....	6
2.4. Masse atomique relative $M_x$ – Unité de masse atomique (u. m. a ou u) .....	6
a. Masses atomiques relatives $M_x$ .....	6
b. Unité de masse atomique (u. m. a ou u) .....	7
2.5. Masse moléculaire .....	7
2.6. Masse molaire .....	7
a. nombre d'Avogadro $N_A$ .....	7
b. La molle.....	7
c. Masse molaire atomique.....	7
d. Masse molaire moléculaire .....	8
2.7. Molécule .....	8
2.8. Ion .....	8
2.9. Défaut de masse – Energie de liaison par nucléon .....	8
a. Défaut de masse.....	8
b. Energie de liaison ( $E_L$ ) .....	8
c. Energie de liaison par nucléon ( $E_L/A$ ).....	8
2.10. Stabilité des noyaux (courbe d'Aston) .....	9

## Chapitre 3 : la Radioactivité

3.1. Introduction.....	11
3.2. Lois de Fajans et Soddy.....	11
3.3. Les rayonnements .....	11
a. Rayons alpha ( $\alpha$ ).....	11
b. Rayons bêta ( $\beta$ ) .....	12
c. Rayons gamma ( $\gamma$ ) .....	12
3.4. Stabilité des noyaux .....	13
3.5. Familles radioactives.....	14
3.6. Radioactivité artificielle .....	14
3.6.1. Types de réactions nucléaires artificielles .....	15
a. Réactions de types ( $\alpha$ , n) .....	15
b. Réactions de types ( $\alpha$ , p) .....	15
c. Réactions de types (n, p).....	15
d. Capture (n).....	15
e. Capture ( $^0_{-1}e$ ).....	15
3.6.2. Réaction de fission et de fusion .....	15
a. Fission nucléaire .....	15
b. Fusion nucléaire .....	16
3.6.3. Intérêt des réactions artificielles .....	16
3.7. Perte de masse - Bilan énergétique .....	16
3.8. La décroissance radioactive .....	16
a. Période radioactive .....	17
b. Fréquence de désintégration .....	18
c. Activité radioactive.....	18
3.9. Rôle de la radioactivité naturelle .....	18
a. L'âge des roches .....	18
b. Datation au carbone-14 .....	19

## Chapitre 4 : Configuration électronique

4.1. Introduction.....	20
4.2. Nombres quantiques et couches électroniques.....	20
a. Nombre quantique principal « n » .....	20
b. Nombre quantique secondaire (ou azimutal) « l ».....	20
c. Nombre quantique magnétique « m » .....	21
d. Notion de spin et principe d'exclusion de Pauli.....	22
4.3. Règles de remplissage de sous-couches électroniques (configuration électronique).....	23
4.3.1. Règle de Klechkowski (ou principe de stabilité).....	23
4.3.2. Règle de Hund .....	24
4.4. La construction électronique de l'atome .....	25
4.4.1. Configuration électronique selon un gaz rare.....	25
4.4.2. Exception à la règle de Klechkowski .....	26
4.4.3. Structure électronique des ions.....	26

## Chapitre 5 : Classification périodique

5.1. Introduction.....	28
5.2. Tableau périodique actuel.....	28
a. Période.....	28
b. Groupe.....	28
5.3. Identification d'un élément dans le tableau périodique.....	30
5.4. Propriétés des éléments du tableau périodique.....	31
5.4.1. Grandeurs énergétiques.....	31
a. Energie d'ionisation, EI.....	31
b. Affinité électronique, AE.....	32
c. Electronegativité, En ou $\chi$ .....	33
5.4.2. Grandeurs géométriques (Rayon atomique, ra).....	34

## Chapitre 6 : Liaison chimique

6.1. Introduction.....	36
6.2. Les électrons de valence et model de Lewis.....	36
6.3. Règle de l'octet.....	36
6.4. Charge formelle.....	37
6.5. Acides et bases de Lewis - les radicaux.....	37
6.6. Différents types de liaison.....	37
6.6.1. Énergie de liaison.....	37
6.6.1.1. Les liaisons fortes.....	38
a. La liaison covalente.....	38
b. La liaison polaire et apolaire.....	38
➤ Moment dipolaire.....	38
➤ Le caractère ionique d'une liaison, CI.....	40
c. La liaison ionique.....	40
d. La liaison métallique.....	40
6.6.1.2. Les liaisons faibles.....	41
a. Les forces de London.....	41
b. Les forces de Keeson.....	41
c. Liaisons de Van der Waals.....	41
d. Liaisons hydrogène.....	42
6.7. Mésonérie.....	43
6.8. Géométrie des molécules.....	44
➤ La théorie de la répulsion des paires d'électrons de valence.....	44
6.9. Les orbitales moléculaires.....	47
6.9.1. Les différents types d'orbitales moléculaires.....	48
a. Orbitale moléculaire de type $\sigma$ .....	48
b. Orbitale moléculaire de type $\pi$ .....	49
6.9.2. Structure des molécules diatomiques homonucléaires (Cas du N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> et F <sub>2</sub> ).....	49
➤ L'indice de liaison I <sub>L</sub> .....	52
➤ Le paramagnétisme.....	52
6.9.3. Structure des molécules diatomiques hétéronucléaires.....	53

6.10. Hybridation des orbitales moléculaires des molécules polyatomique.....	53
a. Hybridation $sp^3$ .....	54
b. Hybridation $sp^2$ .....	55
c. Hybridation $sp$ .....	57
d. Hybridations impliquant la sous-couche d.....	58

## Chapitre 7 : Equilibres chimiques en solutions

7.1. Introduction.....	60
➤ Activité chimique.....	60
➤ Quotient réactionnel- constante d'équilibre.....	61
7.2. <b>Equilibre acido-basique</b> .....	63
7.2.1. Définition d'un acide.....	63
7.2.2. Les réactions acido-basiques dans l'eau.....	63
a. Caractère ampholyte de l'eau.....	63
b. L'autoprotolyse de l'eau.....	63
c. Electrolyte.....	64
7.2.3. Classement des acides et des bases.....	64
7.2.4. pH de solutions aqueuses.....	66
7.2.4.1. Domaine de prédominance.....	66
a. Caractère ampholyte de l'eau.....	66
b. L'autoprotolyse de l'eau.....	66
7.2.4.2. pH de solution d'un monoacide fort.....	67
7.2.4.3. pH de solution d'une monobase forte.....	67
7.2.4.4. pH de solution d'un monoacide faible.....	68
7.2.4.5. pH de solution d'une monobase faible.....	68
7.2.4.6. pH de solution ampholyte.....	69
7.2.5. pH des solutions salines.....	70
7.2.5.1. pH d'une solution d'un sel résultant d'un acide fort et d'une base forte.....	70
7.2.5.2. pH d'une solution d'un sel résultant d'un acide fort et d'une base faible.....	70
7.2.5.3. pH d'une solution d'un sel résultant d'un acide faible et d'une base forte.....	70
7.2.5.4. pH d'une solution d'un sel résultant d'un acide faible et d'une base faible.....	70
7.2.6. pH d'une solution tampon.....	70
7.2.7. Loi d'Ostwald.....	71
➤ Coefficient de dissociation d'un acide ( $\alpha$ ).....	71
➤ Approximations.....	72
7.3. <b>Equilibre d'oxydo-réduction</b> .....	73
7.3.1. Couple oxydant/réducteur (Ox/Red).....	73
7.3.2. Nombre d'oxydation.....	73
7.3.3. Ecriture d'une réaction d'oxydo-reduction.....	74
a. Demi-équation électronique.....	74
b. Réaction d'oxydo-réduction.....	74
c. Réaction de dismutation.....	75
7.3.4. Le potentiel d'oxydoréduction.....	75
7.3.4.1. Pile électrochimique.....	75

a. Description et définitions.....	75
b. Réaction électrochimique dans une pile.....	75
➤ Force électromotrice (Fém).....	76
7.3.4.2. Potentiels d'électrode - formule de Nernst.....	76
a. Électrode standard à hydrogène.....	76
b. Formule de Nernst.....	76
7.3.4.3. Déroulement d'une réaction d'oxydo-réduction et règle du gamma.....	77
<b>7.4. Equilibre de précipitation.....</b>	<b>79</b>
7.4.1. Notion de solubilité.....	79
7.4.2. Produit de solubilité.....	79
7.4.3. Condition de précipitation.....	80
7.4.4. Les facteurs influant sur la solubilité.....	81
7.4.4.1. Influence de la température.....	81
7.4.4.2. Effet d'ion commun.....	81
7.4.4.3. Effet du PH.....	82
7.4.4.4. Effet du solvant.....	82
<b>7.5. Equilibre de complexation.....</b>	<b>83</b>
7.5.1. Définition d'un complexe, atome central et ligands.....	83
7.5.2. Ecriture chimique et nomenclature d'un complexe.....	84
7.5.3. Indice de coordination.....	84
7.5.4. Progression d'une réaction de complexation.....	84
7.5.5. Constante de formation et de dissociation d'un complexe.....	85
7.5.6. Domaine de prédominance.....	86
7.5.7. Formation des complexes par compétition.....	86
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>88</b>

# Chapitre 1 : La matière

## 1.1. Etats de la matière

Tout le monde qui nous entoure est composé principalement de matières, soit sous forme solide, liquide ou gaz, ces états sont caractérisés par leurs densités et dépendent essentiellement par la température et la pression.

La matière dans son état naturel peut se passer d'un état à l'autre en influençant sur la température ou la pression et chaque passage est caractérisé par une chaleur latente de changement d'état qui est toujours positive.

Les différents états de changement sont schématisés dans la figure suivante :

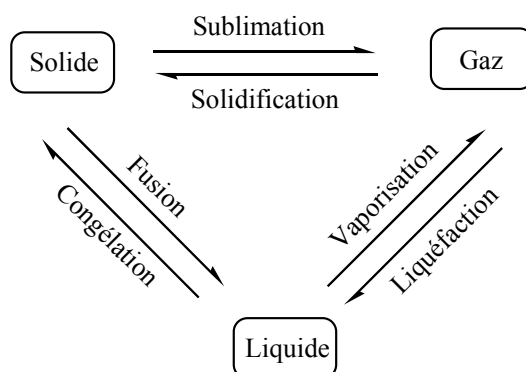


Figure 1.1 : Différents états de la matière

## 1.2. Notion de phase

En sens macroscopique, une phase est une partie d'un système homogène qui se trouve dans un état bien déterminé comme par exemple l'eau liquide forme une phase liquide tandis que la glace constitue une phase solide.

Dans le mélange eau liquide – glace, il existe deux phases, liquide et solide par contre le mélange eau-méthanol constitue une seule phase car ces deux liquides sont miscibles, de manière générale :

- Les liquides miscibles forment une seule phase, non miscibles constitue plusieurs phases.
- Mélange de solides différents constitue plusieurs phases.
- Mélange gazeux forme une seule phase.

## 1.3. Mélange homogène – mélange hétérogène

Le mélange comme indique leur nom est un ensemble de plusieurs sortes de molécules caractérisées par une composition chimique variable, Il existe deux types de mélanges :

- **Mélange hétérogène** : Il est constitué de plusieurs phases différentes ou de même nature par exemple : l'eau et l'huile (deux phases liquides) ou l'eau et sable (phase liquide et phase solide).
- **Mélange homogène** : Il est constitué d'une seule phase comme par exemple la phase organique d'éther de pétrole.

## 1.4. Corps pur simple - corps pur composé

Un corps pur est caractérisé par une composition chimique invariable et par des constantes physico-chimiques fixes, on distingue deux types:



- **Un corps pur simple** : Il est formé d'atomes identiques comme l'Oxygène gazeux  $O_2$ , l'azote liquide  $N_{2(l)}$  et le sodium métallique Na.
- **Un corps pur composé** : il est constitué de molécules ou d'ions différents identiques, mais ces molécules ou ions à son tour sont formés par des atomes différents comme l'eau  $H_2O$ , méthanol  $CH_3OH$  et Chlorure de sodium NaCl.

### 1.5. Solution

La **solution** est tout mélange homogène situés dans un état identique ou différent que l'obtient en dissolvant une ou plusieurs corps purs (**soluté**, substance minoritaire) dans un **solvant** (substance majoritaire).

Tout mélange homogène constitué d'une part d'un soluté et d'autre part d'un solvant.

$$\text{Solution} = \text{Soluté} + \text{Solvant.}$$

#### 1.5.1. Expression du nombre de mole

Il est désigné par le symbole, **n** et on peut le calculer par l'une des formules suivantes :

- A partir d'une masse :  $n \text{ (mol)} = m \text{ (g)} / M \text{ (g.mol}^{-1}) \dots \text{ (1.1)}$
- A partir d'un volume :  $n \text{ (mol)} = v \text{ (l)} / V_m \text{ (l.mol}^{-1}) \dots \text{ (1.2)}$

#### 1.5.2. Expression de la concentration

Il existe plusieurs formules pour exprimer la concentration d'une solution.

##### a. Concentration molaire ou la molarité

Elle est désignée par les symboles  $C_M$  ou  $M$ , et elle est défini comme le nombre de moles de soluté par un litre de la solution.

$$C_M \text{ (mol.l}^{-1}) = \frac{\text{nombre de mole de soluté}}{\text{volume de la solution}} = \frac{n \text{ (mol)}}{V \text{ (l)}} \dots \text{ (1.3)}$$

##### b. Concentration massique

La concentration massique notée,  $C_m$  est le rapport entre la masse de soluté en gramme et le volume de la solution en litre.

$$C_m \text{ (g.l}^{-1}) = \frac{\text{la masse de soluté}}{\text{volume de la solution}} = \frac{m \text{ (g)}}{V \text{ (l)}} \Rightarrow C_m = M \cdot C_M \dots \text{ (1.4)}$$

##### c. Molalité

La molalité notée,  $m$  est défini comme le nombre de moles du soluté par un kilogramme de solvant.

$$m \text{ (mol.Kg}^{-1}) = \frac{\text{nombre de mole de soluté}}{\text{la masse du solvant en Kg}} = \frac{n \text{ (mol)}}{m_{stv} \text{ (Kg)}} \dots \text{ (1.5)}$$

#### d. Normalité

La normalité est le nombre d'équivalent-grammes (E) de soluté contenus dans un litre de la solution, elle est désignée par le symbole N.

$$N(\text{éq. g. l}^{-1}) = \frac{\text{nombre d'équivalent} - \text{grammes de soluté}}{\text{volume de la solution}} = \frac{E(\text{éq. g})}{V(l)}$$

$$\Rightarrow N(\text{éq. g. l}^{-1}) = \frac{m}{M_{\text{eq}} \cdot V} = \frac{m}{\frac{M}{Z} \cdot V} = Z \cdot \frac{n}{V} = Z \cdot C_M$$

$$N(\text{éq. g. l}^{-1}) = Z \cdot C_M \dots (1.6)$$

Z est un nombre entier naturel définit comme suit :

- ✓ Dans le cas des acides : Z correspond au nombre H<sup>+</sup>
  - Exemple : HCl Z = 1 → M<sub>eq</sub>(HCl) = 35,5g
  - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ; Z = 3 → M<sub>eq</sub>(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) = 98/3 = 32,7 g
- ✓ Dans le cas des bases : Z correspond au nombre de OH<sup>-</sup>
  - Exemple : KOH ; Z = 1 → M<sub>eq</sub>(KOH) = 56 g
  - Ca(OH)<sub>2</sub> ; Z = 2 → M<sub>eq</sub>(Ca(OH)<sub>2</sub>) = 74/2 = 37 g
- ✓ Dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction : Z correspond au nombre d'électrons échangés
  - Exemple : La réduction du permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>) en Mn<sup>+2</sup>.  
$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{é} \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O} ; (Z = 5).$$
  
Donc, M<sub>eq</sub>(KMnO<sub>4</sub>) = 158/5 = 31,6 g.

#### e. Titre

Le titre noté, T est définit comme la quantité de masse en gramme du soluté dans un litre de la solution. Il s'exprime en g.l<sup>-1</sup>.

$$T = \frac{\text{Masse de soluté en gramme}}{\text{Volume de solution (l)}} = \frac{m(g)}{V(l)} \dots (1.7)$$

#### 1.5.3. Fraction molaire

La fraction molaire notée, X<sub>i</sub> est définit comme le rapport du nombre de moles du constituant i « n<sub>i</sub> » par le nombre de moles totales « n<sub>t</sub> » de tous les constituants gazeux.

$$X_i = \frac{\text{nombre de moles du constituant } i}{\text{nombre de moles totales de tous les constituants gazeux}} = \frac{n_i}{n_t}$$

$$X_i = \frac{n_i}{n_t} \quad \text{avec} \quad \sum X_i = 1 \dots (1.8)$$

#### 1.5.4. Densité d'une solution

La densité  $d$  est définie comme suit :

- **Pour les liquides** : C'est le rapport entre la masse volumique de la solution et la masse volumique de l'eau.

$$d = \frac{\text{masse volumique de solution}}{\text{masse volumique de l'eau}} (\text{sans unité}) = \frac{\rho_{\text{solution}} \left(\frac{g}{cm^3}\right)}{\rho_{\text{eau}} \left(\frac{g}{cm^3}\right)} \dots (1.9)$$

$$\text{Avec,} \quad \rho_{\text{eau}} = 1 \frac{g}{cm^3} = 1 \frac{g}{ml}$$

- **Pour les gaz** : C'est le rapport entre la masse volumique du gaz (supposons parfait) et la masse volumique de l'air.

$$\rho_{\text{gaz}} = \frac{m_g}{V_g} = \frac{M_g \cdot n_g}{V_g} = \frac{P_g \cdot M_g}{RT}$$

$$\text{et } \rho_{\text{air}} = \frac{P_{\text{air}} \cdot M_{\text{air}}}{RT}$$

$$\text{Donc, } d = \frac{\text{masse volumique du gaz}}{\text{masse volumique de l'air}} (\text{sans unité}) = \frac{\rho_{\text{gaz}} \left(\frac{g}{cm^3}\right)}{\rho_{\text{air}} \left(\frac{g}{cm^3}\right)}$$

$$= \frac{P_g \cdot M_g}{RT} \cdot \frac{RT}{P_{\text{air}} \cdot M_{\text{air}}}$$

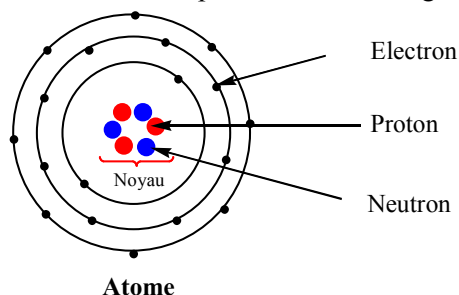
$$\text{Même } P \text{ et } T \text{ donc, } d = \frac{M_{\text{Gaz}}}{M_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{Gaz}}}{29} \dots (1.10)$$

# Chapitre 2 : L'atome

**2.1. Définition :** l'atome est l'unité de base et le constituant principal de toute la matière. Il est électriquement neutre dans son état fondamental.

## 2.2. Composition de l'atome

L'atome est composé d'un **noyau** (nucléide) autour duquel gravitent des **électrons** dans un espace très grand par rapport au volume du noyau, Ces derniers possèdent une charge électrique négative.



**Figure 2.1 :** Atome et ses constituants

Le noyau atomique est constitué de **protons (P)** chargés positivement et de **neutrons (n)**, nulle électriquement, ces particules sont appelés **nucléons**.

Un atome **X** est caractérisé par son numéro atomique (nombre de proton), noté **Z** et son nombre de masse (nombre de nucléons), noté **A**. Il est représenté par un symbole (lettre ou groupe de deux lettres) affecté du nombre de masse **A** en haut à gauche et du nombre de charge **Z** en bas à gauche ( ${}^A_Z\text{X}$ ) dont :

$$A = Z + N \dots (2.1) \quad \text{D'où :}$$

**Z** est le nombre de protons.

**N** est le nombre de neutrons.

- **Remarques**

- Le nombre de masse **A** est pratiquement égal à la masse de l'atome car un électron est 2000 fois plus léger qu'un nucléon.
- La valeur de **Z** définit non seulement le nombre de protons mais aussi l'**élément chimique**.
- Les nucléides **stables** vérifient que : **A** est environ égale à **2Z** ou **N** est environ égal à **Z**.

- **Exemples**

**Tableau 2.1 :** A, Z et N de quelques composés chimiques

Elément	${}^1_1\text{H}$	${}^{12}_6\text{C}$	${}^{16}_8\text{O}$	${}^{32}_{16}\text{S}$	${}^{35}_{17}\text{Cl}$	${}^{20}_{10}\text{Ne}$
<b>A</b>	1	12	16	32	35	20
<b>Z</b>	1	6	8	16	17	10
<b>N</b>	0	6	8	16	18	10

Les masses de proton, neutron et électron sont données (en **Kg** et en **u.m.a**) dans le tableau suivant :

**Tableau 2.2** : masses de proton, neutron et électron

Particule subatomique	Symbole	Charge électrique (C)	Masse (Kg)	Masse (u.m.a)
<b>Proton</b>	${}^1_1\text{P}$ ( ${}^1_1\text{H}$ )	$1,602.10^{-27}$	$1,6726.10^{-27}$	1,00727
<b>Neutron</b>	${}^1_0\text{n}$	0	$1,6749.10^{-27}$	1,00867
<b>électron</b>	${}^0_{-1}\text{e}^-$	$-1,602.10^{-27}$	$9,1094.10^{-31}$	$5,4862.10^{-4}$

Masse du proton / masse de l'électron = 1836

### 2.3. Isotope

Les atomes qui ont le même numéro atomique Z mais des nombres de masse A différents sont appelés des **isotopes**, c'est-à-dire possèdent un nombre **identique** de protons mais des nombre de neutrons **différents**.

Dans la nature, la plupart des éléments existent sous forme de mélange d'isotopes.

Le tableau suivant regroupe quelques exemples :

**Tableau 2.3** : abondance de quelques éléments isotopiques

Elément	Symbole	Z (protons)	N (neutrons)	Abondance isotopique (%)
<b>Hydrogène</b>	${}^1\text{H}$	1	0	99,985
<b>Deutérium</b>	${}^2\text{H}$ ou D	1	1	0,015
<b>Tritium</b>	${}^3\text{H}$ ou T	1	2	Trace (*radioactif)
<b>Carbon-12</b>	${}^{12}\text{C}$	6	6	99,76
<b>Carbon-13</b>	${}^{13}\text{C}$	6	7	1,10
<b>Carbon-14</b>	${}^{14}\text{C}$	6	8	Trace (*radioactif)

- **Remarque**

Il est important de noter que les isotopes d'un même élément ont des configurations électroniques identiques, ce qui explique la grande similitude dans leurs propriétés physiques et chimiques. De plus, leurs utilisations est très fréquente dans le domaine médical et qu'il est possible de les identifier facilement par la spectroscopie de masse.

### 2.4. Masse atomique relative $M_x$ – Unité de masse atomique (u. m. a ou u)

#### a. Masses atomiques relatives $M_x$

La masse atomique relative est définit comme le rapport de la masse de l'isotope considéré au 1/12 de la masse de l'atome  ${}^{12}\text{C}$  où l'isotope de carbone 12 ( ${}^{12}\text{C}$ ) a été pris comme référence auquel est attribuée la masse atomique 12,00 u.

$$M_x = \frac{\text{masse de l'isotope } x}{\frac{1}{12} \text{masse de l'atome } {}^{12}_6\text{C}} \dots (2.2)$$

**b. Unité de masse atomique (u. m. a ou u)**

L'unité de masse atomique est définie ensuite comme le douzième de la masse d'un atome de  $^{12}\text{C}$ .

$$1 \text{ uma} = \frac{1}{12} (\text{masse d'un atome de } ^{12}_6\text{C}) = \frac{1}{12} \times \frac{12\text{g}}{N_A} = \frac{1}{N_A} \text{g} = \frac{10^{-3}}{N_A} \text{Kg}.$$

$$\text{D'où } 1 \text{ uma} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{Kg} \dots (2.3)$$

Cette unité est plus adaptée au système microscopique.

**2.5. Masse moléculaire**

La masse moléculaire est la somme des masses des atomes contenant dans une molécule.

$$\text{Masse moléculaire} = \sum \text{Masses atomiques} \dots (2.4)$$

- **Exemple :**  $m(\text{NH}_3) = m_N + 3 \cdot m_H = 14,01 + 3 \cdot 1,00 = 17,01 \text{ u}$ .

**2.6. Masse molaire**

**a. nombre d'Avogadro  $N_A$**

Par définition le nombre d'Avogadro  $N_A$  est le nombre d'atomes réels contenus dans 12 g de carbone 12 ( $^{12}\text{C}$ ).

$N_A = 12 \text{ g} / \text{la masse d'un seul atome de carbone en g}$ .

$$N_A = 12 / 12 \cdot 1,6606 \cdot 10^{-24} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atomes} \dots (2.4)$$

**b. La malle**

L'ensemble de  $N_A$  particules identiques (molécules, cations, ions...) constituent la malle.

$$1 \text{ malle} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ Particules identiques} \dots (2.5)$$

- **Exemples :**

1 malle de  $\text{H}_2 = N_A$  molécules d' $\text{H}_2$ .

1 malle de  $\text{Cl}^- = N_A$  anions de  $\text{Cl}^-$ .

1 malle de  $\text{Na}^+ = N_A$  cations de  $\text{Na}^+$ .

**c. Masse molaire atomique**

Elle est définie comme la moyenne pondérée par les abondances naturelles  $X_i$  des masses atomiques isotopiques relatives  $M_i$  de  $n$  isotope d'un même élément X. elle s'est exprimée par la relation suivante :

$$M_x = \sum X_i M_i \dots (2.6)$$

- $M_x$  : masse atomique de l'atome X.
- $M_i$  : masse isotopique relative.
- $\% X_i$  : abondance naturelle de chaque isotope.

- **Exemple :**

Cas du Chlore (Cl): Il existe deux isotopes du Chlore dans la nature :

$^{35}_{15}\text{Cl}$  ( $M_i = 34,97$  ;  $X_i = 75,8 \%$ ) et  $^{37}_{17}\text{Cl}$  ( $M_i = 36,97$  ;  $X_i = 24,2 \%$ )

$$M_{\text{Cl}} = 75,8 \times 34,97 + 24,2 \times 36,97 = 35,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- **Remarques**

- La masse d'un seul atome égale numériquement le nombre de masse (A) en **uma**.
- La masse d'une mole d'atomes égale numériquement le nombre de masse (A) en **g.mol<sup>-1</sup>**.

**d. Masse molaire moléculaire**

La masse molaire moléculaire est la somme des masses molaires des atomes contenant dans la molécule.

$$\text{Masse molaire moléculaire} = \sum \text{Masses molaires atomiques} \dots (2.7)$$

- **Exemple :**  $M(\text{NaCl}) = M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}} = 22,99 + 35,45 = 58,44 \text{ g/mol}$ .

**2.7. Molécule**

On appelle une molécule l'ensemble de deux ou plus d'atomes qui se réunissent entre eux par l'intermédiaire des liaisons chimiques.

- **Exemples:** H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O...

Notons que les molécules qui sont formées de deux atomes identiques ou plus (Exp : N<sub>2</sub> ; O<sub>3</sub>) sont appelées molécules **homonucléaires** et ceux qui sont formées de plus de deux atomes de nature chimique différente sont appelées **hétéronucléaires** (Exp : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

**2.8. Ion**

Les ions sont des atomes ou des molécules neutres susceptibles de gagner ou perdre des électrons pour devenir respectivement des anions ou des cations.

- **Exemples:** H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; Ca<sup>+2</sup>; K<sup>+</sup>; Br<sup>-</sup>; CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>...

**2.9. Défaut de masse – Energie de liaison par nucléon**

**a. Défaut de masse**

La masse d'un noyau est toujours inférieure à la somme des masses des nucléons qui le composent, la différence (noté Δm) s'appelle le défaut de masse.

$$\Delta m = m_{\text{nucléons}} - m_{\text{noyau}} = (Z \cdot m_p + (A - Z) \cdot m_n) - m_{\text{noyau}} \dots (2.8)$$

**b. Energie de liaison (E<sub>L</sub>)**

L'énergie de liaison des nucléons (E<sub>L</sub>) dans le noyau est donnée par la relation fondamentale d'Einstein.

$$E_L = \Delta m \cdot C^2 \text{ (En joule)} \dots (2.9)$$

Δm : Défaut de masse (Kg).

C : la vitesse de la lumière (m/s).

**c. Energie de liaison par nucléon (E<sub>L</sub>/A)**

Le rapport de l'énergie de liaison des nucléons E<sub>L</sub> sur le nombre des nucléons A représente l'énergie de liaison par nucléon (E<sub>L</sub>/A)... (2.10)

- **Electron-volt (ev)**

En nucléaire, l'unité la plus adaptée est l'électron-volt (ev). Elle est définie comme l'énergie acquise par un électron soumis à une différence de potentiel de 1 volt :

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}(\text{coulomp}) \times 1(\text{volt}) = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ joule}.$$

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ joule} \dots (2.11)$$

- **Pour une mole d'électrons** :

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}(\text{coulomp}) \times 1(\text{volt}) \times 6,023 \cdot 10^{23}.$$

$$\text{Donc, } 1 \text{ eV} = 9,6488 \cdot 10^4 \text{ joule} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 96,5 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1 \text{ eV} = 96,5 \text{ Kj} \cdot \text{mol}^{-1} \dots (2.12)$$

- L'énergie correspond à une masse **1uma** en électronvolt vaut **933,75 Mev**.

$$E = mC^2 = 1,66 \cdot 10^{-27} \times 9 \cdot 10^{16} = 14,94 \cdot 10^{-11} \text{ joule} = 9,3375 \cdot 10^8 \text{ ev} \\ = 933,75 \text{ Mev} \dots (2.13)$$

- **Remarques**

- La stabilité d'un noyau est d'autant plus élevée que l'énergie de liaison par nucléon est grande.
- $\Delta m$  étant positive, il faut donc fournir de l'énergie pour rompre le noyau en ses constituants. Réciproquement, le noyau formé est plus stable que ses constituants isolés.

- **Exemple**

Le noyau de l'hélium  ${}^4_2\text{He}$  est formé de deux protons et deux neutrons, sa masse exacte est 4,0026 uma.

$$\Delta m = m_{\text{nucléons}} - m_{\text{noyau}} = (z \cdot m_p + (A-Z) \cdot m_n) - m_{\text{noyau}} = 2 \times 1,0074 + 2 \times 1,0086 - 4,0026 \\ = 0,0294 \text{ u}.$$

$$\text{D'où } \Delta m = 0,0294 \times 1,6605 \times 10^{-27} = 4,98 \times 10^{-29} \text{ kg}.$$

L'énergie correspondant à cette masse est alors :

$$E_L = \Delta m \cdot C^2 = 4,98 \times 10^{-29} \times (3 \times 10^8)^2 = 4,48 \times 10^{-12} \text{ j / noyau}$$

$$\text{Pour une mole de noyaux, } E_L = 4,48 \times 10^{-12} \times 6,022 \times 10^{23} = 2,7 \times 10^{12} \text{ j} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

C'est l'énergie qu'il faudrait pour séparer une mole d'hélium en ses nucléons. Elle correspond à la combustion de 64 t de pétrole.

## 2.10. Stabilité des noyaux (courbe d'Aston)

La courbe d'**Aston** montre la variation de l'énergie de liaison par nucléon ( $E_L/A$ ) en fonction du nombre de nucléons  $A$ .

On constate que l'énergie de liaison croît rapidement jusqu'à la valeur maximale de  $E_L/A$  égale à 9 Mev/nucléon correspond à la valeur de  $A$  varie entre 60 et 90 (noyaux les plus stables) puis redescend lentement quand  $A$  croît ( $Z$  croît).

Cela permet de distinguer deux grandes zones pour gagner d'énergie, séparées par une ligne aux traits pointillés dans la figure.

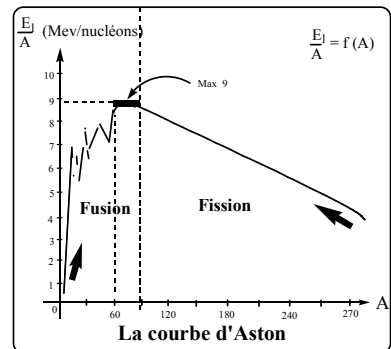


Figure 2.2 : courbe d'Aston

- Pour les éléments **légers**, il est possible de gagner beaucoup d'énergie lors de la **fusion** des nucléons.



- Pour les éléments **lourds**, c'est à l'inverse la **fission** qui va libérer de l'énergie. Les noyaux très lourds sont moins stables que des fragments de masse moindre séparés. L'exploitation de l'énergie nucléaire utilise la seconde possibilité. La fusion contrôlée des atomes légers n'est pas maîtrisée à cette heure. Elle est toutefois réalisée dans les bombes dites « H ».

# Chapitre 3 : La radioactivité

## 3.1. Introduction

La radioactivité a été identifiée pour la première fois par le physicien Henri Becquerel en 1896, qui a remarqué qu'une plaque photographique vierge près des sels d'uranium était impressionnée par les rayonnements naturels émis par l'élément radioactif de l'uranium.

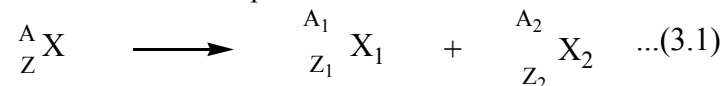
La radioactivité est donc une transmutation spontanée (radioactivité naturelle) ou non spontanée (radioactivité artificielle) de certains noyaux instables aux autres noyaux stables, et cela se fait par l'émission de certaines particules ou rayonnements électromagnétiques.

Il est important de noter que la radioactivité d'un nucléide reste la même qu'il soit à l'état de corps simple ou combiné avec d'autres éléments dans des corps composés, et parmi les 331 nucléides naturels connus jusqu'à présent, il existe 47 qui sont radioactifs.

## 3.2. Lois de Fajans et Soddy

Dans les réactions nucléaires, les lois de conservation classique concernant la nature ou le nombre des atomes ne peuvent être jamais appliquées, par contre, le nombre total de nucléons  $A$ , le nombre de protons  $Z$  et les charges électriques restent toujours conservées.

L'équation générale d'une réaction nucléaire peut s'écrire comme suit :



Le nombre total de nucléons  $A$  et le nombre de protons  $Z$  sont conservés, c'est-à-dire :

$$\begin{cases} A = A_1 + A_2 \\ Z = Z_1 + Z_2 \end{cases} \quad \dots(3.2)$$

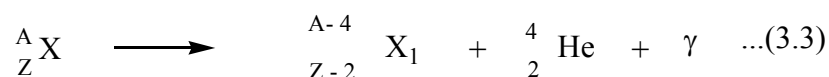
## 3.3. Les rayonnements

Dans la radioactivité naturelle, on distingue trois types de rayonnements différents, il s'agit des rayonnements alpha ( $\alpha$ ), bêta ( $\beta^-$ ) et gamma ( $\gamma$ ), en additionnant le rayonnement ( $\beta^+$ ) qui est purement artificielle.

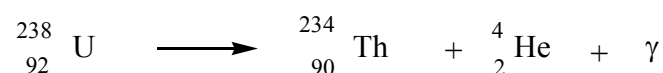
### a. Rayons alpha ( $\alpha$ )

Ce genre de radioactivité est observé généralement chez les noyaux lourds, il s'agit d'émettre des noyaux d'hélium  ${}^4_2\text{He}$  ( ${}^4\alpha$ ) par le noyau radioactif, ces particules sont souvent accompagnées par le rayonnement  $\gamma$ . Ce sont des particules chargées positivement très ionisantes, mais peu pénétrantes (les particules  $\alpha$  sont stoppées par une feuille de papier).

L'équation nucléaire générale s'écrit :



#### • Exemple :

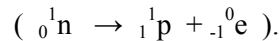


## b. Rayons bêta ( $\beta$ )

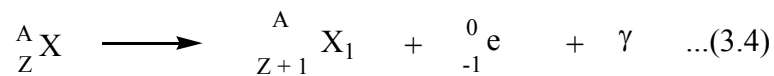
Les rayons  $\beta$  sont des transformations sans changement du nombre de masse s'effectuées au niveau du noyau entre les neutrons et les protons, il existe deux types de rayonnements  $\beta$  :

### b. 1. Rayons $\beta^-$ :

Les rayonnements  $\beta^-$  sont en réalité des électrons négatifs ( ${}^0_{-1}e$ ) ou des **négatons**. Ils se manifestent lorsque le noyau présente un excès de neutrons, ils résultent par la transformation d'un neutron ( ${}^1_0n$ ) en proton ( ${}^1_1p$ ) et un électron selon l'équation bilan suivante :

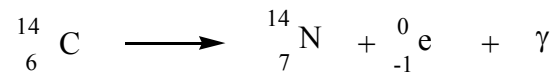


L'équation nucléaire générale est la suite :



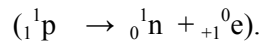
Le rayonnement  $\beta^-$  est moins ionisant que celui de  $\alpha$ , mais très pénétrant, il peut traverser une plaque d'aluminium de 2 à 3 mm.

#### • Exemple :

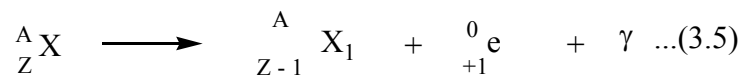


### b. 2. Rayons $\beta^+$ :

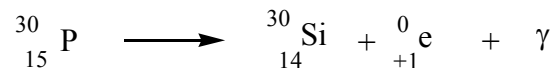
Les rayons  $\beta^+$  sont appelés aussi des électrons positifs ( ${}^0_{+1}e$ ) ou des **positons**. Ce sont des rayonnements purement artificiels, ils ont produit avec les nucléides qui présentent un excès de protons, dont un proton se transforme en un neutron et un positon.



L'équation nucléaire générale est la suite :



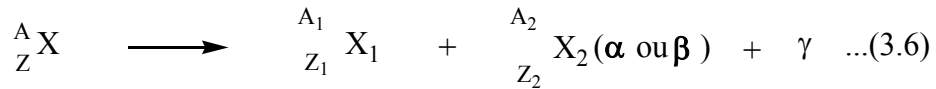
#### • Exemple



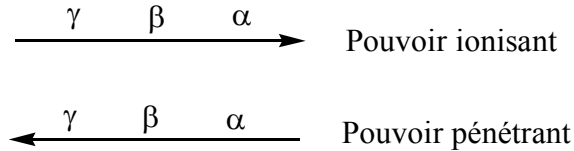
## c. Rayons gamma ( $\gamma$ )

Ce sont des ondes électromagnétiques de même nature que la lumière ne possèdent, ni masse, ni charge mais une énergie  $h\nu$ , Ce type de rayonnement accompagne ordinairement les particules  $\alpha$  ou  $\beta$  car ils sont résulté du retour du noyau fils obtenu à l'état excité vers l'état stable, en émettant du l'énergie sous forme rayonnement électronique  $\gamma$ .

L'équation nucléaire générale s'écrit :



Le rayonnement  $\gamma$  est beaucoup moins ionisant que celui de  $\alpha$  et  $\beta$ , mais beaucoup plus pénétrant (arrêté par 10 cm de plomb).



- **Remarque**

On distingue trois sortes de transformation **spontanées** :

- ✓ Transformation **isobarique** : même nombre de nucléons (même A) c'est-à-dire émission de  $\beta^-$  ou  $\beta^+$ .
- ✓ Transformation **par partition** : le nombre de nucléons A variés (émission de  $\alpha$  ou fission nucléaire).
- ✓ Transformation **isomérique** : émission de photons  $h\nu$ .

### 3.4. Stabilité des noyaux

Un noyau est dit « stable » lorsqu' il comporte au moins autant de neutrons que de protons, mais le nombre de neutrons ne doit pas être excéder 1.5 fois celui des protons.

Alors qu'un noyau est dit « instable » lorsqu'il comporte un nombre de masse A ou nombre de nucléons élevé ( $Z > 83$ ).

On distingue ainsi plusieurs cas :

➤ **Z ≤ 83**

Tous les éléments, dans ce cas là, ont au moins un isotope stable sauf le technétium - 43 et le prométhium - 61.

- Lorsque  $Z < 20$ , il y a un équilibre entre le nombre de protons et le nombre de neutrons :  $N = Z$  ou  $A = 2Z$ , les noyaux donc sont stables.
- Lorsque  $20 < Z < 83$  : On observe deux possibilités :
- ✓ S'il y a un **excès de neutrons**, le noyau se désintègre en émettant des particules  $\beta^-$ .



Comme nous l'avons signalé précédemment les particules  $\beta^-$  proviennent de la conversion d'un neutron en proton à l'intérieur du noyau.



- ✓ S'il y a un **excès de protons**, le noyau se désintègre en émettant des particules  $\beta^+$ .



Dont un proton se transforme en un neutron et un positon au niveau du noyau.



➤ **Z > 83**

Tous les noyaux sont instables puisqu'ils sont devenus trop lourds et le noyau émet des particules  $\alpha$  ainsi, et dans le cas où  $A \geq 2,5 Z$ , on constate que le noyau se désintègre naturellement.



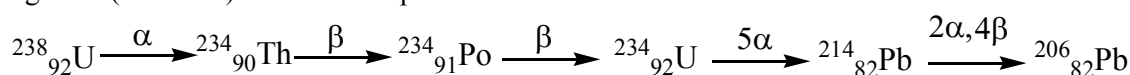
### 3.5. Familles radioactives

La famille radioactive est une chaîne de désintégrations successives débutée par le premier nucléide radioactif père, dans le cas où le noyau formé est radioactif, il se désintègre à son tour jusqu'à l'obtention le dernier nucléide fils stable.

L'ensemble de ces nucléides formés constitue une **famille radioactive**.

Il existe quatre familles radioactives dont trois sont **naturelles** :

- a. La famille de l'**Uranium-238** : les nombres de masse des éléments de cette famille sont égaux à ( $A= 4n+2$ ) avec n entier positif.



- b. La famille de l'**Actinium** :  $A= 4n+3$  ; n : entier positif.

- c. La famille de **Thorium-232** :  $A= 4n$  ; n : entier positif.

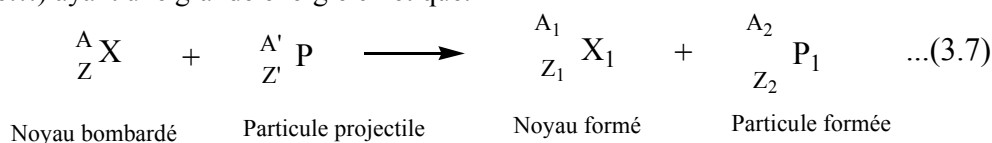
L'isotope stable le Plomb-206 ( ${}^{206}_{82}\text{Pb}$ ) est l'élément final de chacune de ces trois familles.

- d. La seule famille radioactive **artificielle** qui conduit à la formation du noyau stable est le **Bismuth** (Bi) avec ( $A= 4n+1$ ) ; n : entier positif.

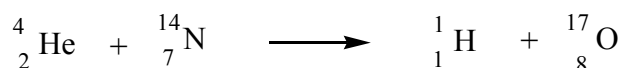
Les trois familles naturelles ne représentent pas tous les nucléides radioactifs naturels puisque elles comprennent uniquement les éléments relativement lourds ( $81 \leq Z \leq 92$ ), il existe d'autres nucléides n'appartiennent pas à une famille qui comportent les autres nucléides radioactifs naturels légers comme par exemple le carbone-14 et le sodium-24.

### 3.6. Radioactivité artificielle

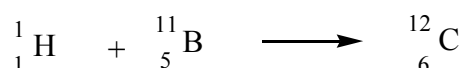
La radioactivité artificielle consiste à bombarder un noyau cible à l'aide d'une particule subatomique ( ${}^1_1\text{P}$ ,  ${}^1_0\text{n}$ ,  ${}^4_2\text{He}$ ...) ayant une grande énergie cinétique.



La première expérience a été réalisée en 1919 par Rutherford qui avait bombardé un noyau d'azote par les particules  $\alpha$ .

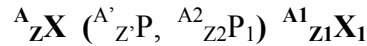
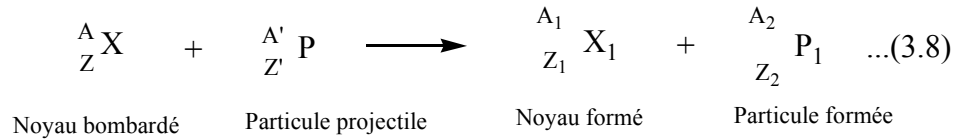


- **Exemple**



➤ **Notation abrégée**

On peut écrire la réaction nucléaire précédente sous forme une notation abrégée suivante :

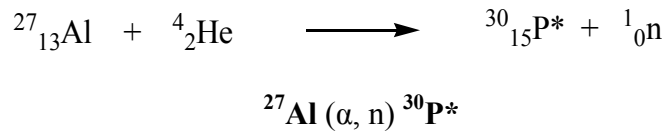


**3.6.1. Types de réactions nucléaires artificielles**

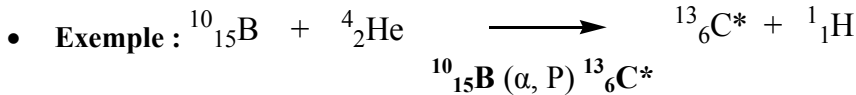
**a. Réactions de types ( $\alpha$ , n)**

Ce sont des réactions purement artificielles, Ils s'agissent de bombarder les noyaux cibles par des particules  $\alpha$ .

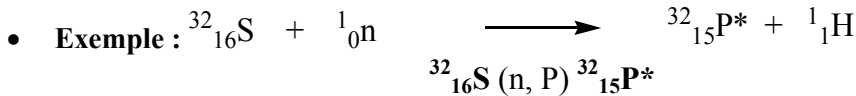
- **Exemple**



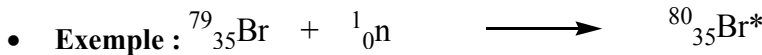
**b. Réactions de types ( $\alpha$ , p)**



**c. Réactions de types (n, p)**



**d. Capture (n)**



**e. Capture ( ${}^0_{-1}\text{e}$ )**

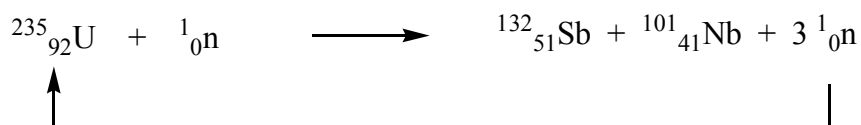


**3.6.2. Réaction de fission et de fusion**

**a. Fission nucléaire**

C'est le bombardement d'un noyau lourds par des neutrons afin de rompre le noyau en autre noyaux et d'obtenir à des éléments plus stables dont les numéros atomiques sont compris entre 35 et 60 avec émission de neutrons et libération d'une très grande énergie.

- **Exemple :** La fission du noyau d'uranium -235.



Les neutrons libérés de cette fission peuvent alors bombarder d'autres noyaux d'uranium et on assiste ainsi à une réaction en chaine permet d'obtenir rapidement un énorme dégagement

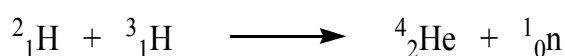
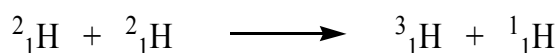
d'énergie qui conduit à une explosion comme dans le cas d'une bombe atomique ou peut être utilisée dans d'autres domaines civils comme dans le cas des piles atomiques.

### b. Fusion nucléaire

C'est la réunion de deux noyaux légers pour donner un noyau plus lourd avec une grande stabilité et dégagement d'une énergie considérable.

Ce type de réactions nécessite une température extrêmement élevée correspond à celle obtenue dans les réactions de fissions. L'exemple type de ces réactions est la bombe à hydrogène dite aussi réaction thermonucléaire.

- **Exemples**



Un autre exemple plus connu dans les réactions de fusion qui est le soleil, il est considéré comme un énorme réacteur à fusion, il produit environ  $10^{26}$  joules d'énergie par seconde dont une partie est recueillie par la terre.

### 3.6.3. Intérêt des réactions artificielles

Plusieurs d'intérêts sont consacrés aux réactions artificielles à titre d'exemple :

- ✓ Elles permettent d'obtenir des isotopes radioactifs instables à partir des éléments naturels.
- ✓ Les éléments radioactifs obtenus par les réactions artificielles peuvent être utilisés comme des traceurs pour étudier les mécanismes réactionnels complexes.
- ✓ Elles permettent aussi de produire des éléments à Z supérieur à 92 comme par exemple la famille des transuraniens.

### 3.7. Perte de masse - Bilan énergétique

L'énergie libérée lors d'une réaction nucléaire est due à une perte de masse ( $\Delta m$ ) des réactifs,

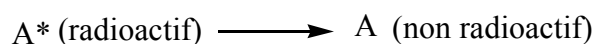
$$\Delta m = \sum m_{\text{produits}} - \sum m_{\text{réactifs}} \dots (3.9)$$

L'énergie équivalente à cette perte est donnée par la relation fondamentale d'Einstein :

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 \dots (3.10)$$

### 3.8. La décroissance radioactive

La désintégration spontanée de noyaux radioactifs suit une loi cinétique unimoléculaire du premier ordre :  $A \rightarrow \text{produits}$  (ordre  $n = 1$ ).



à $t = 0$	No	0
à $t$	Nt	No-t

- No**: le nombre de noyaux initiaux.
- Nt**: le nombre de noyaux restants (non désintégrés).
- No - Nt**: le nombre de noyaux désintégrés.

Ordre 1 par rapport à A :

- D'une part la vitesse de la réaction s'écrit :  $V = \lambda[A]^n$   
 $n$  : étant l'ordre de la réaction, donc :  $V = \lambda[A]^1 \dots \dots$  (1).
- d'autre part :  $V = \frac{-\partial[A]}{\partial t} \dots \dots$  (2).

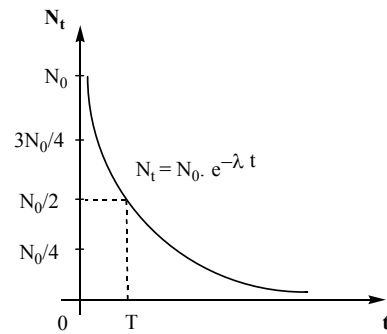


Figure 3.1 : Allure de  $N_t$  en fonction de  $t$

On déduit de (1) et (2) que:

$$\begin{aligned} \frac{-\partial[A]}{\partial t} &= \lambda[A]^1 \Rightarrow \frac{\partial[A]}{[A]} = -\lambda \partial t \Rightarrow \int_{N_0}^{N_t} \frac{\partial[A]}{[A]} = -\lambda \int_0^t \partial t \\ \Rightarrow \int_{N_0}^{N_t} \frac{\partial[A]}{[A]} &= -\lambda \int_0^t \partial t \Rightarrow \ln N_t - \ln N_0 = -\lambda t \\ \Rightarrow \ln \frac{N_t}{N_0} &= -\lambda t \Rightarrow \frac{N_t}{N_0} = e^{-\lambda t} \\ \Rightarrow N_t &= N_0 e^{-\lambda t} \dots \dots (3.11) \end{aligned}$$

$\lambda$ : La constante radioactive, s'exprime selon l'unité de choisie :  $Sec^{-1}$ ,  $mn^{-1}$ ,  $h^{-1}$ ,  $ans^{-1}$  ...

Notons que la constante radioactive  $\lambda$  ne dépend pas de la température contrairement à la constante de vitesse  $k$ .

• **Remarque**

La loi de désintégration des radionucléides peut s'exprimer en fonction de la masse :

Sachant que :  $N_t = \frac{m_t}{M} N_A$  et  $N_0 = \frac{m_0}{M} N_A$

D'où :  $m_t = m_0 e^{-\lambda t} \dots \dots (3.12)$

- M** : Masse molaire du radionucléaire.
- m<sub>t</sub>** : Masse radionucléaire à  $t$ .
- m<sub>0</sub>** : Masse initiale de radionucléaire.
- N<sub>A</sub>** : Nombre d'Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$ ).

**a. Période radioactive**

La période radioactive notée « T ou  $t_{1/2}$  » correspond au temps nécessaire à la disparition de la moitié de nombre initial de noyaux  $N_0$ .

Lorsque :  $t = t_{1/2}; N_t = \frac{N_0}{2}$

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow \ln 2 = \lambda T$$



$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} \dots (3.13)$$

Comme la constante radioactive  $\lambda$ , la période T aussi ne dépend pas de la température.

**b. Fréquence de désintégration**

Elle est désignée par le symbole grecque ( $\tau$ ), et est défini comme l'inverse de la constante radioactive  $\lambda$ .

$$\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{T}{0.693} \dots (3.14)$$

**c. Activité radioactive**

L'activité radioactive à l'instant t notée,  $A_t$  est défini comme le nombre de noyaux radioactifs désintégrés par unité de temps ou la vitesse instantanée de disparition des noyaux instables.

$$A_t = \frac{-dN_t}{dt} \Rightarrow A_t = \lambda N_t \quad (\text{Le signe (-) veut dire disparition}).$$

$$A_t = \lambda N_t \dots (3.15)$$

✓ **Activité initiale,  $A_o$**

C'est l'activité d'un radionucléaire à  $t = 0$ ,  $N_t = N_o$  donc :

$$A_o = \lambda N_o \dots (3.16)$$

À partir de ces deux relations, on peut tirer :

$$A_t = \lambda N_t = \lambda N_o e^{-\lambda t} = A_o e^{-\lambda t}$$

$$A_t = A_o e^{-\lambda t} \dots (3.17)$$

✓ **Unité de l'activité radioactive**

L'activité s'exprime :

➤ Soit en **Becquerels (Bq)** ou désintégration par seconde (dps) dont :

**1Bq = 1désintégration par seconde (dps).**

➤ Soit en **Curie (Ci)** :

Le Curie correspond l'activité en (dps) de 1g de Ra (226) dont la période égale 1600 ans.

$$1\text{Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ dps} \dots (3.18)$$

**3.9. Rôle de la radioactivité naturelle**

Le rôle primordial de la radioactivité réside dans la détermination de l'âge des roches ou des objets archéologiques.

**a. L'âge des roches**

Nous avons déjà noté que la famille radioactive est un ensemble de désintégrations successives débutées par le premier nucléide père et se termine par le dernier nucléide fils stable.

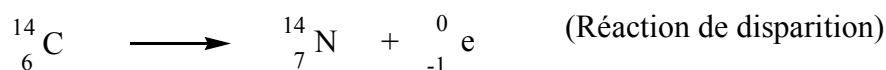
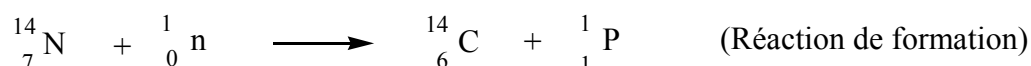
Dans la famille de l'uranium 238, l'étape « cinétiquement déterminante » utilisée dans la détermination de l'âge des roches est celle de la première désintégration entre Uranium-238 et le Thorium-234, cette étape est la plus lente dont la période égale  $4,5 \cdot 10^9$  ans.

Le rapport calculé entre la quantité de l'uranium-238 restant au plomb-206 formé permet d'évaluer l'âge de ces roches et particulièrement l'âge de la terre (environ 5 milliards d'années).

#### b. Datation au carbone-14

Dans la haute atmosphère, et sous l'action de neutrons cosmiques on forme ainsi le carbone-14, en même temps ce composé formé ( $^{14}\text{C}$ ) est un nucléide radioactif a une période égale 5730 ans, il se disparut en émettant  $\beta^-$ .

Les équations de formation et de disparition du carbone-14 sont les suivantes :



Il se produit après, un équilibre dynamique entre sa formation et sa disparition dont le rapport reste toujours constant par rapport aux deux autres isotopes ( $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$ ) et de l'ordre de (1/12).

Dans le dioxyde de carbone atmosphérique ce rapport est toujours vérifié, ainsi les organismes vivants, et en particulier, les végétaux renferment toujours cette même proportion par principe de la photosynthèse.

Lorsque ces organismes morts, l'échange du  $^{14}\text{C}$  se cesse et la quantité de ce dernier commence à décroître selon la loi de la désintégration naturelle.

La connaissance de la valeur calculée de l'activité pour un échantillon pris de ces organismes permet de déterminer la date où ils sont morts et cela par le calcul de la quantité de carbone-14 trouvée dans cet échantillon (datation d'un objet archéologique).

# Chapitre 4 : Configuration électronique

## 4.1. Introduction

La résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène a donné une idée sur la notion des orbitales atomiques, en effet ces orbitales sont des fonctions d'onde caractérisées par des nombres qui décrivent leurs propriétés, ces nombres sont appelés les nombres quantiques ( $n, l, m$  et  $s$ ).

Les trois nombres ( $n, l$  et  $m$ ) définissent la nature géométrique de l'orbitale et représente aussi une case quantique dans laquelle se trouve l'électron, d'où le symbolisme  $\Psi_{nlm}$ .

Le quatrième nombre  $s$  définit la position et l'état de l'électron dans cet orbitale.

## 4.2. Nombres quantiques et couches électroniques

### a. Nombre quantique principal « $n$ »

Il définit la taille de l'orbitale et l'énergie  $E_n$  de l'électron dans une couche électronique, comme il peut prendre des valeurs entières positives non nulles, soit  $1, 2, 3, \dots, n$ .

Plus la valeur de  $n$  augmente, plus la couche est éloignée du noyau et la taille de l'orbitale augmente, de même la valeur de l'énergie devient de plus en plus moins négative et les électrons seront moins retenus au noyau.

### ➤ Couches électroniques

Dans l'atome les électrons se déplacent sur des couches électroniques désignées par un symbole : K, L, M, N, etc.

Chaque couche est identifiée par leur nombre quantique principal  $n$  et contient un ensemble des électrons n'excédant pas  $2n^2$ , comme le montre le tableau suivant :

Tableau 4.1 : Valeur de  $n$  et couche correspondante

Nom de la couche	K	L	M	N	O
Valeur de $n$	1	2	3	4	5
Le nombre maximal d'électrons	2	8	18	32	50

### b. Nombre quantique secondaire (ou azimutal) « $l$ »

Il définit la forme de l'orbitale atomique et aussi une sous-couche électronique. Il peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et  $n-1$ , c'est-à-dire :  $(0 \leq l \leq n-1)$ .

Chaque valeur de  $l$  elle correspondre à une lettre selon le tableau suivant :

Tableau 4.2 : Valeur de  $l$  et sous-couche correspondante

Valeur de $l$	0	1	2	3	4
Lettre correspondante	<i>s</i>	<i>P</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
Forme de l'orbitale	<i>Sphérique</i>	<i>deux lobes</i>	<i>quatre lobes</i>	<i>Multilobes complexe</i>	-

➤ **Sous-couches électroniques**

Les électrons qui possèdent le même nombre quantique secondaire  $l$  constituent une sous-couche électronique c'est-à-dire chaque couche peut contenir une ou plusieurs sous-couches.

• **Exemple**

$$\left\{ \begin{array}{l} n=1 \longrightarrow l=0 \longrightarrow s/c: s \\ n=2 \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} l=0 \longrightarrow s/c: s \\ l=1 \longrightarrow s/c: p \end{array} \right. \end{array} \right.$$

**c. Nombre quantique magnétique « m »**

- Il définit l'orientation spatiale de l'orbitale par rapport aux autres orbitales atomique.
- Il peut prendre toutes les valeurs entières comprises entre -1 et +1, y compris zéro.
- Pour une valeur donnée de  $l$  ;  $m_l$  prend les valeurs  $2l+1$ .

$$-l \leq m_l \leq +l$$

- Les électrons d'une sous-couche qui possèdent le même nombre magnétique  $m_l$  appartiennent à même case quantique (orbitale atomique) c'est-à-dire chaque valeur de  $m_l$  définit une orbitale atomique ou une case quantique.

• **Exemples**

$$\left\{ \begin{array}{l} l=0 \longrightarrow m=0 \text{ (1 OA)} \longrightarrow \text{(1 case quantique: s)} \\ l=1 \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} m=-1 \\ m=0 \\ m=+1 \end{array} \right. \text{ (3 OA)} \longrightarrow \text{(3 cases quantiques: } p_x, p_y, p_z) \\ l=2 \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} m=-2 \\ m=-1 \\ m=0 \\ m=+1 \\ m=+2 \end{array} \right. \text{ (5 OA)} \longrightarrow \text{(5 cases quantiques : } d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}) \end{array} \right.$$

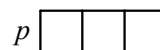
➤ **Représentation par des cases quantiques**

En générale, on représente les cases quantiques par un carré, chaque carré peut contenir au maximum deux électrons de spin différents.

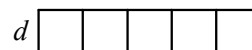
La sous-couche  $s$  est représentée par un seul carré.



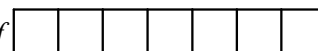
La sous-couche  $p$  est représentée par un bloc de trois carrés.



La sous-couche  $d$  est représentée par un bloc de cinq carrés.



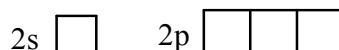
La sous-couche  $f$  est représentée par un bloc de sept carrés.



- **Exemple :** Représentation par des cases quantiques de la couche L ( $n=2$ ).

La couche L renferme deux sous-couches : 2s et 2p.

Elles sont représentées comme suit :



#### d. Notion de spin et principe d'exclusion de Pauli

Noté  $s$  ou  $m_s$ , le mot spin veut dire l'électron tourne sur lui-même en produisant ainsi deux moments magnétiques de direction opposée, dans ce cas là, l'électron ne pouvait avoir que deux états de spin de direction opposée, cela explique les deux rotations possibles de cet électron.

$s$  ne peut prendre que deux valeurs  $+1/2$  et  $-1/2$ .

Dans une case quantique on symbolise l'électron qui a un spin positif par une flèche en haut  $\uparrow$  et l'autre qui a un spin négatif on le symbolise par une flèche en bas  $\downarrow$ .

Si deux électrons occupent la même case quantique et ont le même signe de spin, ils sont dits **parallèles**. Si ont un signe de spins différents, ils sont dits **antiparallèles** (ou **opposé**).

Ainsi, un électron seul dans une case quantique est appelé un électron **non apparié**, ou **impair**, ou **célibataire**, ou **paramagnétique**.

Deux électrons dans une case quantique sont appelés **appariés**, ou **diamagnétique**, ou une **paire** d'électrons, ou un **doublet**.

Le tableau qui se suit résume les nombres quantiques des quatre premières couches électroniques.

**Tableau 4.3 :** Nombres quantiques des quatre premières couches.

Couche	$n$	$l$	$m$ (cases quantiques)	$s$	Désignation de l'orbitale	Nombre d'orbitales	Nombre d'électrons	
							$s/couche$	$couche$
K	1	0	0	$+1/2 ; -1/2$	1s	1	2	2
L	2	0	0	$+1/2 ; -1/2$	2s	4	2	8
		1	-1 ; 0 ; +1		2p		6	
M	3	0	0	$+1/2 ; -1/2$	3s	9	2	18
		1	-1 ; 0 ; +1		3p		6	
		2	-2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2		3d		10	
N	4	0	0	$+1/2 ; -1/2$	4s	16	2	32
		1	-1 ; 0 ; +1		4p		6	
		2	-2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2		4d		10	
		3	-3 ; -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2 ; +3		4f		14	

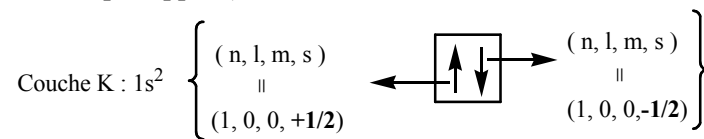
➤ **Principe d'exclusion de Pauli**

En 1925, Pauli a formulé un principe qui s'énonce :

Deux électrons dans un atome ne peuvent jamais avoir quatre nombre quantiques  $(n, l, m, s)$  identiques. Cela veut dire qu'aucun électron ressemble un autre dans les valeurs des quatre nombre quantiques dans un même atome. Si deux électrons situés dans une même case quantique définie par les trois nombre quantique  $(n, l, m)$ , leurs spins doit nécessairement différents, l'un positif  $+1/2$  et l'autre négatif  $-1/2$ .

En revanche, si les deux électrons n'occupent pas la même orbitale (case quantique), leurs spins ne présente aucune interdiction.

- **Exemple** : dans la couche K,  $n=1$  donc,  $l=0$  (la sous-couche s peut contenir deux électrons au maximum de spin opposé).



**4.3. Règles de remplissage de sous-couches électroniques (configuration électronique)**

Le remplissage de sous-couches électroniques (établissement de la structure électronique) par les différents électrons doit être obéir à certaines règles empiriques.

Dans un premier temps, on doit répartir les électrons d'un atome donné, à l'état fondamental, dans les orbitales qui ont des niveaux d'énergies les plus basses possible, et cela s'effectue suivant la règle de Klechkowski en respectant le principe d'exclusion de Pauli et en appliquant la règle de Hund.

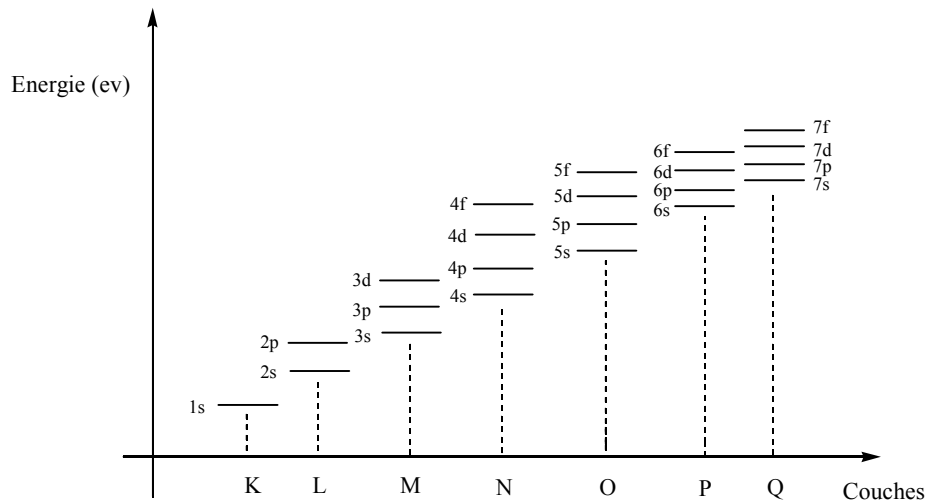
**4.3.1. Règle de Klechkowski (ou principe de stabilité)**

Le classement des énergies des orbitales atomiques suit les démarches suivantes :

- Pour une même valeur de  $l$  (ou même orbitale atomique),  $E_{n,l}$  est d'autant plus haute que  $n$  est grand (Exemple :  $E_{1s} < E_{2s}$ ).
- Pour une même valeur de  $n$  (ou même couche électronique),  $E_{n,l}$  est d'autant plus haute que  $l$  est grand (Exemple :  $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$ ).
- De manière générale, lorsque  $n$  et  $l$  sont différents,  $E_{n,l}$  est une fonction croissante de  $(n + l)$ , et pour deux valeurs semblables de  $(n + l)$ , une fonction croissante de  $n$ .

On constate, ainsi, que le remplissage des orbitales s'effectue dans l'ordre suivant :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p \dots$$



**Figure 4.1:** Ordre énergétique des sous-couches

La règle graphique de *Klechkowski* nous permet de retenir aisément l'ordre des niveaux d'énergie.

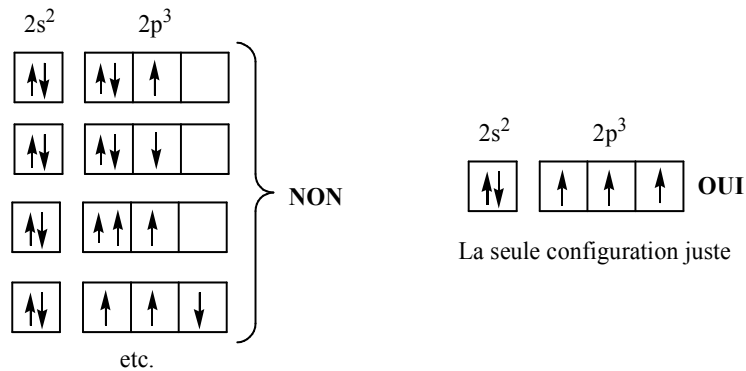
Couches	n	l = 0	l = 1	l = 2	l = 3	l = 4
K	1	1s				
L	2	2s	2p			
M	3	3s	3p	3d		
N	4	4s	4p	4d	4f	
O	5	5s	5p	5d	5f	
P	6	6s	6p	6d	6f	
Q	7	7s	7p	7d	7f	

**Figure 4.2:** Règle de Klechkowski

#### 4.3.2. Règle de Hund

Cette règle discute la méthode de remplissage des cases quantiques d'une même sous-couche par les électrons, lorsqu'on parle d'une sous-couche (c'est-à-dire même niveau énergétique), on commence tout d'abord à remplir le maximum d'orbitales de cette sous-couche avec des spins de même sens (spin positif), puis en continuant le reste des électrons avec des spins négatifs.

- **Exemple :** la configuration de la couche L de l'atome d'azote ( $Z = 7$ ).



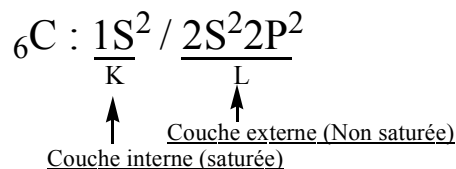
#### 4.4. La construction électronique de l'atome

Suivant les règles citées auparavant : principe de stabilité, règle de Klechkowski, principe d'exclusion de Pauli et règle de Hund, on peut construire aisément la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental.

Autrement dit, la configuration électronique, c'est donner la répartition des électrons sur les couches d'un atome à l'état fondamental, en respectant l'ordre d'énergie croissante.

La dernière couche qui porte le nombre  $n$  le plus élevé est appelée couche **externe** ou couche de **valence**. Les autres couches qui précèdent la couche de valence sont appelées couches **internes**.

- **Exemple :** Configuration électronique du carbone ( $Z = 6$ ).



D'une façon générale, on peut écrire la configuration électronique de la couche de valence comme suit :

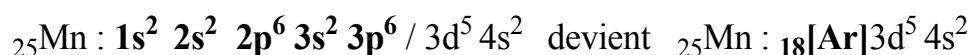
**$ns (n-2) f (n-1) d np$**  ; où  $n$  est le nombre quantique principal de la couche externe.

Puisqu'il s'agit d'une couche, dans le cas général, non remplie, il peut exister, dans ce cas là, d'électrons impairs, de doublets ou de cases vides ce qui elle confère des propriétés chimiques importantes.

##### 4.4.1. Configuration électronique selon un gaz rare

La couche interne dans la configuration électronique est toujours saturée, on peut la représenter par un gaz rare où la structure électronique de n'importe quel élément devient plus simple à écrire.

- **Quelques exemples :**

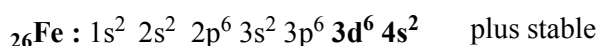
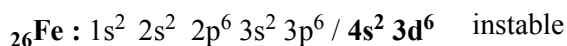
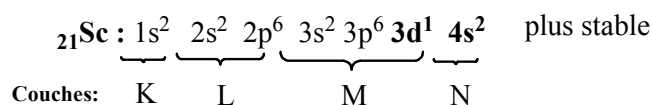
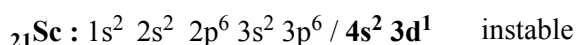




#### 4.4.2. La configuration électronique des éléments lourds (exception à la règle de Klechkowski)

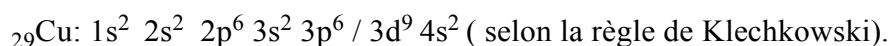
Ainsi, et à partir du  $Z = 21$  (Scandium Sc, la couche N,  $n = 4$ ), la configuration électronique subit certains changements, en effet et après le remplissage des sous-couches des éléments qui suivent le Scandium dans le tableau périodique conformément à la règle de Klechkowski, il nous apparaît la sous-couche **d**, ou les sous-couches **d** et **f** dans les couches externes de ces éléments, dans ce cas là, on doit toujours écrire la configuration électronique dans le sens des  $n$  croissants, en respectant l'écriture par couche électronique car les électrons de la couche ( $n-1$ ) sont plus proches du noyau et plus stable énergétiquement que ceux de la couche  $n$ .

- **Exemple :** le Scandium ( ${}_{21}\text{Sc}$ ) et le Fer ( ${}_{26}\text{Fe}$ ).

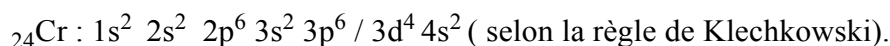


Et ainsi, parmi ces éléments qui renferment dans leurs couches externes l'orbitale d ou les orbitales d et f, il y en a ceux qui ne respectent pas rigoureusement les règles de remplissage, voici quelques exemples :

- **Cas du Cuivre :** La structure du cuivre où la sous-couche d est complètement remplie est plus stable que celle où la sous-couche d contient 9 électrons.  
 ${}_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 3d^{10} 4s^1$  (à l'exception de la règle de Klechkowski).



- **Cas du Chrome :** La structure du chrome où la sous-couche d est moitié remplie est plus stable que celle où la sous-couche d contient 4 électrons.  
 ${}_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 3d^5 4s^1$  (à l'exception de la règle de Klechkowski).



En conclusion, une sous-couche d saturé ou moitié remplie donne à l'élément certain stabilité contrairement à la règle de Klechkowski.

#### 4.4.3. Structure électronique des ions

Elle suit la même procédure que celle des atomes, on distingue ainsi, deux cas :

- **Pour les anions ( $X^{n-}$ ) :** la structure électronique d'un anion est obtenue en ajoutant pour chaque charge négative un électron à la structure électronique de l'atome neutre.
- **pour les cations ( $X^{n+}$ ) :** de même, la structure électronique d'un cation est obtenue en arrachant pour chaque charge positive un électron de la couche externe de la structure électronique de l'atome neutre.

D'une façon générale, les atomes neutres auront tendance à réaliser la configuration électronique la plus proche d'un gaz rare soit en captant, soit en perdant des électrons pour former des ions.

- **Exemple** : Cation  $\text{Ca}^{2+}$  et Anion  $\text{F}^-$ .

Configuration de l'atome neutre  $_{20}\text{Ca}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2$

Cation formé  $_{20}\text{Ca}^{2+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^0 \longrightarrow {}_{20}\text{Ca}^{2+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 = {}_{10}[\text{Ne}]$ .

Configuration de l'atome neutre  $_{9}\text{F}$ :  $1s^2 / 2s^2 2p^5$

Anion formé  $_{9}\text{F}^-$ :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 \longrightarrow {}_{9}\text{F}^-$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 = {}_{10}[\text{Ne}]$ .

➤ **Cas particulier : les métaux de transition.**

Pour les ions des métaux de transition qui renferment des électrons dans la sous-couche  $3d$ , au cours du remplissage, on remplit le niveau  $4s$  avant le niveau  $3d$  mais, dans le cas inverse, cas **des cations**, on commence d'arracher les électrons du niveau  $4s$  avant le niveau  $3d$ , car les électrons  $4s$  sont plus éloignés (facilement à arracher) vis-à-vis du noyau que les électrons  $3d$ .

Même remarque pour les métaux de transition qui renferment des électrons dans les sous-couches  $d$  et  $f$ .

- **Exemple** : Cas du Titane  $_{22}\text{Ti}$ , on peut former deux cations ;  $\text{Ti}^{2+}$  ou  $\text{Ti}^{4+}$ .

Configuration de l'atome neutre  $_{22}\text{Ti}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 3d^2 4s^2$

Cation  $_{22}\text{Ti}^{2+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 3d^2 4s^0 \longrightarrow {}_{22}\text{Ti}^{2+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 3d^2$

Cation  $_{22}\text{Ti}^{4+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 3d^0 4s^0 \longrightarrow {}_{22}\text{Ti}^{4+}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = {}_{18}[\text{Ar}]$ .

# Chapitre 5 : Classification périodique

## 5.1. Introduction

Le tableau périodique est un ensemble d'éléments rangés par ordre croissant de leurs numéros atomiques  $Z$ , ces éléments sont placés dans des carrés résultant de l'intersection des lignes appelées **périodes** et des colonnes appelées **groupes**.

Cette organisation a été faite pour faire apparaître la grande similitude dans les propriétés physico-chimiques de ces éléments, citons par exemple les éléments qui appartiennent à la même colonne possèdent la même structure électronique et même nature de sous-couche externe.

En 1869, et pour les mêmes raisons, Mendéléiev a classé les 63 éléments connus à cette époque dans un tableau à sept colonnes en fonction de leurs masses atomiques croissantes.

## 5.2. Tableau périodique actuel

Le tableau périodique d'aujourd'hui contenant un nombre importants d'éléments dont 92 sont des éléments naturels et plus de vingtaine éléments artificiels, ces éléments sont classés, cette fois, selon leurs numéros atomiques  $Z$  croissants en **18 colonnes** et **7 lignes**.

### a. Période

Le tableau périodique actuel est composé en sept lignes ou **périodes**, chaque ligne correspond à un même nombre quantique  $n$  de la couche de valence, c'est-à-dire tous les éléments d'une même ligne ayant même nombre quantique  $n$  et même nombre d'électrons de cœur.

Le nombre total d'éléments pour chaque période est déterminé par le remplissage des sous-couches :

$ns, (n-2)f, (n-1)d, np$  où  $n$  est le nombre de la période, les éléments par chaque période sont :

- Période 1 ( $n = 1$ ) : le remplissage de sous-couche  $1s^{1 \rightarrow 2}$  conduit aux 2 éléments.
- Période 2 ( $n = 2$ ) : le remplissage des sous-couches  $2s^{1 \rightarrow 2} 2p^{1 \rightarrow 6}$  conduit à 8 éléments.
- Période 3 ( $n = 3$ ) : le remplissage des sous-couches  $3s^{1 \rightarrow 2} 3p^{1 \rightarrow 6}$  conduit à 8 éléments.
- Période 4 ( $n = 4$ ) : le remplissage des sous-couches  $4s^{1 \rightarrow 2} 3d^{1 \rightarrow 10} 4p^{1 \rightarrow 6}$  conduit à 18 éléments.
- Période 5 ( $n = 5$ ) : le remplissage des sous-couches  $5s^{1 \rightarrow 2} 4d^{1 \rightarrow 10} 5p^{1 \rightarrow 6}$  conduit à 18 éléments.
- Période 6 ( $n = 6$ ) : le remplissage des sous-couches  $6s^{1 \rightarrow 2} 4f^{1 \rightarrow 14} 5d^{1 \rightarrow 10} 6p^{1 \rightarrow 6}$  conduit à 32 éléments.
- Période 7 ( $n = 7$ ) : le remplissage des sous-couches  $7s^{1 \rightarrow 2} 5f^{1 \rightarrow 14} 6d^{1 \rightarrow 10} 7p^{1 \rightarrow 6}$  conduit à 32 éléments, les éléments de cette période contiennent 6 éléments naturels et le reste sont des éléments artificiels.

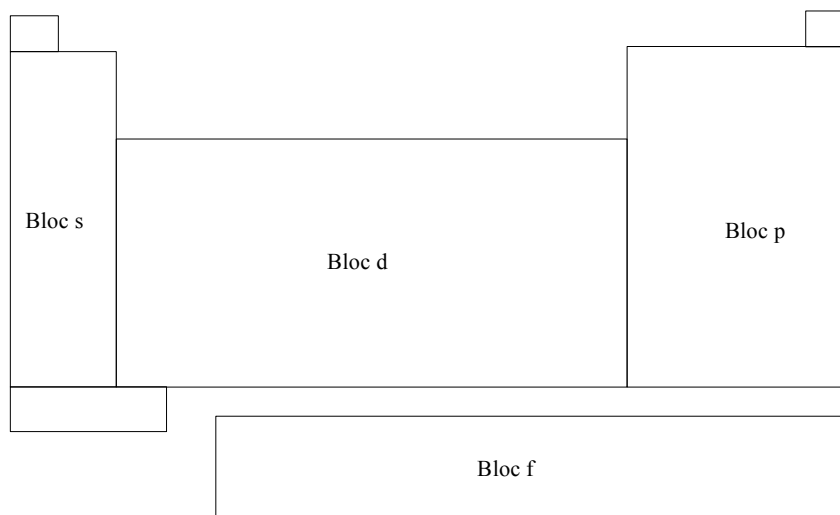
### b. Groupe

Il est composé en **18 colonnes** ou **groupes**, l'analyse des éléments de chaque groupe en ce qui concerne leurs structures électroniques, a montrée l'analogie dans leurs couches de valence, ce qui explique leurs propriétés chimiques voisines.

Ces colonnes sont regroupées en blocs, le numéro de la colonne est indiqué par le nombre d'électrons de la couche de valence alors que le bloc est indiqué par la dernière sous-couche insaturée, selon Klechkowski, de la même couche de valence.

On distingue ainsi, quatre blocs :

- **Bloc s** : il est constitué en deux colonnes, les électrons de la couche externe de ces éléments occupent l'orbitale ns, d'où :
  - **Colonne 1** : un électron occupe l'orbitale ns (soit, les éléments en  $ns^1$ ).
  - **Colonne 2** : deux électrons occupent l'orbitale ns (soit, les éléments en  $ns^2$ ).
- **Bloc p** : il est constitué en six colonnes, les électrons de la couche externe de ces éléments occupent les orbitales ns et np. Comme la sous-couche nd est placée avant np dont la structure de valence  $ns(n-1)dnp$ , la première colonne du bloc p commence par le numéro 13 c'est-à-dire deux électrons du bloc s plus 10 électrons du bloc d plus les 6 électrons du bloc p, donc, les colonnes de **13 jusqu'à 18** correspondent les éléments en  $ns^2 np^{1-6}$ . Ce bloc rassemble les gaz rares, les halogènes et les non métaux.
- **Bloc d** : ce bloc apparaît à partir de  $n = 4$  et renferme les métaux de transition, il est constitué en 10 colonnes, les électrons de la couche externe de ces éléments occupent les orbitales ns et nd, la première colonne du bloc d commence par le numéro 3 ( 2 de s + de 1→6 de d), donc les colonnes de 3 jusqu'à 10 correspondent les éléments en  $ns^2 (n-1)d^{1-10}$ .
- **Bloc f** : il renferme la famille des **lanthanides** correspond au remplissage de la sous-couche 4f et la famille des **actinides** correspond au remplissage de la sous-couche 5f, ce bloc a été sorti du bloc d. Il est constitué en 14 colonnes, ce bloc apparaît à partir de  $n = 5$  et rassemble les éléments à structure électronique externe  $ns^2(n-1)d^{0-1} (n-2)f^{0-14}$ .



**Figure 5.1:** Tableau périodique par blocs

Les colonnes sont désignées par leur numéro de (1 à 18), comme ils peuvent être désigner par des symboles combinés entre des numéros romains (I, II ...etc.) avec deux lettres majuscules A et B, comme il est indiqué sur le tableau périodique (**Figure 5.2**).

# TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les numéros de groupe IUPAC (1-18) et CAS (I-VIII). Les blocs s, p, d et f sont indiqués. Les symboles des éléments sont placés dans les cases correspondantes, accompagnés de leur numéro atomique et de leur masse atomique relative. Les éléments du bloc d sont regroupés en Lanthanides et Actinides.

**Figure 5.2 : Tableau périodique des éléments**

Les blocs, **s** et **p** sont désignés par les symboles (de IA à VIIA).

Le bloc **d** est désigné par les symboles (de IB à VIIB), plus le groupe de triade qui est désigné par le numéro romain VIII.

### 5.3. Identification d'un élément dans le tableau périodique

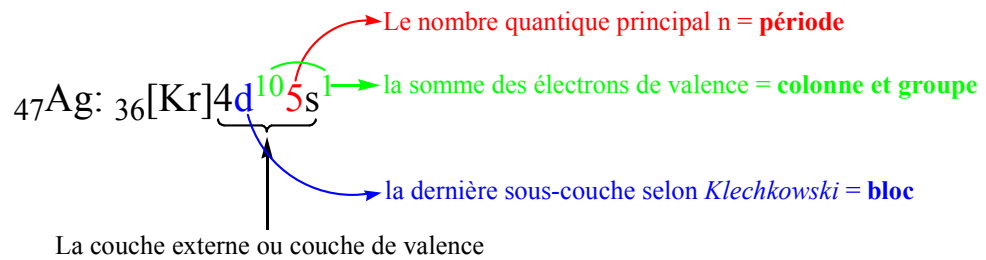
Pour déterminer la période, groupe, bloc et famille d'un élément il suffit d'établir la structure électronique de cet élément selon les règles de remplissage citées auparavant et suivant les étapes suivantes :

- **Période** : C'est le numéro quantique principal le plus élevé de la couche de valence.
- **Colonne** : C'est la somme des électrons de la couche externe, ici pour les éléments qui appartiennent au bloc p et lorsque n inférieur à 4, il faut ajouter les 10 électrons du bloc d.
- **Bloc** : C'est la dernière sous-couche, en général, insaturée (sauf les gaz rares) de la couche externe.
- **Groupe** :
  - Pour la couche externe qui renferme la sous-couche **s** ou les sous-couches **s** et **p** :  
Le numéro du groupe correspond au nombre d'électrons de la sous-couche s, ou le nombre des électrons de sous-couches s et p, ce numéro est noté en romain affecté par une lettre majuscule A (de IA à VIIA).
  - Pour la couche externe qui renferme les sous-couches, **s** et **d**, le numéro du groupe est indiqué dans le tableau suivant :

**Tableau 5.1:** Les numéros de groupe du bloc d

<b>Le N<sup>bre</sup> d'électrons de s et d</b>	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>Groupe</b>	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII (Triade)			IB	IIB

- **Exemple :** Cas d'Argent ( $_{47}\text{Ag}$ ).



Période : **5**  
 Colonne : **11**  
 Bloc : **d**  
 Groupe : **IB**

#### 5.4. Propriétés des éléments du tableau périodique

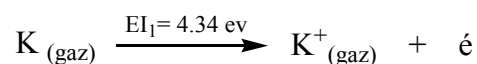
Comme nous l'avons mentionné précédemment que les éléments qui appartiennent à la même colonne du tableau périodique possèdent, en général, presque des propriétés chimiques analogues, mais ces propriétés peuvent être variées d'un élément à autre lorsqu'on passe dans la même période du tableau périodique. Pour cette raison, on peut définir, donc, un certain nombre de grandeurs caractérisant les différents éléments de la classification périodique.

##### 1. Grandeurs énergétiques

###### a. Energie d'ionisation, EI

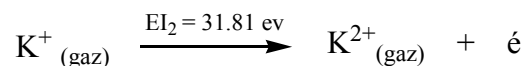
Pour former un cation, il est nécessaire de fournir suffisamment d'énergie pour extraire un électron de son composant, cette énergie fournie est appelée, Energie d'ionisation, EI. Autrement dit, c'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome, pris à l'état stable et gazeux.

- **Exemple :** l'énergie d'ionisation du potassium égale 4,34 ev.



EI est une grandeur positive puisqu'il s'agit d'énergie fournie à l'atome, et elle est donnée, généralement, en électron-volt (ev).

Si l'atome possède un deuxième électron supplémentaire, l'énergie nécessaire pour l'arracher est appelée, énergie de deuxième ionisation, EI<sub>2</sub>, etc., par exemple, l'énergie de deuxième ionisation pour le même atome du potassium est 31,81 ev.



On voit que l'énergie d'ionisation augmente avec le nombre d'électrons à arracher car la force d'attraction électron-noyau augmente, à cause du rapprochement progressif d'électron à arracher au noyau, et on distingue :

- **Pour les éléments d'une même période, L'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite du tableau périodique**, ceci s'explique par l'augmentation continue de la charge du noyau, ce qui implique l'attraction par le noyau augmente, et l'énergie d'ionisation augmente également.

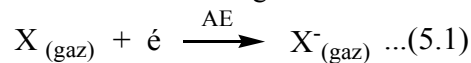
Notons que, les alcalins (première colonne :  $ns^1$ ) ont les plus faibles énergies de première ionisation, et les gaz rare (dernière colonne :  $ns^2np^6$ ) les plus grandes.

Les atomes qui possèdent une couche de valence renfermant d'une sous-couche  $s$  remplie ou d'une sous-couche  $p$  à moitié remplie, ces sous-couches confèrent à l'atome une stabilité particulière. Comme par exemple le béryllium **Be** et l'azote **N** : le Béryllium a une sous-couche de valence,  $2s$ , saturée et l'Azote a une sous-couche de valence,  $2p$ , à moitié remplie, ces éléments ont une stabilité particulière.

- **Pour les éléments d'un même groupe, L'énergie d'ionisation diminue de haut en bas**, En raison de la distance de plus en plus grande entre les électrons périphériques et le noyau.

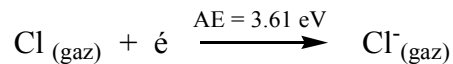
#### b. Affinité électronique, AE

L'affinité électronique, AE est l'énergie libérée ou absorbée par la fixation d'un électron par un atome gazeux, pour former l'anion à l'état gazeux.



D'après les conventions de la thermodynamique, cette réaction peut être endothermique, soit absorption de la chaleur ( $\Delta H > 0$ ), comme elle peut être exothermique, soit libère de la chaleur ( $\Delta H < 0$ ).

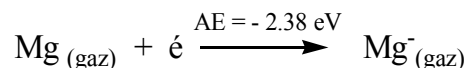
- **Exemple : Le Chlore (Cl).**



L'affinité électronique pour l'atome du Chlore est 3,61 ev, bien que l'énergie soit libérée lors de la formation de l'ion  $Cl^-$ , ce qui explique que la convention de signe n'est pas la convention thermodynamique, contrairement à l'énergie d'ionisation.

Donc, la valeur de l'énergie libérée par cette réaction est opposée à la valeur de l'affinité électronique.

Autre exemple pour une réaction endothermique ( $\Delta H > 0$ ) : le Magnésium (Mg).

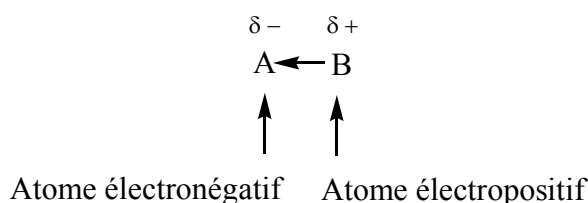


On voit que l'affinité électronique ( $AE = -2,38 \text{ ev}$ ) de Mg est négative malgré la réaction est endothermique.

Il faut noter que, de façon générale, les éléments de droite du tableau périodique, ont les plus grandes valeurs des affinités électroniques, notamment les éléments du groupe VIIA (les halogènes), ceci implique que l'affinité électronique varie presque dans le même sens que l'énergie d'ionisation dans le tableau périodique.

**c. Électronégativité, En ou  $\chi$**

L'électronégativité, En ou  $\chi$ , est un paramètre qui traduit l'affinité d'un atome pour les électrons, elle est défini comme suit : C'est l'aptitude d'un atome **A**, à attirer vers lui l'électron de l'atome adjacent **B**, dans une molécule diatomique (A-B), On dit que la liaison est polarisée vers A, cette polarisation est d'autant plus importante que la différence d'électronégativité entre A et B ( $\chi_A - \chi_B$ ) est grande.



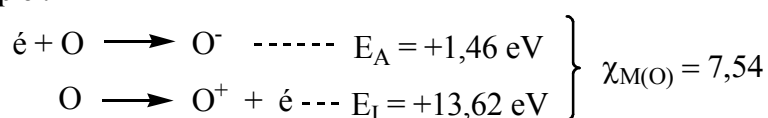
Il existe plusieurs échelles d'électronégativité :

- **L'électronégativité de Mulliken ( $\chi_M$ )** : où  $\chi_M$  est mesurée par la moyenne algébrique de l'énergie de première ionisation et l'affinité électronique :

$$\chi_M = \frac{E_I + E_A}{2}$$

Avec  $E_I$  et  $E_A$  en eV et  $\chi_M$  sans dimension.

- **Exemple :**



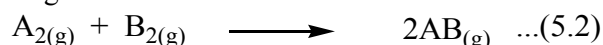
Afin de faire coïncider l'échelle de Mulliken et l'échelle de Pauling, il est nécessaire d'utiliser un facteur correctif ( $K_M$ ), où :

$$\chi_M = K_M \frac{E_I + E_A}{2} \text{ Avec } K_M = 0,317 \text{ eV}^{-1}$$

- **L'électronégativité de Pauling ( $\chi_P$ )**

Cette électronégativité est basée sur les énergies de dissociation des molécules.

Soit la réaction à l'état gazeux suivante :



Cette réaction est exothermique c'est-à-dire l'enthalpie standard est négative ( $\Delta H^\circ < 0$ ).

Par ailleurs, l'enthalpie standard de cette réaction s'écrit, thermodynamiquement, selon les énergies de dissociation de molécules  $A_2$ ,  $B_2$  et AB comme suit :

$$\Delta H^\circ = (D_{A_2} - D_{B_2}) - 2D_{AB} < 0$$

Dont,  $D_{A_2}$ ,  $D_{B_2}$  et  $D_{AB}$  sont, respectivement, les énergies de dissociation de molécules  $A_2$ ,  $B_2$  et AB.



$$\text{On a : } \Delta H^\circ = (D_{A_2} - D_{B_2}) - 2D_{AB} \Rightarrow -\frac{\Delta H^\circ}{2} = D_{AB} - \frac{(D_{A_2} - D_{B_2})}{2}$$

$$\text{On pose } -\frac{\Delta H^\circ}{2} = \Delta \Rightarrow \Delta = D_{AB} - \frac{(D_{A_2} - D_{B_2})}{2} = \lambda(\chi_A - \chi_B)^2$$

Où :  $\chi_A - \chi_B$  est l'électronégativité de Pauling,  $\lambda$ : une constante dont:

- $\lambda = 1$ , si les énergies sont exprimées en eV,
- $\lambda = 96,5$  si les énergies sont exprimées en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ .

○ Si les énergies sont exprimées en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , on a :

$$|\chi_A - \chi_B| = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \cdot \sqrt{\Delta} = 0,102\sqrt{\Delta}$$

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102\sqrt{\Delta} \dots (5.3)$$

○ Si les énergies sont exprimées en eV, on a :

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\Delta} \dots (5.4)$$

Cette méthode ne permet que le calcul de différences d'électronégativités, Pauling a choisi arbitrairement  $\chi_H = 3,2$ , à partir de cette valeur on peut calculer l'électronégativité des autres atomes reliés avec H.

### ➤ L'électronégativité d'Allred et Rochow

Elle est définie par la relation suivante :

$$\chi = \frac{Z'_{eff}}{100 r_{cov}^2} \dots (5.5)$$

$Z'_{eff}$ : Numéro atomique effectif pour l'électron supplémentaire

$r_{cov}$ : Rayon covalent (en nm).

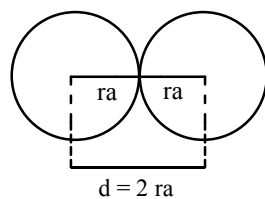
### • Evolution d'électronégativité

Selon l'échelle de Pauling, l'électronégativité augmente avec Z, dans une même période et diminue de haut en bas du tableau périodique, dans une même colonne.

## 2. Grandeurs géométriques

### • Rayon atomique, $r_a$

Le rayon atomique,  $r_a$  (ou rayon covalent) d'une molécule est la moitié de la distance  $d$  qui sépare les noyaux de deux atomes (supposant sphériques) liés par une liaison covalente simple, dans les conditions standard.



d: la distance internucléaire

A titre d'exemple, le rayon atomique de l'atome d'hydrogène est  $0,74 \text{ \AA}$ .

- **Evolution du rayon atomique**

Le rayon atomique décroît régulièrement quand on passe de gauche à droite, dans une même période du tableau périodique; en effet, l'augmentation de la charge du noyau entraîne une plus grande attraction des électrons et donc, une diminution du rayon. Par contre, dans un même groupe, ce rayon augmente régulièrement de haut en bas du tableau périodique, et ceci s'explique par l'augmentation de la taille de l'atome en raison de l'accumulation des couches.

Le tableau suivant récapitule l'évolution de quelques propriétés en fonction de Z.

**Tableau 5.2** : Tableau récapitulatif de quelques propriétés en fonction de Z

	Z	Énergie d'ionisation	Electronégativité	Rayon atomique
<i>Selon une période</i>	↗	↗	↗	↘
<i>Selon une colonne</i>	↗	↘	↘	↗

# Chapitre 6 : Liaison chimique

## 6.1. Introduction

Tous les éléments du tableau périodique (sauf les gaz rares) ont tendance à acquérir la configuration électronique stable des gaz rares, caractérisée par huit électrons sur la couche externe, cette propriété peut également être observée lors de la formation de molécules.

Les atomes se réunissent entre eux par des liaisons chimiques pour former ainsi des édifices moléculaires plus stables dont leurs énergies sont inférieure par rapport aux atomes isolés qui les constituent.

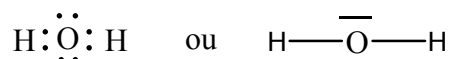
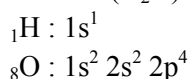
## 6.2. Les électrons de valence et model de Lewis

Les électrons responsables des propriétés chimiques des atomes sont ceux situés dans la dernière couche de la configuration électronique, ces électrons jouent un rôle important dans la formation des différentes liaisons chimiques. Ainsi, une liaison chimique entre deux atomes peut s'établir par la mise en commun de deux électrons, chaque atome fournit son électron pour former cette liaison appelée liaison covalente, il existe autre type de liaison où l'un des deux atomes donne les deux électrons appelée liaison dative.

Dans la représentation de Lewis, les électrons impairs de la couche de valence qui participent à l'édification de la liaison sont représentés par des points, et les autres électrons restent autour de l'atome sous forme de paires d'électrons, et ils sont représentés par des traits.

Il faut noter que la représentation de Lewis ne donne pas une idée sur la forme spatiale réelle des molécules.

- **Exemple** : Molécule d'eau (H<sub>2</sub>O).



## 6.3. Règle de l'octet

Certains atomes de la classification périodique, notamment, les éléments de la deuxième période sont stables avec 8 électrons sur leur couche externe, car ils acquièrent la structure stable du gaz rare qui le suit. Ces 8 électrons qui représentent **la règle de l'octet** sont composés par les électrons propres de l'atome considéré et les électrons mis en commun par les atomes auxquels cet atome est lié.

Cette règle de l'octet ne peut donner donc que quatre liaisons covalentes au maximum puisque la couche externe de ces atomes ne renferme que deux sous-couches s et p.

L'hydrogène fait exception à la règle de l'octet, il est stable avec deux électrons sur sa couche de valence, car elle contient une seule sous-couche s, qui ne peut porter plus de deux électrons, on dit que cet atome suit la règle **de duet**.

Il existe d'autres atomes qui ne suivent, ni règle de l'octet, ni règle de duet, citons par exemple la molécule de PCl<sub>5</sub>, l'atome du Phosphore est entouré de 10 électrons car la configuration électronique de sa couche de valence est 3s<sup>1</sup>3p<sup>3</sup>3d<sup>1</sup> au lieu de 3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup>, c'est-à-dire le nombre d'orbitales qui participe à la formation des liaisons augmente de 4 à 5 orbitales.

## 6.4. Charge formelle

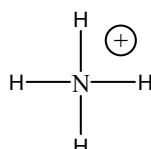
Pour déterminer la charge globale dans la structure de Lewis d'un édifice moléculaire donné, il faut d'abord déterminer les charges formelles portées par les atomes dans cet édifice, ces atomes peuvent perdre ou gagner des électrons lors de la formation de différentes liaisons entre eux.

Pour calculer la charge formelle (**cf**) d'un atome dans un édifice polyatomique considéré, il faut faire la différence entre le nombre d'électrons de valence (**nv**) de l'atome isolé et le nombre d'électrons de valence attribués à l'atome dans l'édifice (**nve**).

Donc, (**cf = nv - nve**). D'où, la charge globale de l'édifice égale à la somme des charges formelles portées par les atomes dans la structure de Lewis de l'édifice polyatomique considéré.

- **Exemple** : L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ .

La représentation de Lewis est :



La charge formelle de l'ion ammonium, cf (ammonium), est calculée comme suit :

La charge formelle de chaque atome d'hydrogène :  $\text{Cf}(\text{H}) = 1 - 1 = 0$

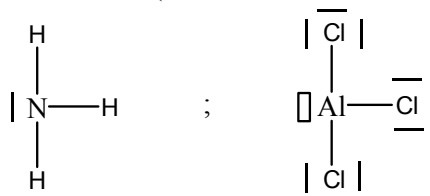
La charge formelle de l'atome d'azote :  $\text{Cf}(\text{N}) = 5 - 4 = +1$

Donc,  $\text{Cf}(\text{ammonium}) = +1 + 0 \times 4 = +1$ .

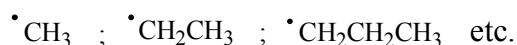
## 6.5. Acides et bases de Lewis - les radicaux

Toute molécule possède dans leur structure de Lewis au moins une déficience d'une paire d'électrons (ou une case vide) est appelée **acides de Lewis**, celle qui a une ou plusieurs paires d'électrons libres, est appelée **bases de Lewis**.

- **Exemple** : l'ammoniac  $\text{NH}_3$  est considéré comme une base de Lewis (renferme un doublet libre),  $\text{AlCl}_3$  est considéré comme acide de Lewis (renferme une lacune électronique).



Les radicaux sont des composés possédant un électron non apparié ou célibataire dans leurs structure de Lewis, comme par exemple les alkyles :



## 6.6. Différents types de liaison

### 6.6.1. Énergie de liaison

Par définition, l'énergie de liaison d'une molécule diatomique  $D_{\text{A-B}}$  correspond à l'énergie nécessaire qu'il faut fournir pour rompre les liaisons d'une mole de molécules gazeuses en atomes gazeux.

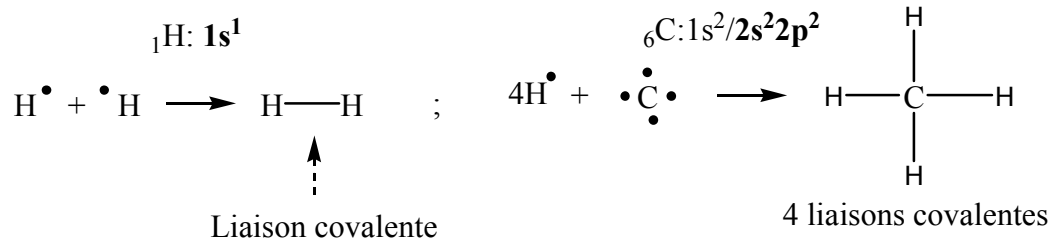
$D_{\text{A-B}}$  est toujours une grandeur positive, et elle s'exprime en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Les liaisons sont classées, selon leurs énergies, en liaisons fortes et liaisons faibles.

### 6.6.1.1. Les liaisons fortes

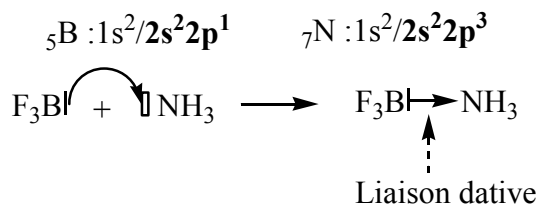
#### a. La liaison covalente

Elle s'établit entre les atomes neutres non ionisés qui ont des électronégativités semblables comme les molécules diatomiques homonucléaires,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ..., ou différentes telles que les molécules hétéronucléaires,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ , ..., chaque atome va fournir son électron situé dans la couche de valence, en formant ainsi une paire d'électron partagée symétriquement entre les deux noyaux. Cette liaison est symbolisée par un tiret dans la représentation de Lewis. Citons, par exemple la formule de Lewis de deux molécules :  $H_2$  et  $CH_4$ .



Autre type de liaison de même nature peut également former entre deux atomes où la paire d'électron provient d'un seul atome, en parlant ici, de la liaison **dative**.

L'atome qui possède sur sa couche externe un doublet libre occupe la lacune (case vide) du deuxième atome, en formant ainsi une liaison covalente ne diffère pas des autres, seulement, elle est symbolisée par une flèche, par exemple :



#### b. La liaison polaire et apolaire

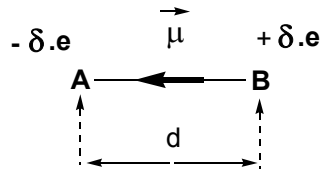
Dans le cas des molécules diatomiques homonucléaires, la paire d'électrons formée est donc attirée de la même force par chaque atome, et cela implique que les deux électrons se répartissent symétriquement autour de la liaison, dans ce cas là, la molécule est dite **apolaire**.

Dans le cas où la molécule est hétéronucléaires, les deux atomes qui forment la liaison ont des électronégativités assez différentes, l'atome le plus électronégatif attire vers lui la paire d'électron, il se forme donc à son côté un excédent de charges négatives, notée  $\delta^-e$ , en revanche, il y a un déficit électronique à côté de l'autre atome, notée  $\delta^+e$ , dans ce cas là, la molécule est dite **polaire**. Il faut rappeler que la valeur de  $\delta$  est comprise entre 0 et 1.

#### ➤ Moment dipolaire

Les deux charges partielles opposées que possèdent la liaison polaire vont engendrer autour de la liaison un moment dipolaire  $\mu$ . Représenté par un vecteur dirigé selon l'axe internucléaire, orienté de la charge positive vers la charge négative.

Supposons, maintenant, que la molécule hétéronucléaire est de forme (A-B), où A est l'atome qui porte la charge négative et B est l'atome qui porte la charge positive.



$$\mu_{A-B} = |q_A| \cdot d_{A-B} = \delta \cdot e \cdot d_{A-B} \dots (6.1)$$

$d_{A-B}$ : la distance internucléaire en mètre (m).

$q$ : la charge partielle en coulomb (C).

$\delta$ : le pourcentage ionique partiel de la liaison.

L'unité de  $\mu$  en SI, est coulomb . mètre (C.m).

L'unité appropriée pour les liaisons chimiques est le **debye** (D), où :  $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ .

- Prenons l'exemple de l'acide fluorhydrique HF :  $\mu_{H-F} = 1,82 \text{ D}$  et  $d = 0,92 \text{ \AA}$ .

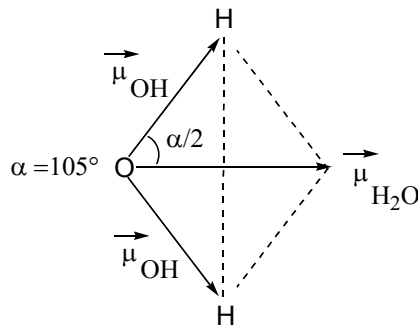
On cherche  $\delta$  :

$$\delta = \frac{\mu_{H-F}}{d \cdot e} = \frac{1,82 \times 3,33 \cdot 10^{-30}}{0,92 \cdot 10^{-10} \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,41.$$

- Pour un édifice moléculaire, le moment dipolaire est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons.

- Prenons l'exemple de la molécule d'eau : cette molécule possède un moment dipolaire égal à 1,85 D. prouve qu'elle n'est pas linéaire.

La distance de la liaison O-H est  $d_{O-H} = 0,95 \text{ \AA}$  et l'angle (HOH) =  $105^\circ$ .



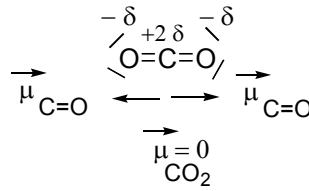
$$\mu_{H_2O} = 2\mu_{OH} \cos \frac{\alpha}{2} \Rightarrow \mu_{OH} = \frac{\mu_{H_2O}}{2 \cos \frac{\alpha}{2}} = \frac{1,85 \times 3,33 \cdot 10^{-30}}{2 \cos \frac{105}{2}} = 2qd_{O-H}$$

$$q = \frac{\mu_{OH}}{2d} = \frac{\mu_{OH}}{2 \times 0,95 \cdot 10^{-10}}$$

- Pour les molécules diatomiques homonucléaires ou de molécules polyatomiques symétriques, le moment dipolaire est nul à cause de la symétrie de ces molécules.

- Prenons l'exemple du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  : le moment dipolaire de cette molécule est nul, malgré l'existence du moment dipolaire de la liaison C=O.

$\mu_{CO} \neq 0$  et  $\mu_{CO_2} = \mu_{CO} + \mu_{CO} = 0$  car l'angle ( $\widehat{OCO}$ ) =  $180^\circ$ .



➤ **Le caractère ionique d'une liaison, CI**

C'est le rapport entre le moment dipolaire ionique  $\mu_{\text{ion}}$  ( $\delta = 1$ ) au moment dipolaire expérimental  $\mu_{\text{exp}}$ .

$$CI = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{ion}}} = \frac{\delta \cdot e \cdot d}{e \cdot d} = \delta; \text{ avec } 0 \leq \delta \leq 1 \dots (6.2)$$

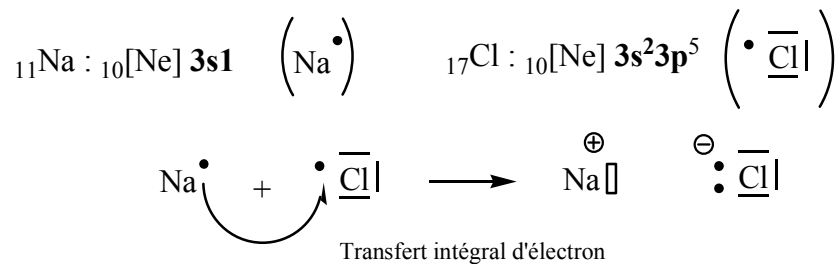
- Si  $\delta = 1$ , la liaison est purement ionique, la paire d'électron est totalement transférée vers l'atome le plus électronégatif, cette valeur de  $\delta$  n'est jamais réalisée à 100 %.
- Si  $\delta = 0$ , la liaison est purement covalente symétrique et non polarisée.
- La valeur de  $\delta$  va donner une idée préliminaire, si la liaison a un caractère ionique ou covalente.

**c. La liaison ionique**

Dans le cas des molécules hétéronucléaires, il est évident que l'un de deux atomes est plus électronégatif que l'autre, à cause de cette différence en électronégativité, la paire d'électron existée entre ces deux atomes est attirée par l'atome le plus électronégatif.

Lorsque cette différence d'électronégativité est très élevée, l'électron de l'atome moins électronégatif va transférer intégralement à l'atome le plus électronégatif, Il se forme deux ions, l'un positif (cation) et l'autre négatif (anion), cette liaison est stabilisée par la force électrostatique classique.

- **Exemple** : Chlorure de sodium NaCl.



**d. La liaison métallique**

Ce genre de liaisons se rencontre beaucoup plus chez les métaux et les métaux de transition, ces éléments possèdent des électronégativités faibles ne leurs permettent pas d'établir, par exemple, la liaison ionique.

Ainsi, la couche externe de ces éléments ne renferme pas trop d'électrons ce qui complique la mise en commun de ces électrons pour acquérir la structure électronique du gaz rare qui suit, comme il arrive, par exemple, dans la liaison covalente.

Donc, la structure stable de ces métaux est expliquée par la mise en commun de leurs électrons périphériques sur un très grand nombre d'atomes.

Autre définition, la liaison métallique est décrite comme un ensemble d'ions positifs lourds immobiles baignant dans un nuage électronique de façon totalement désordonnée, donc ce

sont des électrons délocalisés sur l'ensemble de la structure métallique (modèle de la mer d'électron).

Ce modèle explique bien la grande conductibilité électrique et thermique des métaux.

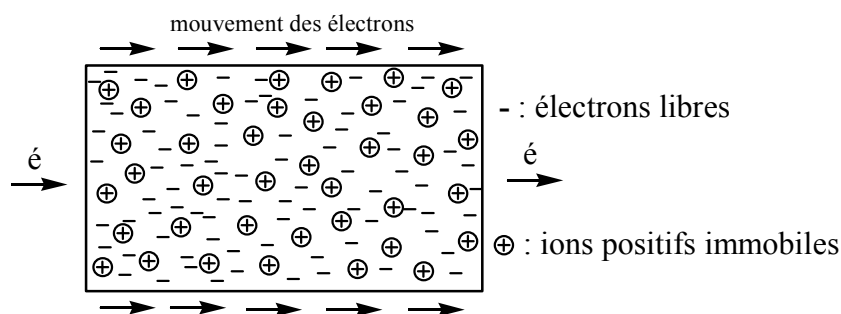


Figure 6.1: Model de la mer d'électrons

### 6.6.1.2. Les liaisons faibles

Ce sont des liaisons qui ont des énergies inférieures à  $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , elles s'établissent entre des molécules de même type ou différentes (liaison intermoléculaires) ou à l'intérieur de la molécule elle-même (liaisons intramoléculaires) ou parfois entre des atomes qui ne peuvent pas former des liaisons fortes, on distingue, ainsi plusieurs types :

#### a. Les forces de London

Ce sont des forces électrostatiques qui peuvent être observées entre les atomes ou les molécules polaires ou apolaires, donc, ce sont des interactions qu'elles existent toujours. Dans le cas général, une molécule apolaire et neutre c'est-à-dire qui ne possède pas un moment dipolaire, dans ce cas là, et dans un instant donnée, suite à la fluctuation de la densité électronique, il apparaît une dissymétrie dans le nuage électronique qui crée sur cette molécule un moment dipolaire instantané, ce dernier va créer un champ électrique dans son voisinage suffit pour polariser la molécule voisine et crée sur celle-ci un moment induit instantané et ainsi de suite. La force d'attraction exercée entre ces dipôles instantanés est appelée force de London ou force de dispersion, cette force est suffisante pour assurer la cohésion entre ces molécules.

#### b. Les forces de Keeson

Elles s'exercent entre les molécules qui ont des moments dipolaires permanents, cela veut dire qu'elles possèdent des charges partielles positives et négatives permanentes à cause de la différence élevées d'électronégativités entre les atomes constituant ces molécules, les attractions entre ces charges partielles sont suffisantes pour lier ces molécules polaires entre elles. Ce type d'attractions sont appelées les forces de Keeson.

#### c. Liaisons de Van der Waals

En général, la condensation en liquide ou en solide chez les molécules est assurée par l'existence des forces électrostatiques faibles résultent par des attractions intermoléculaires telles que les liaisons de van der waals ou les liaisons d'hydrogène.

Ces liaisons concernent les molécules possédant, soit des moments dipolaires permanents, soit des moments dipolaires induits, où, on observe des interactions de type dipôle-dipôle entre ces molécules.



C'est pour cela, on constate que ces forces augmentent avec la masse molaire d'une part et le moment dipolaire d'autre part.

Prenons l'exemple des alcanes : ces molécules sont, généralement, apolaires, dans ce cas là, on constate que les constantes physiques sont basses.

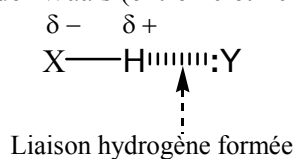
Ces forces renferment les deux types précédents.

#### d. Liaisons hydrogène

Les constantes physico-chimiques des molécules se diffèrent d'un élément à un autre, par exemple les hydrures de deux éléments différents ne possédant pas les mêmes températures de fusion. La liaison d'hydrogène vient d'expliquer ces anomalies.

D'une manière générale, lorsqu'une molécule renferme dans sa structure une liaison entre un atome d'hydrogène et un autre atome très électronégatif (X), l'électronégativité élevée de ce dernier atome (X) polarise fortement cette liaison de telle sorte qu'une charge positive  $\delta^+$  apparaît sur l'atome d'hydrogène (un dipôle X-H). Le même atome électronégatif d'une molécule voisine (comme dans le cas de l'eau) ou un autre atome électronégatif (s'il existe, :Y) d'une molécule voisine (ou de la molécule elle-même) possédant au moins un doublet non liant, ce dernier va exercer une attraction sur cette charge positive pour former cette liaison hydrogène. On dit aussi que les deux atomes électronégatifs (X et Y) sont reliés par un pont hydrogène.

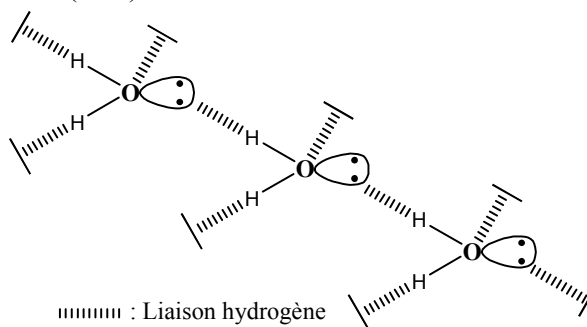
Cette liaison est, aussi de nature électrostatique de type dipôle-dipôle, mais plus forte par rapport aux autres liaisons de Van der Waals (entre 10 et 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



Les atomes très électronégatifs qui peuvent former des liaisons hydrogène sont : X = F, O, N et Cl.

Ce sont les mêmes atomes électronégatifs (Y = F, O, N et Cl) qui peuvent porter au moins un doublet non liant de la même molécule ou de la molécule voisine.

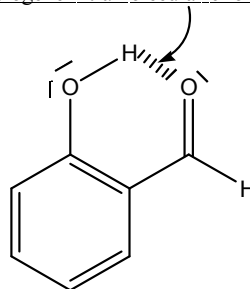
- **Exemple** : la molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ).



Ces liaisons d'hydrogène sont appelées liaisons hydrogènes **intermoléculaires**, c'est-à-dire la liaison s'établit entre deux molécules voisines, il existe un autre type des liaisons hydrogènes où la liaison s'établit dans la molécule elle-même, appelées liaisons hydrogènes **intramoléculaires**.

Prenons l'exemple de la molécule d'ortho-hydroxybenzaldehyde.

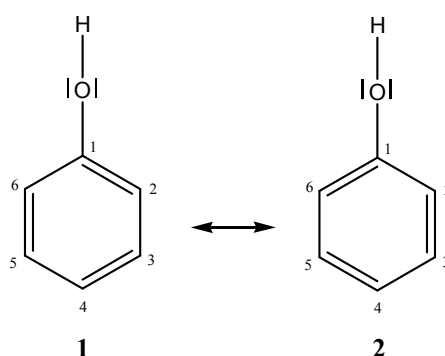
Liaison hydrogène intramoléculaire formée



la molécule d'ortho-hydroxybenzaldehyde

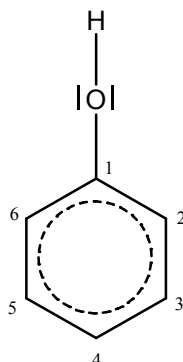
### 6.7. Mésonérie

Si une molécule contient une ou plusieurs liaisons multiples (double ou triple) ou possède des doublets libres, sa structure de Lewis peut s'écrire sous plusieurs formes qui ne diffèrent que par la répartition de ces liaisons. Ainsi, dans la structure du phénol, on peut fixer les doubles liaisons entre C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> ou dans les positions C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>, on obtient donc deux formes de Lewis et la règle de l'octet est toujours vérifiée.



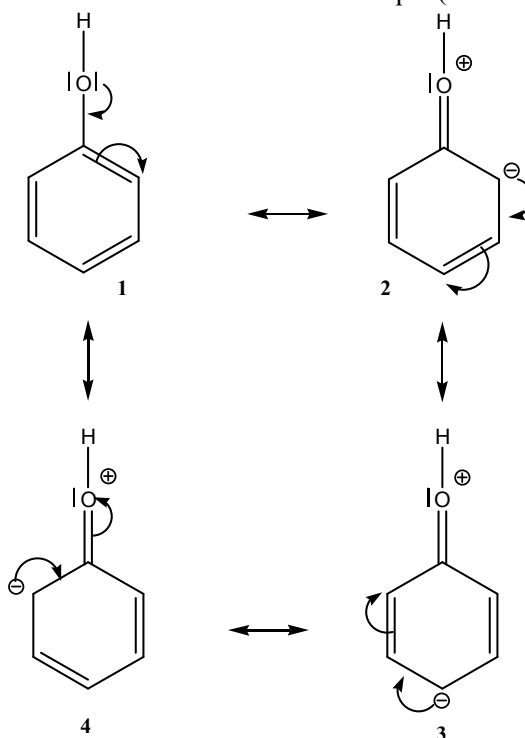
A partir de ces deux structures, on peut constater qu'il y a résonance entre les deux formes de Lewis.

Cette liberté dans le déplacement de doubles liaisons est due à la délocalisation de ces doubles liaisons, c'est-à-dire les doubles liaisons sont toujours en mouvement et on peut les représenter par des pointillés qui montrent cette délocalisation.



Toujours dans la même molécule, l'un de deux doublets libres existant sur l'atome d'oxygène, lui aussi peut participer dans le mouvement de doubles liaisons et on obtient ainsi, plusieurs structures **limites** ou formes **mésomères** de telle sorte que la neutralité électrique soit respectée.

Les mouvements de doublets sont représentés à l'aide d'une flèche courbe, et entre une forme mésomère et autre on met une flèche de délocalisation électronique (flèche double tête).



Formes mésomères du phénol

## 6.8. Géométrie des molécules

Le schéma de Lewis ne permet pas de déterminer la structure moléculaire tridimensionnelle, à cet effet, il est nécessaire de chercher d'autres méthodes qui permettent de déterminer cette géométrie structurale.

Deux théories sont adoptées, aujourd'hui, pour prédire la géométrie des édifices moléculaires neutres ou ioniques :

La théorie de la répulsion des paires d'électrons de valence (VSEPR) et hybridation des orbitales moléculaires.

On commence d'abord par la première théorie (théorie de *Gillespie* ou VSEPR) et dans la fin de ce chapitre en expliquant, en détail, la deuxième théorie (hybridation des orbitales moléculaires).

### ➤ La théorie de la répulsion des paires d'électrons de valence

Appelée aussi théorie de **Gillespie** ou théorie de **VSEPR** : VSEPR, sigle anglais veut dire, Valence Shell Electron Pair Repulsion.

Énoncé de la théorie : Pour déterminer la géométrie d'une molécule donnée, il est nécessaire de placer autour de l'atome central de cette molécule les doublets liants et non liants loin que possible les uns des autres, où la répulsion entre ces paires d'électrons soit minimale.

Supposons maintenant que l'atome central est noté **A**, les atomes directement liés à l'atome central, c'est-à-dire les doublets liants autour de l'atome A, sont notés **X<sub>n</sub>** (**n** étant leur nombre), et les paires non liantes (s'il y en a) porté par l'atome central, notés **E<sub>p</sub>** (**p** étant leur nombre).

Finalement, l'édifice moléculaire est noté : **AX<sub>n</sub>E<sub>p</sub>**.

Selon le nombre total de liaisons de valence et le nombre de paires non liantes (**n+p**), on peut facilement prévoir la géométrie de la molécule considérée.

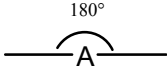
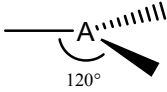
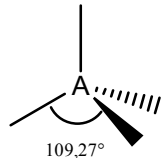
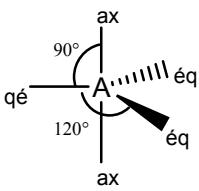
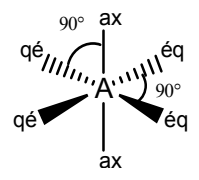
Il faut noter qu'une liaison multiple (double ou triple) est considérée comme une liaison simple (seul doublet).

Des facteurs peuvent être ensuite influés sur cette géométrie telles que :

- Un doublet non liant occupe un volume important et exerce une répulsion plus grande qu'un doublet liant.
- Une liaison multiple est plus gênant qu'un doublet liant.
- Un atome fortement électronégatif tels que (F, Cl, O...) exerce une répulsion vis-à-vis aux autres atomes voisins du fait de leurs électrons de valence (les doublets libres qu'il contient).

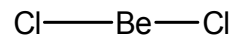
Ainsi, le tableau qui se suit englobe les différentes formes géométriques rencontrées.

**Tableau 6.1** : formes géométriques des molécules

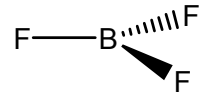
$n + p$	$AX_nE_p$	Géométrie	Structure (angle)
2	$AX_2$		Linéaire (180°)
3	$AX_3$ ou $AX_2E$		Triangulaire (120°)
4	$AX_4$ ou $AX_nE_p$		Tétraédrique (109,27°)
5	$AX_5$ ou $AX_nE_p$		Bipyramide à base triangle (éq-éq : 120°, ax-éq : 90°)
6	$AX_6$ ou $AX_nE_p$		Structure bipyramide à base carrée ou octaédrique (90°)

- **Exemples :**

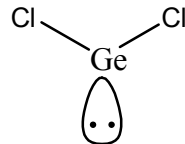
- Structure linéaire  $AX_2$ : Comme  $BeCl_2$ .



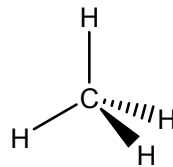
- Structure triangulaire  $AX_3$ : Comme  $BF_3$ .



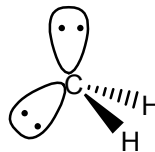
- Structure triangulaire  $AX_2E$ : Comme  $GeCl_2$ .



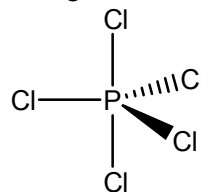
- Structure tétraédrique  $AX_4$ : Comme  $CH_4$ .



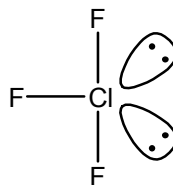
- Structure tétraédrique  $AX_2E_2$ : Comme  $H_2O$ .



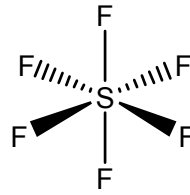
- Structure Bipyramide à base triangle  $AX_5$ : Comme  $PCl_5$ .



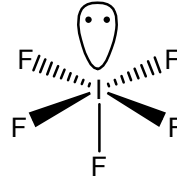
- Structure Bipyramide à base triangle  $AX_3E_2$ : Comme  $ClF_3$ .



- Structure octaédrique  $AX_6$ : Comme  $SF_6$ .



- Structure octaédrique AX<sub>5</sub>E : Comme IF<sub>5</sub>.



### 6.9. Les orbitales moléculaires

La répartition des électrons dans les différents niveaux énergétiques au sein d'un édifice moléculaire sont décrites par des orbitales moléculaires.

Dans le cas d'un atome, la répartition des électrons est définie par l'ensemble de sous-couches établies par les règles de remplissage connues.

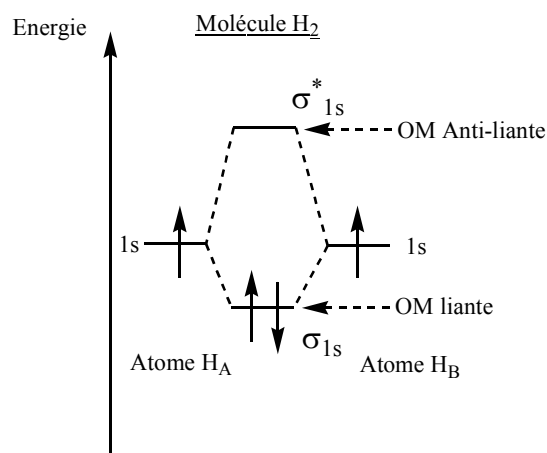
Pour une molécule à plusieurs électrons, la procédure devient de plus en plus compliquée, et la résolution de l'équation de Schrödinger n'est plus possible, une autre approche a été introduite appelée LCAO : *Linear Combination of Atomic Orbital*, pour permettre de décrire les différentes orbitales moléculaires renfermées par cette molécule.

Ainsi, une orbitale moléculaire est définie par des combinaisons linéaires entre les orbitales des atomes qui constitue la molécule.

Prenons le cas le plus simple, la molécule d'hydrogène H<sub>2</sub>, la fonction d'onde de l'orbitale atomique de cette molécule résulte de la combinaison linéaire de la fonction d'onde d'une orbitale atomique du premier atome d'hydrogène avec la fonction d'onde de l'orbitale atomique de l'autre atome.

La somme de fonctions d'ondes de deux orbitales atomiques 1s<sup>1</sup> de chacun atome d'hydrogène mène à l'obtention de deux orbitales moléculaires possibles, l'une liante, notée σ<sub>1s</sub> et l'autre anti-liante, notée σ\*<sub>1s</sub>.

Le diagramme énergétique de ces deux orbitales moléculaires est élucidé dans la figure suivante.



**Figure 6.2** : Diagramme énergétique de la molécule H<sub>2</sub>.

Ainsi, l'énergie de l'orbitale liante  $\sigma_{1s}$  résulte par cette combinaison doit être inférieure à celle de l'orbitale atomique  $1s^1$  et le tous ( $\sigma_{1s}$  et  $1s^1$ ) doivent être inférieure à l'orbitale anti-liante  $\sigma^*_{1s}$ . Les deux électrons doivent être respectés le principe de Pauli et la règle de Hund et se répartissent donc dans l'orbitale qui a l'énergie la plus basse possible qui est  $\sigma_{1s}$ , comme elle est montrée dans la figure précédente. La configuration de  $H_2$  est donc :  $(\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2$ .

### 6.9.1. Les différents types d'orbitales moléculaires

#### a. Orbitale moléculaire de type $\sigma$

C'est une liaison très stable, elle résulte par un recouvrement **axial-axial** de deux orbitales atomiques du même type soit (**ns-ns**) ou (**np-np**), ou aussi entre deux orbitales atomiques, l'une de type **ns** et l'autre **np**, c'est-à-dire (**np-ns**) à condition qu'elles possèdent la même signe.

L'orbitale moléculaire  $\sigma$  a un axe de symétrie ce qui permet aux deux atomes liés entre eux de tourner l'un par rapport à l'autre, donc une rotation libre autour de cet axe.

La figure suivante montre les modes de recouvrements entre les différentes orbitales atomiques pour former l'orbitale moléculaire  $\sigma$ .

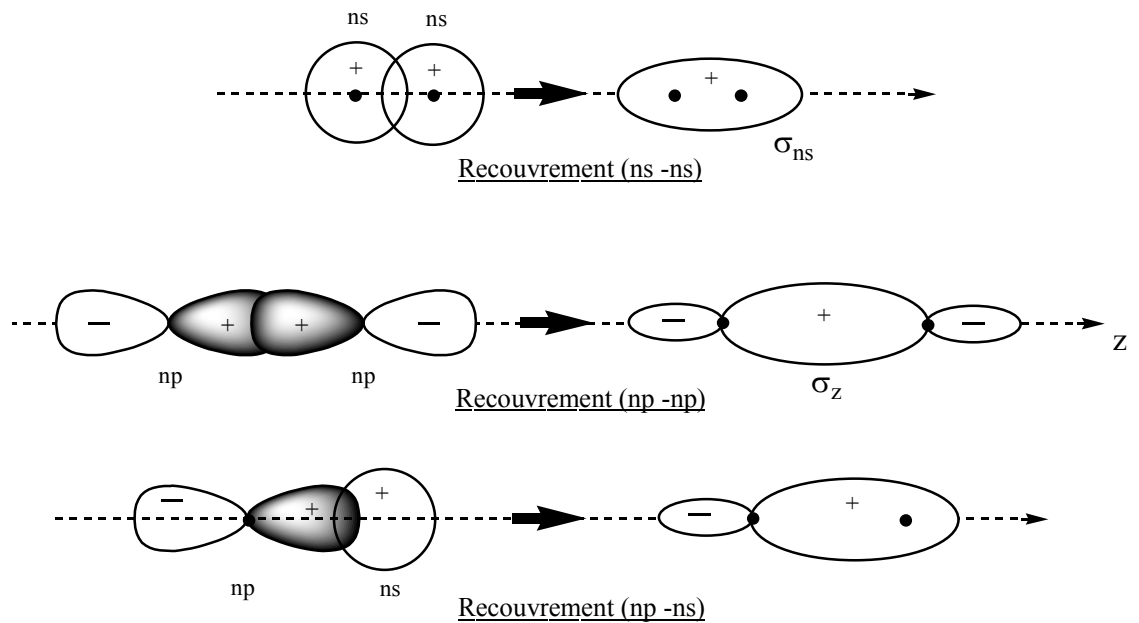


Figure 6.3 : Les modes de formation de la liaison  $\sigma$ .

L'orbitale moléculaire de type  $\sigma$  qui se forme avec deux orbitales type (ns-ns) sont notée,  $\sigma_{ns}$ . Celle obtenue entre les deux orbitales type (np-np) sont notées,  $\sigma_z$ .

Il faut noter que l'orbitale moléculaire anti-liante  $\sigma^*_z$  est formée par un recouvrement axial-axial mais de signe différente, comme elle est élucidée dans la figure suivante :

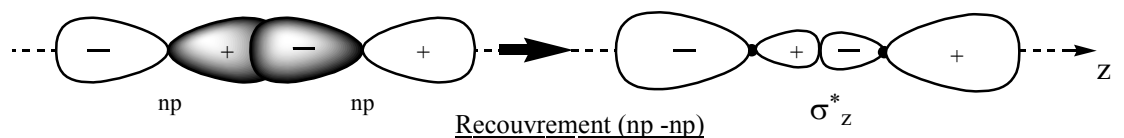


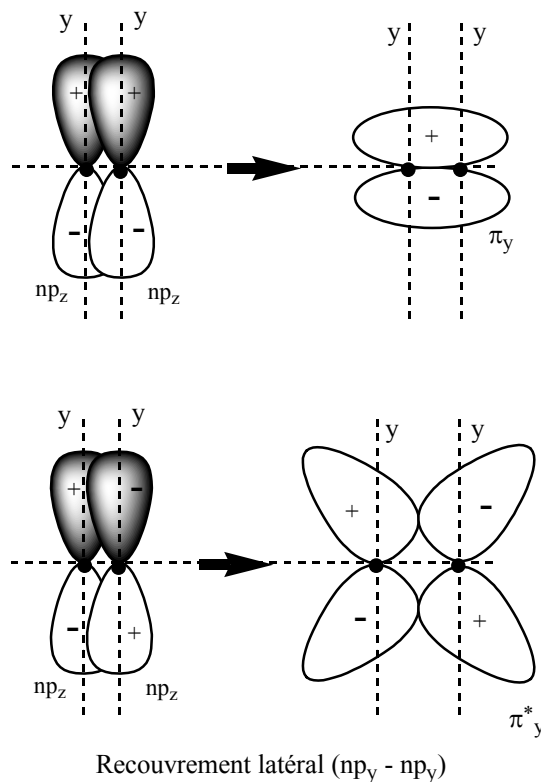
Figure 6.4: Formation de l'orbitale moléculaire anti-liante  $\sigma^*_z$

### b. Orbitale moléculaire de type $\pi$

L'orbitale moléculaire  $\pi$  résulte par un recouvrement latéral entre deux orbitales atomiques du même type ( $np_y$ - $np_y$ ) ou ( $np_z$ - $np_z$ ). Ainsi, une orbitale moléculaire  $\pi$  ne peut se former sauf qu'une orbitale de type  $\sigma_z$  est formée la première. Cela veut dire qu'on peut former au maximum deux orbitales moléculaires de type  $\pi$ , la première avec deux orbitales atomiques de type  $np_x$ , et la seconde avec deux orbitales atomiques de type  $np_y$ . Ces orbitales moléculaires sont notées successivement  $\pi_x$  et  $\pi_y$ .

Cette liaison multiple (ensemble de deux orbitales moléculaires  $\sigma$  et  $\pi$  ou trois orbitales moléculaires  $\sigma$  et 2  $\pi$ ) rend la molécule plus rigide et ne permet pas à cette molécule de tourner librement au niveau de cette multiple liaison car les liaisons  $\pi$  formées en parallèle avec la liaison  $\sigma$  ont un rôle important dans cette fixation.

En outre, cette orbitale moléculaire  $\pi$  possède un plan de symétrie, et par conséquent la densité électronique est symétriquement distribuée par rapport à ce plan, comme il est montré dans la figure suivante.



**Figure 6.5:** Formation des orbitales moléculaires  $\pi_y$  et  $\pi_y^*$

### 6.9.2. Structure des molécules diatomiques homonucléaires (Cas du $N_2$ , $O_2$ et $F_2$ )

Les orbitales atomiques intervenant dans la formation des orbitales moléculaires sont celles qui décrivent les électrons de la couche externe car les électrons de la couche interne sont fortement attirés par le noyau et ne participent pas dans les interactions interatomiques.

Les molécules diatomiques telles que  $N_2$ ,  $O_2$  et  $F_2$  possèdent dans leurs couches externes les sous-couches 2s et 2p ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ).

Comme dans le cas de la molécule d'hydrogène  $H_2$ , le recouvrement axial-axial de deux orbitales atomiques de type 2s de chaque atome donne lieu à deux orbitales moléculaires, l'une liante  $\sigma_{2s}$  et l'autre anti-liante  $\sigma_{2s}^*$ .



Les trois orbitales atomiques de la sous-couche 2p du premier atome doivent se combiner avec leurs analogues de l'autre atome pour donner une orbitales moléculaire  $\sigma$  et deux orbitales moléculaires  $\pi$ , selon le processus suivant :

Les deux orbitales atomiques  $2p_z$  de chaque atome peuvent se combiner pour donner naissance à deux orbitales moléculaires l'une liante  $\sigma_z$  et l'autre anti-liante  $\sigma_z^*$ .

Les axes de deux orbitales atomiques restantes  $2p_x$  et  $2p_y$  se trouvent parallèlement, chacun d'entre eux du premier atome doit se recouvrir **latéralement** avec son analogue de l'autre atome afin de donner, respectivement, deux orbitales moléculaires liantes  $\pi_x$  et  $\pi_y$  possédantes le même niveaux d'énergie et deux orbitales anti-liantes  $\pi_x^*$  et  $\pi_y^*$  ont aussi le même niveau d'énergie.

Les électrons se répartissent toujours, dans ces orbitales moléculaires en respectant le principe de Pauli et la règle de Hund.

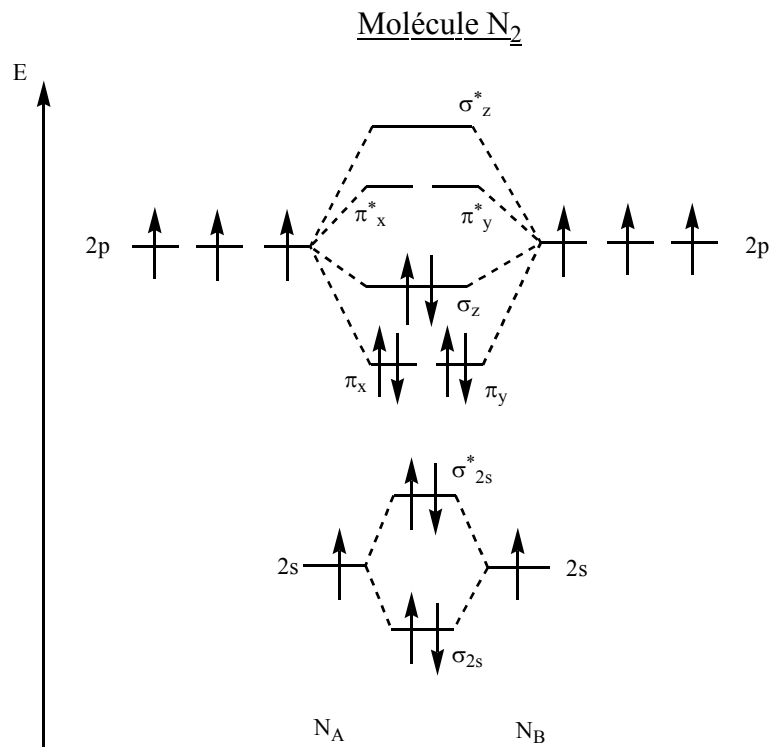
Les configurations électroniques de ces molécules suivent, en général, l'ordre énergétique suivant :

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < (\pi_x, \pi_y) < \sigma_z < (\pi_x^*, \pi_y^*) < \sigma_z^*$$

Néanmoins, dans certains atomes comme  $O_2$  et  $F_2$ , on observe une inversion des niveaux  $\sigma_z$  et  $(\pi_x, \pi_y)$  et on obtient la configuration électronique suivante :

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_z < (\pi_x, \pi_y) < (\pi_x^*, \pi_y^*) < \sigma_z^*$$

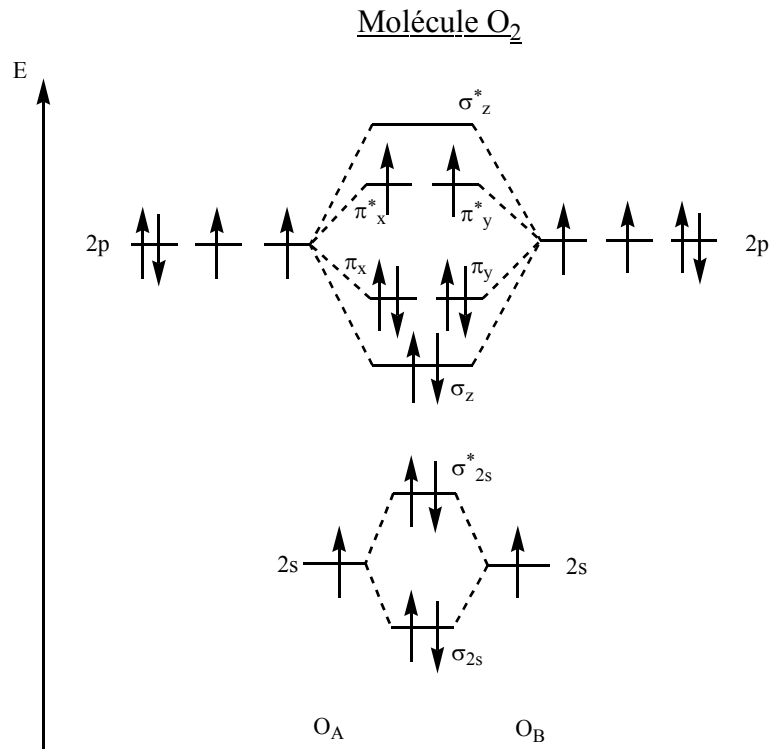
Les diagrammes énergétiques des molécules  $N_2$ ,  $O_2$  et  $F_2$  sont montrés dans les figures suivantes :



**Figure 6.6:** Diagramme énergétique de la molécule  $N_2$

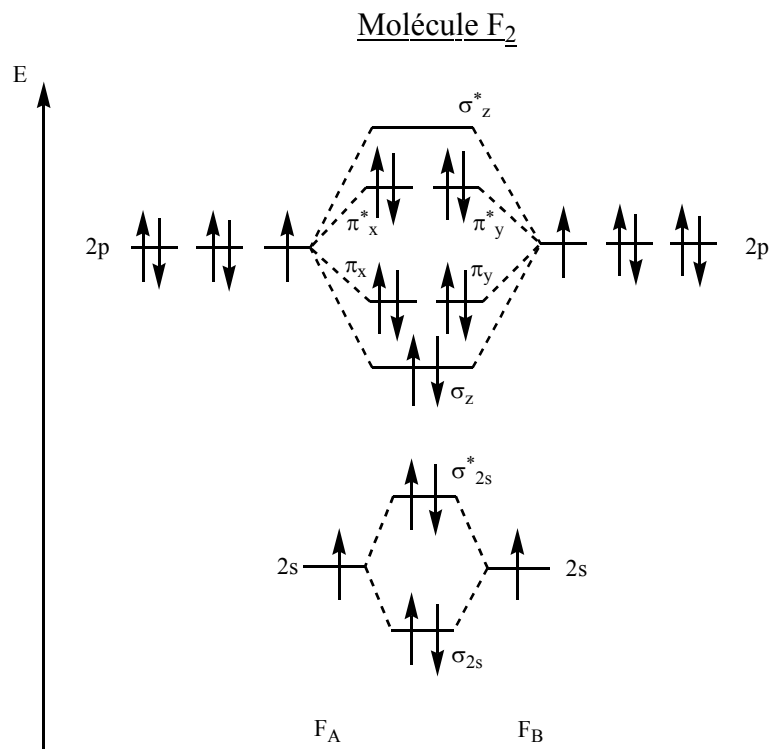
La configuration électronique, à l'état fondamental, pour la molécule de  $N_2$  est donc :

$$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_x)^2, (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2$$



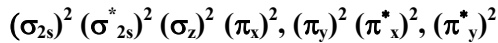
**Figure 6.7:** Diagramme énergétique de la molécule O<sub>2</sub>

La configuration électronique, à l'état fondamental, pour la molécule d'O<sub>2</sub> est donc :  
 $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2, (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^1, (\pi_y^*)^1$



**Figure 6.8:** Diagramme énergétique de la molécule F<sub>2</sub>

La configuration électronique, à l'état fondamental, pour la molécule de  $F_2$  est donc :



➤ **Indice de liaison  $I_L$**

L'indice de liaison ou l'ordre de liaison pour une molécule donnée, est défini comme  $\frac{1}{2}$  de la différence entre le nombre d'électrons liants et le nombre d'électrons anti-liants.

$$I_L = \frac{\text{Nombre d'électrons liantes} - \text{Nombre d'électrons anti-liantes}}{2} \dots (6.3)$$

Cet indice donne des informations intéressantes sur le nombre des liaisons formées lors de recouvrement des orbitales atomiques.

Si, par exemple, l'indice de liaison est nul cela indique qu'elle n'y a pas de liaisons entre les deux atomes donc, la molécule n'existe pas.

Si l'indice de liaison est différent à zéro, cela implique que les liaisons existent entre les deux atomes considérés, et donc la molécule peut se former, et plus l'indice de liaison est élevé, plus la liaison est rigide.

On peut calculer maintenant les indices de liaisons pour les molécules  $N_2$ ,  $O_2$  et  $F_2$

- $I_L(N_2) = \frac{8-2}{2} = 3$  (*triple liaisons,  $\sigma$  et  $2\pi$* ).
- $I_L(O_2) = \frac{8-4}{2} = 2$  (*double liaisons,  $\sigma$  et  $\pi$* ).
- $I_L(F_2) = \frac{8-6}{2} = 1$  (*une liaison simple de type  $\sigma$* ).

On constate que l'indice de liaisons de ces molécules est conforme avec la représentation de Lewis pour chacun des molécules précédentes.

Prenons l'exemple de la molécule  $N_2$ , l'ordre de liaison égal à 3 cela veut dire qu'elles en existent trois liaisons entre les deux atomes de l'azote, une liaison de type  $\sigma$  et deux autres de type  $\pi$ , ce qui est parfaitement conforme avec le schéma de Lewis.

➤ **Le paramagnétisme**

La molécule qui contient dans sa structure électronique moléculaire au minimum un électron célibataire est dite molécule paramagnétique et vice versa, une molécule est dite diamagnétique lorsqu'elle ne contient pas dans sa structure électronique des électrons célibataires.

L'oxygène, par exemple, possède deux électrons célibataires dans sa structure électronique, donc c'est un matériau paramagnétique or  $N_2$  et  $F_2$  ne le sont pas, ce sont des matériaux diamagnétiques.

Il faut noter que la structure de Lewis ne donne pas une idée sur le paramagnétisme car cette représentation ne peut pas révéler les électrons célibataires situés sur les orbitales anti-liantes et par conséquent, on ne peut pas connaître si la molécule possède des propriétés paramagnétiques ou non.

La structure de Lewis, par exemple, pour la molécule d'oxygène  $O_2$ , ne montre pas des électrons célibataires sur sa couche externe (que des paires d'électrons) or cette molécule comme nous l'avons déjà mentionnée auparavant possède des propriétés paramagnétiques.

### 6.9.3. Structure des molécules diatomiques hétéronucléaires

Pour ce genre des molécules, il faut prendre en considération les éléments suivants :

- L'électronégativité de chaque atome n'est pas la même.
- La charge  $z$  de deux noyaux est différente.
- Les niveaux d'énergies de sous-couches de chaque atome ne sont pas identiques.

Tous ses éléments orientent vers un diagramme énergétique des orbitales moléculaires non symétrique.

La molécule de l'acide fluorhydrique HF est un exemple typique de ce genre des molécules. Pour que les orbitales moléculaires se forment entre les orbitales atomiques de deux atomes F et H, il faut que les énergies des sous-couches doivent être assez voisins, effectivement, des données expérimentales montrent que les niveaux d'énergies des sous-couches de l'atome du fluor F ( $2s^2 2p^5$ ) sont inférieure à celles d'hydrogène ( $1s^2$ ), et ainsi l'orbitale atomique  $1s$  de l'atome d'hydrogène se trouve très proche de l'orbitale atomique  $2p$  de fluor F.

L'une des orbitales atomiques  $2p$  du fluor (supposons  $p_z$ ) doit se combiner axialement avec l'orbitale unique de l'hydrogène  $1s$ , afin de donner deux orbitales moléculaires (liante et anti-liante) et tous les autres orbitales atomiques du fluor qui n'est contribuées pas à la formation de cette liaison restent comme des doublets libres non-liants autour de l'atome du fluor comme ils sont schématisés dans la formule de Lewis.

Le diagramme énergétique de la molécule diatomique HF est donné dans la figure suivante :

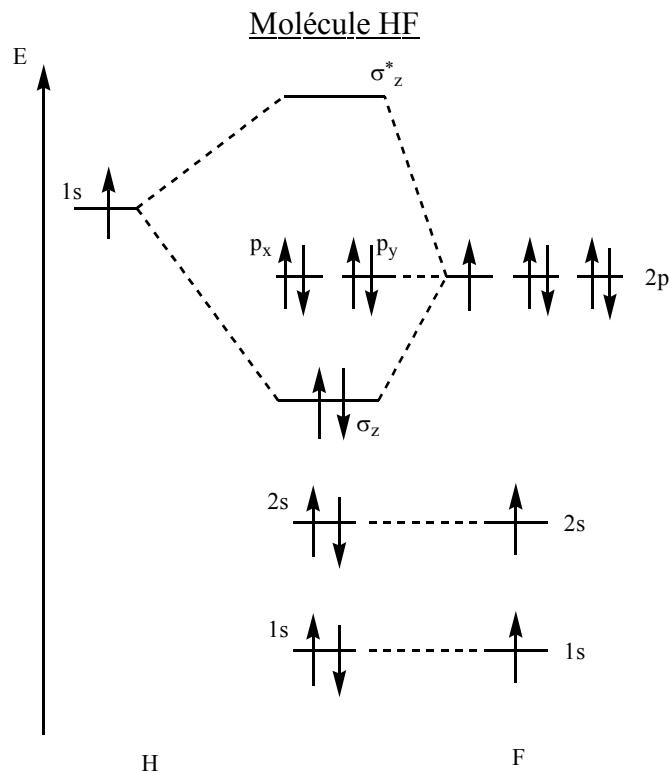


Figure 6.9: Diagramme énergétique de la molécule HF

### 6.10. Hybridation des orbitales moléculaires des molécules polyatomique

Pour les molécules contenant plus de deux atomes, la théorie des combinaisons linéaires entre les orbitales des atomes (LCAO) devient plus compliquée pour calculer les différentes orbitales moléculaires par ce que les orbitales atomiques d'un même atome peut participer

avec plus d'une orbitale atomique de autres atomes liés avec l'atome considéré, à cause de cette mélange entre les orbitales atomiques de différents atomes liés entre eux, la nature des orbitales moléculaires formées ne peut être jamais identique et par conséquent la géométrie des molécule est différent. Une liaison  $\sigma$ , par exemple, formée à partir d'un recouvrement axial-axial entre deux orbitales atomiques de type (ns-ns) ne ressemble pas (la géométrie, la longueur, l'énergie de dissociation...) le même type de liaison formée entre deux orbitales atomiques de type (ns-np) et etc. tous ces distinctions, théoriquement, sont injustes mais dans la réalité sont juste, l'expérience montre que la molécule du méthane  $\text{CH}_4$ , par exemple, possède une géométrie bien définit (tétraédrique) et les longueurs de quatre liaisons C-H formées sont égaux, malgré ces liaisons sont formées à partir d'une combinaison de quatre orbitales atomique 1s de l'hydrogène avec une orbitale atomique 2s et trois orbitales atomiques 2p ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) du carbone.

Une nouvelle théorie a été introduite afin de décrire le comportement de chacun des électrons de différentes couches de valences des atomes par les différentes orbitales moléculaires.

Cette théorie est appelée la méthode des orbitales moléculaires, consiste à considérer la molécule comme un ensemble de liaisons diatomiques indépendantes les unes des autres, dans ce cas là le nuage électronique est localisé entre les deux noyaux de deux atomes considérés par cette liaison.

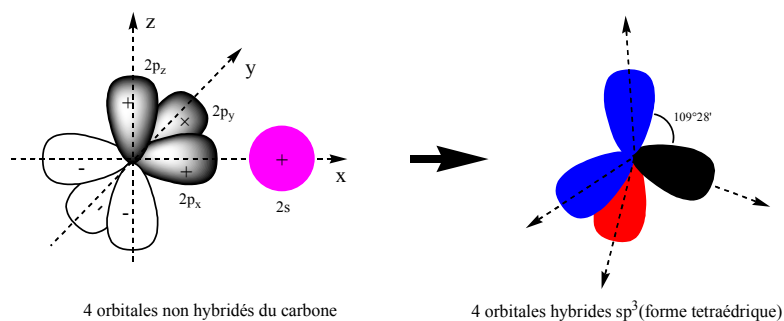
Revenons maintenant à la molécule du méthane, la combinaison linéaire de l'orbitale atomique 2s du carbone avec les trois orbitales atomiques 2p ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) du carbone donne lieu à quatre orbitales atomiques dite hybrides (équivalentes) formant entre elles un angle de  $109^\circ 28'$ .

Ces orbitales atomiques hybridées se combinent axialement avec l'orbitale atomique 1s de l'hydrogène pour donner la molécule du méthane, ce type d'hybridation est appelée  $sp^3$  ou tétraédrique.

#### a. Hybridation $sp^3$

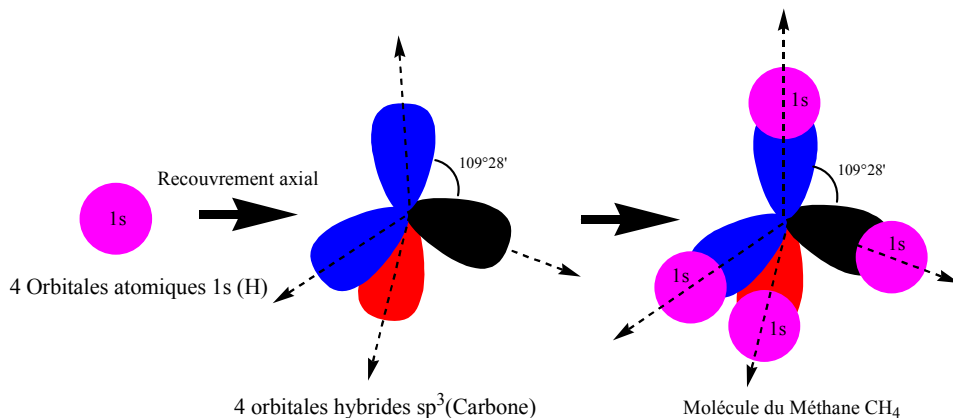
Les molécules telles que les hydrocarbures saturés et ses dérivés représentent un bon exemple dont l'atome du carbone est hybridé  $sp^3$ . Ce type d'hybridation se rencontre aussi chez les molécules comme :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ... cela signifie que toute molécule renfermant dans sa structure un atome dont son couche de valence est constituée d'une orbitale atomique de type ns et trois orbitales atomiques de type np peut concerner par cette hybridation.

Ainsi, la combinaison linéaire entre ces quatre orbitales atomiques donne quatre orbitales atomiques hybrides possédant le même niveau d'énergie (**Figure 6.10**).



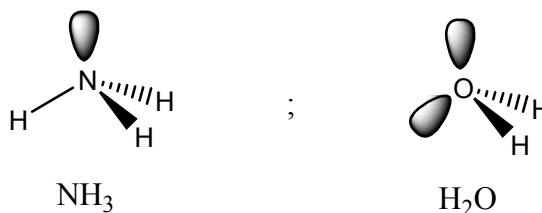
**Figure 6.10** : Combinaison linéaire de quatre orbitales atomiques du carbone

Le recouvrement axial-axial, par exemple, d'une orbitale atomique 1s des quatre atomes d'hydrogène et les quatre orbitales hybrides de l'atome du carbone va créer quatre orbitales moléculaires liantes de type  $\sigma$ , identiques et quatre orbitales moléculaires anti-liantes  $\sigma^*$  qui ne décrivent pas d'électrons dans l'état fondamental, comme l'indique la figure suivante.



**Figure 6.11:** Formation de la molécule du  $\text{CH}_4$

Dans le cas des molécules où l'atome considéré possédant un ou deux doublets libres, ces derniers sont décrites, respectivement, par une ou deux orbitales hybrides  $sp^3$  de cet atome, comme dans le cas de la molécule d'ammoniac ou d'eau.

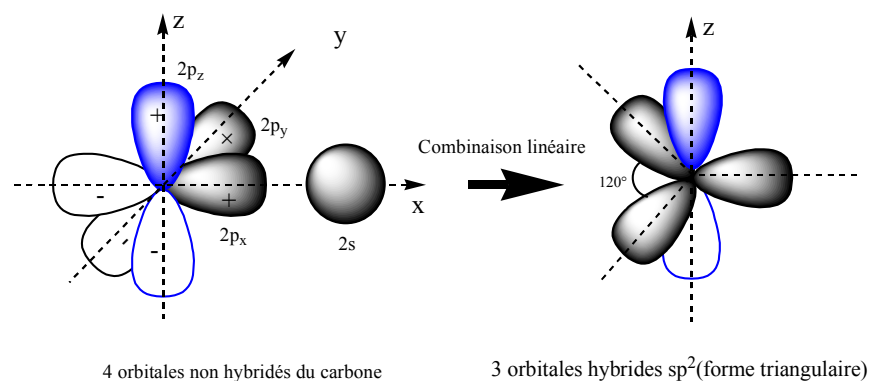


**Figure 6.12:** Structure spatiale des molécules  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$

### b. Hybridation $sp^2$

Lorsqu' il y a une combinaison d'une orbitale s avec deux orbitales p, le résultat est donc trois orbitales hybrides  $sp^2$ . Ces orbitales hybrides sont équivalentes, ont une structure plane et un axe de révolution, et forment entre elles des angles de  $120^\circ$ .

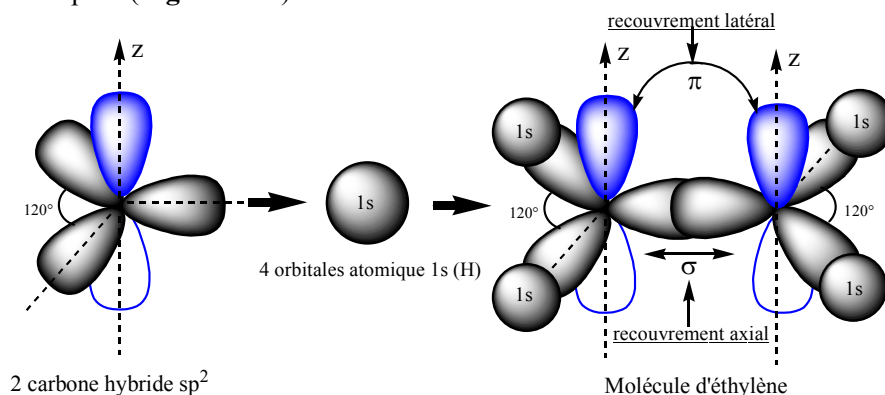
Tandis que la quatrième orbitale reste intacte et a un axe perpendiculaire au plan d'orbitales hybrides.



**Figure 6.13:** Combinaison linéaire de trois orbitales atomiques du carbone

La molécule d'éthylène est parmi les alcènes où les deux atomes du carbone sont hybridés  $sp^2$ , et se lient entre eux avec une double liaison, l'une de type  $\sigma$  et l'autre de type  $\pi$ .

Deux orbitales hybrides  $sp^2$  de chaque atome du carbone se combinent avec deux orbitales atomiques de l'hydrogène pour produire deux liaisons  $\sigma$ , et la troisième orbitale hybride du carbone se combine axialement avec son analogue du carbone voisin pour donner la troisième liaison  $\sigma$ . L'orbitale atomique  $p_x$  non hybridé du carbone se recouvre latéralement avec son analogue du carbone voisin pour former la liaison  $\pi$ , cette dernière liaison formée ne permet aux deux atomes du carbone de tourner l'un par rapport à l'autre, et rend tous les atomes de la molécule d'éthylène dans un même plan (**Figure 6.14**).



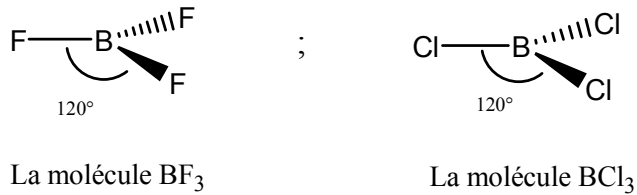
**Figure 6.14:** Formation de la molécule d'éthylène

Autres exemples ont ce type d'hybridation, il s'agit de molécules comme  $BF_3$  et  $BCl_3$ , où l'atome de Bore ( $2s^2 2p^1$ ) possède, à l'état fondamental, trois électrons dans sa couche de valence. L'atome de Bore se réagit, en général, à l'état excité avec les autres atomes, l'un de deux électrons qui se trouve dans l'orbitale atomique  $2s$  se déplace vers l'orbitale vide  $2p_y$ , et l'orbitale  $2p_z$  reste vide. Les trois orbitales ainsi obtenues ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ), se combinent linéairement entre elles pour donner trois orbitales atomiques hybrides dans un même plan et possédant le même niveau d'énergie, l'orbitale vide qui reste se trouve perpendiculaire à ce plan.

L'atome du Chlore ou du Fluore qui possède dans sa couche externe sept électrons où un électron se trouve célibataire.

L'orbitale atomique qui abrite cet électron célibataire des trois atomes du Chlore ou du Fluore se recouvre axialement avec les trois orbitales atomiques hybrides du Bore

pour donner trois liaisons  $\sigma$ , ces liaisons forment entre elles un angle de  $120^\circ$ . Comme le montre la figure suivante.

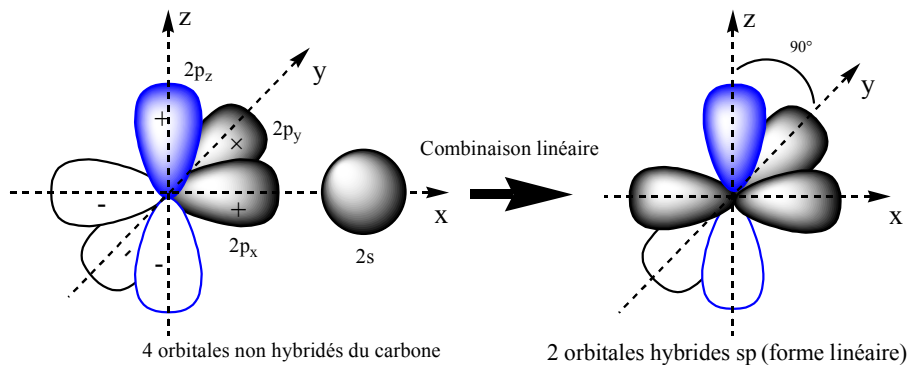


**Figure 6.15:** Structure spatiale des molécules  $\text{BF}_3$  et  $\text{BCl}_3$

**c. Hybridation  $sp$**

On trouve ce type d'hybridation chez les molécules telles que l'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$  ou le cyanure d'hydrogène  $\text{HCN}$ . L'atome du carbone dans chacun des deux molécules est hybridé  $sp$ , même l'atome d'azote est hybridé  $sp$  aussi.

Dans le cas de la molécule d'acétylène, par exemple, l'hybridation  $sp$  de l'atome du carbone consiste à combiner linéairement l'orbitale atomique  $2s$  et l'un de trois orbitales atomiques  $2p$  de cet atome pour donner deux orbitales hybrides type  $sp$ , les deux autres orbitales  $2p$  restent naturelles non hybridées et ses axes sont perpendiculaires par rapport à l'axe de l'orbitale hybride (**Figure 6.16**).

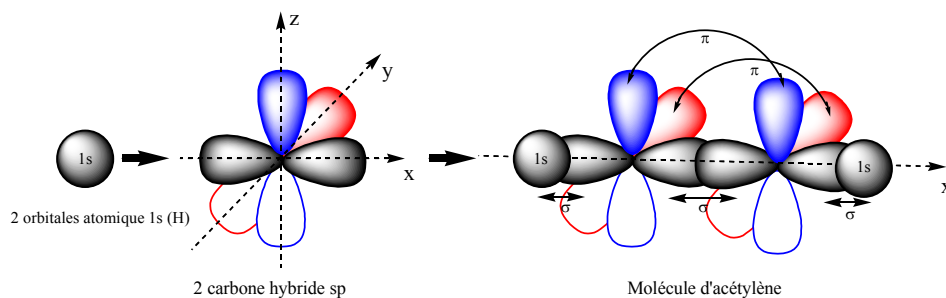


**Figure 6.16:** Combinaison linéaire de trois orbitales atomiques du carbone

Deux orbitales atomiques  $1s$  de l'hydrogène sont, ensuite, combinées avec les deux orbitales hybrides pour produire les deux liaisons  $\sigma$  entre le carbone et l'hydrogène. Les axes des deux orbitales non hybridées sont perpendiculaire l'une par rapport à l'autre et se trouvent, en même temps, en parallèles avec ses analogues de l'atome du carbone adjacent.

Le recouvrement latéral de ces deux orbitales non hybridées avec ses analogues vont engendrer deux liaisons de type  $\pi$ , comme l'indique la figure ci-dessous.





**Figure 6.17:** Formation de la molécule d'acétylène

Concernant la molécule du HCN, la procédure est la même que celle d'acétylène, l'orbitale atomique hybride  $sp^2$  de l'atome du carbone se combine axialement avec l'orbitale atomique hybride  $sp^2$  de l'atome d'azote afin de donner une orbitale moléculaire  $\sigma$ ,

L'orbitale atomique 1s de l'hydrogène se combine avec une orbitale atomique hybride sp du carbone pour former la liaison C-H, tandis que la paire d'électrons non-liante de l'azote ne participe pas à la formation d'aucune liaison.

Les deux orbitales perpendiculaires 2p restantes de chaque atome se recouvrent latéralement, afin de donner deux liaisons  $\pi$  (**figure 6.18**).



**Figure 6.18:** la molécule d'acétylène

#### d. Hybridations impliquant la sous-couche d

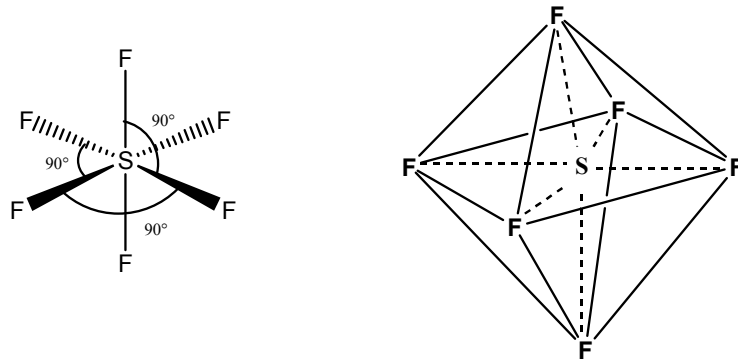
Les trois types d'hybridations que nous avons déjà traitées ( $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ ) impliquent uniquement les deux orbitales atomiques s et p, ces types d'hybridation sont rencontrés souvent avec les éléments de la deuxième période tels que l'oxygène, l'azote et le carbone. Cependant, elle existe d'autres types d'hybridations qui impliquent les orbitales atomiques s, p et d. Ce genre d'hybridations est vérifié avec les éléments ayant une période supérieure à 2.

Prenons l'exemple de la molécule  $\text{SF}_6$ , le soufre avec une structure externe  $3s^2 3p^4$ , possède 6 électrons, deux en 3s et 4 en 3p. Le fluor c'est un halogène, donc sa couche externe ( $2s^2 2p^5$ ) renferment 7 électrons, deux en 2s et 5 en 2p.

Dans l'atome du soufre, les deux électrons qui existent, l'un dans l'orbitale atomique 3s et l'autre dans l'orbitale atomique 3p (exactement l'orbitale  $3p_x$  avec  $s = -1/2$ ), ces deux électrons vont se déplacer vers l'orbitale vide 3d, et on obtient ainsi, à l'état excité, la structure électronique suivante :  $3s^1 3p^3 3d^2$ .

La combinaison linéaires entre ces orbitales atomiques donnent lieu à six orbitales hybrides équivalentes de type  $sp^3d^2$ , dont les axes de ces orbitales hybrides sont dirigés vers les sommets d'un octaèdre régulier et forment entre eux un angle de  $90^\circ$  (octaèdre).

Ensuite, les cinq orbitales atomiques de cinq atomes du fluor (il s'agit de l'orbitale qui porte l'électron célibataire 2p) se combinent avec ses cinq orbitales hybrides pour donner cinq liaisons S-F de type  $\sigma$  (**Figure 6.19**).



Bipyramide à base carrée (octaèdre)

**Figure 6.19:** Structure du SF<sub>6</sub>

Enfin, à partir de la théorie de la répulsion des paires d'électrons de valence (VSEPR), on peut, aisément, de savoir l'hybridation d'une molécule notée AX<sub>n</sub>E<sub>p</sub>, et ceci, selon le tableau suivant :

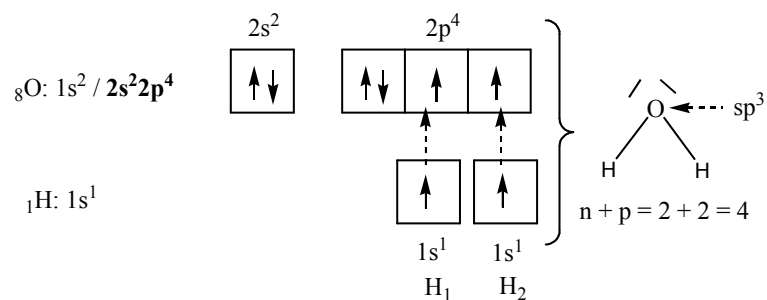
**Tableau 6.2:** hybridation des molécules

$n + p$	orbitales atomiques	hybridation
2	$s$ et $p$	$sp$
3	$s$ et $2p$	$sp^2$
4	$s$ et $3p$	$sp^3$
5	$s$ , $3p$ et $d$	$sp^3d$
6	$s$ , $3p$ et $2d$	$sp^3d^2$

- **Exemple :** la molécule d'eau H<sub>2</sub>O

La structure électronique de l'atome central :  ${}_8\text{O} : 1s^2/2s^22p^4$

L'oxygène possède deux doublets libres et deux liaisons s, donc, son hybridation est  $sp^3$ .



**Figure 6.20:** Hybridation de l'atome d'oxygène dans la molécule d'eau

# Chapitre 7 : Equilibres chimiques en solutions

## 7.1. Introduction

une solution aqueuse se forme, initialement, d'un composé ionique qui constitue le soluté et l'eau qui constitue le solvant, ce composé ionique se trouve, généralement, à l'état cristallin sous forme des sels comme NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc. ou des bases telles que Ca(OH)<sub>2</sub>, KOH, NaOH, ect.

Les ions dans la solution aqueuse sont pratiquement éloignés les uns des autres, s'il y a des interactions électrostatiques mutuelles entre les anions et les cations, on dit que c'est une solution idéale, dans le cas contraire elle considérée comme une solution réelle.

Les réactions en solution aqueuse sont des réactions d'échange de particules, on constate ainsi plusieurs types de ces réactions:

- les réactions acido-basiques : elles sont basées sur le principe de transferts de protons ;
- les réactions d'oxydoréduction : elles sont basées sur le principe de transferts d'électrons ;
- les réactions de précipitation : elles sont basées sur le principe d'échanges d'anions.
- les réactions de complexation : elles sont basées sur le principe d'échanges de ligands.

On classe les réactions chimiques en deux types:

**Réactions chimique complète** : on dit qu'une réaction chimique est complète si le transfert des réactifs en produits est total.

**Réactions chimique incomplète**: les réactions dont les réactifs ne se transforment pas totalement en produits sont dites réaction incomplète.

Si la vitesse de la réaction directe (sens de formation des produits) est égale à la vitesse de la réaction inverse (sens de formation des réactifs) il se produit dans ce cas là un équilibre chimique entre les produits et les réactifs et on dit que système est dans un état d'équilibre dynamique.

Chaque équilibre chimique est caractérisé par son **constante d'équilibre K<sub>(T)</sub>** ne dépend que de la température, et comme les réactions chimiques se déroulent, généralement, à température et pression fixes (P = 1 Bar et T = 25°C), cela explique que la constante d'équilibre reste toujours fixe pendant la durée de la réaction.

Avant d'entamer à la définition de la constante d'équilibre K<sub>(T)</sub>, il faut d'abord passer par les notions suivantes :

### ➤ Activité chimique

Une réaction chimique peut se dérouler dans un système homogène comme elle peut se dérouler dans un système hétérogène.

C'est pour cela, on distingue plusieurs définitions de l'activité chimique.

Notons aussi que l'activité chimique est une grandeur sans dimension.

- L'activité chimique, **a<sub>i</sub>** d'un constituant **aqueux** X<sub>i</sub> présent dans une solution aqueuse est une grandeur sans dimension définit comme suit :

$$a_i = \frac{C_i}{C^0} \dots (7.1)$$

C<sub>i</sub> : La concentration molaire de X<sub>i</sub>.

C° : la concentration standard de X<sub>i</sub>, égale à 1 M.

- L'activité chimique **a<sub>i</sub>** d'un constituant **gazeux** Y<sub>i</sub> présent dans un mélange gazeux est donnée par relation suivante :

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} = \frac{x_i P_{tot}}{P^0} = \frac{n_i P_{tot}}{P^0 \sum n_g} \dots (7.2)$$

$P_i$  : la pression partielle de l'élément  $Y_i$ .

$P^0$  : la pression standard de  $Y_i$  est égale à 1 bar.

$x_i$  : fraction molaire.

$P_{tot}$  : pression totale.

$n_i$  : le nombre de moles du constituant  $Y_i$ .

$\sum n_g$  : la somme de nombre de moles des constituants gazeux.

– Pour un constituant **liquide**  $Z_i$  dans un mélange liquide homogène,

$$a_i = x_i = \frac{n_i}{\sum n_l} \dots (7.3)$$

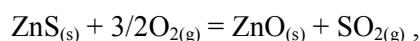
$n_i$  : le nombre de moles du constituant liquide  $Z_i$ .

$\sum n_l$  : la somme de nombre de moles des constituants liquides.

– Pour les solvants, les liquides purs et les solides l'activité chimique  $a_i$  est égale à 1.

• **Exemple :**

Soit la réaction d'équation-bilan suivante :



– Les activités de  $\text{ZnS}_{(s)}$  et  $\text{ZnO}_{(s)}$  égales à 1 (constituants solides).

○ Activité de  $\text{O}_2$  :

$$a_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} = \frac{x_{\text{O}_2} P_{tot}}{P^0} = \frac{n_{\text{O}_2} P_{tot}}{P^0 \sum n_g}$$

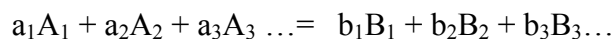
○ Activité de  $\text{SO}_2$  :

$$a_{\text{SO}_2} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P^0} = \frac{x_{\text{SO}_2} P_{tot}}{P^0} = \frac{n_{\text{SO}_2} P_{tot}}{P^0 \sum n_g}$$

➤ **Quotient réactionnel - constante d'équilibre**

Le quotient de la réaction noté  $Q$ , est défini comme le rapport entre le produit des concentrations des produits et le produit des concentrations des réactifs, c'est une expression sans dimension.

– Considérons le système homogène aqueux d'équation bilan suivante:

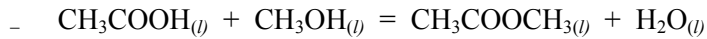


$$Q = \frac{(a_{B_1})^{b_1} (a_{B_2})^{b_2} (a_{B_3})^{b_3}}{(a_{A_1})^{a_1} (a_{A_2})^{a_2} (a_{A_3})^{a_3}} = \frac{\left(\frac{[B_1]}{C^\circ}\right)^{b_1} \left(\frac{[B_2]}{C^\circ}\right)^{b_2} \left(\frac{[B_3]}{C^\circ}\right)^{b_3}}{\left(\frac{[A_1]}{C^\circ}\right)^{a_1} \left(\frac{[A_2]}{C^\circ}\right)^{a_2} \left(\frac{[A_3]}{C^\circ}\right)^{a_3}}$$

$C^\circ$  d'un constituant aqueux égale 1, donc :

$$Q = \frac{[B_1]^{b_1} [B_2]^{b_2} [B_3]^{b_3}}{[A_1]^{a_1} [A_2]^{a_2} [A_3]^{a_3}} \dots (7.4)$$

- **Exemples :**



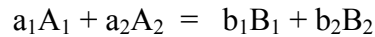
Les constituants sont, tous dans l'état liquide, le quotient réactionnel est donc :

$$Q = \frac{x_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot x_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$



Maintenant, lorsque les concentrations des produits de la réaction atteignent à des valeurs maximales, le quotient réactionnel **Q** prend le nom, **constante d'équilibre  $K_{(T)}$** .

- **Exemple :** Considérons, l'équilibre suivant :



- Si tous les constituants de l'équilibre chimique sont à l'état **aqueux**, la constante d'équilibre  $K_{(T)}$ , dans ce cas là, peut s'exprimer en fonction des concentrations molaires.

$$K_{(T)} = K_C = \frac{[B_1]^{b_1}[B_2]^{b_2}}{[A_1]^{a_1}[A_2]^{a_2}}$$

- Si tous les constituants de l'équilibre chimique sont à l'état **gazeux**, la constante d'équilibre  $K_{(T)}$ , s'exprime en fonction de pressions partielles.

$$K_{(T)} = K_P = \frac{(P_{B_1})^{b_1}(P_{B_2})^{b_2}}{(P_{A_1})^{a_1}(P_{A_2})^{a_2}}$$

Supposons que tous les constituants gazeux sont des gaz parfaits, donc :

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Avec  $\Delta n = (b_1 + b_2) - (a_1 + a_2)$

## 7.2. Equilibre acido-basique

### 7.2.1. Définition d'un acide

- Selon Bronsted :

- Un acide est toute espèce chimique, molécule ou ion, susceptible de céder un ou plusieurs protons à une autre molécule.
- Une base est toute espèce chimique, molécule ou ion, susceptible d'accepter un ou plusieurs protons d'une autre molécule.

- Acide AH :  $AH \rightarrow A^- + H^+$  (donneur de protons)...(7.2.1)
- Base B :  $B + H^+ \rightarrow BH^+$  (accepteur de protons)...(7.2.2)

On dit que l'espèce chimique  $A^-$  est la base conjuguée de l'acide AH, on obtient un couple acide et sa base conjugué (**AH / A<sup>-</sup>**).

Il en est de même avec la base,  $BH^+$  est l'acide conjugué de la base B, on forme ainsi un couple base et son acide conjugué (**B / BH<sup>+</sup>**).

- **Exemples :**

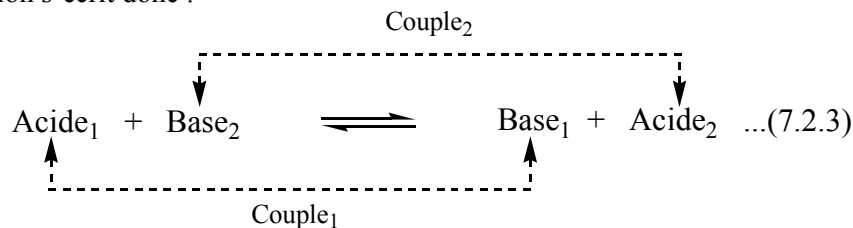


### 7.2.2. Les réactions acido-basiques dans l'eau

Une réaction acido-basique est un processus de transfert de protons entre une espèce chimique donneur de protons qui est représentée par l'acide et une autre qui capte les protons représentée par la base.

Autrement dit, dans une réaction acido-basique, le transfert de protons s'effectue entre deux couples, acide et leur base conjuguée.

La réaction s'écrit donc :



#### a. Caractère ampholyte de l'eau

L'eau peut jouer le rôle d'un acide et d'une base dans une réaction acido-basique selon les réactions suivantes :



On dit que l'eau est une espèce **ampholyte**.

Tout composé qui peut se comporter soit comme un acide soit comme une base est appelé ampholyte.

#### b. L'autoprotolyse de l'eau

L'eau se considère comme un acide et une base, ainsi l'équation globale de dissociation de l'eau est la suivante:



Cette réaction est connue sous le nom autoprotolyse de l'eau (ou auto-ionisation de l'eau), elle est caractérisé par une constante d'équilibre  $K_e$  dite aussi produit ionique de l'eau.

$$K_e = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}^2}$$

Comme l'eau est un solvant donc,  $a_{H_2O} = 1$ , il vient que :

$$K_e = [OH^-][H_3O^+] \dots (7.2.7)$$

À 25 °C, le pH de l'eau pure vaut 7, donc  $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ :

L'eau ne contient que les ions hydroniums ( $H_3O^+$ ) et hydroxyles ( $OH^-$ ) et à cause de l'électro neutralité de la solution, on déduit que  $[HO^-] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Donc :

$$K_e = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

### c. Electrolyte

Un électrolyte est une espèce dissoute dans une solution aqueuse capable de conduire le courant électrique, dans la plupart des cas les espèces conductrices proviennent d'un sel soluble, une base ou un acide.

On distingue deux types d'électrolytes :

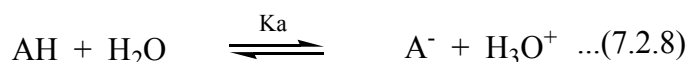
Électrolyte forts où on observe la dissociation totale de la substance en ces ions tandis que l'électrolyte faible est celui qui présente une dissociation partielle.

Il existe une autre forme d'électrolytes appelé électrolyte solide où la substance est sous forme d'un cristal liquide.

### 7.2.3. Classement des acides et des bases

Les réactions de dissociation des acides ou des bases dans l'eau sont, généralement, caractérisées par des constantes d'équilibres  $K_a$  ou  $K_b$ , leurs forces est donc évaluées selon les valeurs numériques de ces constantes.

- Prenons l'exemple d'un acide AH, la réaction de dissociation dans l'eau est :



L'expression de la constante d'acidité  $K_a$  s'écrit :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \dots (7.2.9)$$

Le  $pK_a$  est donné par la relation :

$$pK_a = -\log K_a \dots (7.2.10)$$

- Plus la valeur du  $K_a$  est importante ( $pK_a$  est petit) plus l'acide est fort et par conséquent l'acide est plus dissocié, c'est-à-dire l'équilibre se déplace dans le sens 1. A partir de ces données, on peut tirer, donc la définition d'un acide fort :  
*Un acide **fort** est une espèce chimique qui se dissocie **totale**ment dans l'eau pour libérer les ions  $H_3O^+$ .*
- Concernant la force d'une base conjuguée provenant d'un acide :  
Plus l'acide est fort, plus sa base conjuguée est faible (appelée aussi, une base conjuguée spectatrice ou indifférente).  
Si l'acide est faible, sa base conjuguée est faible.

- Pour une base B, la réaction s'écrit :



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad \text{et} \quad pK_b = -\log K_b \dots(7.2.12)$$

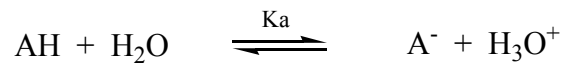
Plus la valeur du  $k_b$  est importante ( $pK_a$  est grand), plus la base est forte, plus l'équilibre se déplace dans sens 1.

Une base est dite **forte**, si elle réagit **totalement** avec l'eau pour donner des ions  $HO^-$ .

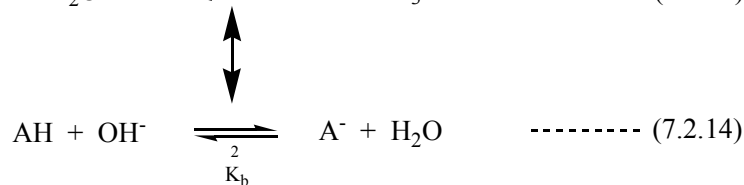
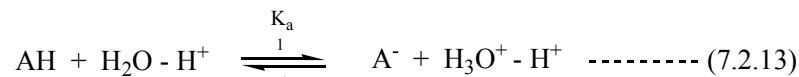
L'acide conjugué d'une base forte est un acide très faible (appelé aussi, un acide conjugué spectateur ou indifférent).

- **Relation entre  $K_a$  et  $K_b$**

Citons l'exemple précédent de l'acide AH :



On soustrait un  $H^+$  de deux membres de l'équation de la réaction, on obtient :



Maintenant, on détermine  $K_a$  de l'équation (7.2.13) et  $K_b$  de l'équation (7.2.14), on trouve :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad \text{et} \quad K_b = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$$

$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \times \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+].[OH^-] = K_e$$

Donc;  $K_a \cdot K_b = K_e \dots(7.2.15)$

D'où la relation  $pK_a + pK_b = pK_e \dots(7.2.15)$

Le tableau qui se suit résume les forces des acides et des bases selon les valeurs des  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $pK_a$  et  $pK_b$ .



**Tableau 7.2.1:** les forces des acides et des bases

	$K_a$	$K_b$	$pK_a$	$pK_b$	Base conjuguée	Acide conjugué
Acide fort	↗	↘	↘	↗	Très faible	-
Base forte	↘	↗	↗	↘	-	Très faible
Acide faible					faible	-
Base faible					-	faible

#### 7.2.4. pH de solutions aqueuses

Le symbole pH veut dire potentiel d'hydrogène, il mesure la concentration en ion  $H_3O^+$  dans une solution aqueuse, il est donné par la relation :

$$pH = -\log[H_3O^+], \quad \text{soit } [H_3O^+] = 10^{-pH} \dots (7.2.16)$$

Dans l'eau pure, le  $pH = 7$  donc,  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ , c'est-à-dire la solution est neutre.

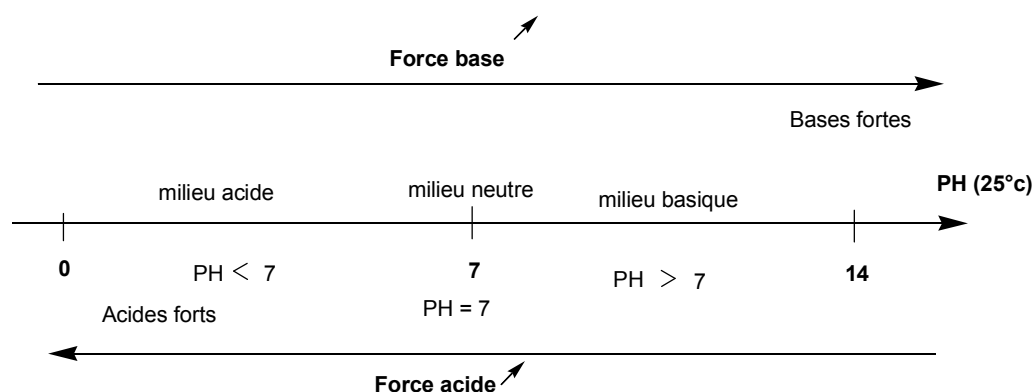
##### 7.2.4.1. Domaine de prédominance

###### a. Solution d'acide fort :

Si,  $[H_3O^+] > [OH^-]$  la solution est acide et le pH est limité entre 0 et 7 ( $0 < pH < 7$ ).

Si,  $[H_3O^+] < [OH^-]$  la solution est basique et le pH est limité entre 7 et 14 ( $7 < pH < 14$ ).

- Echelle de PH :



###### b. Solution d'acide faible :

Soit l'équilibre :  $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[AH]}{[A^-]} \Rightarrow -\log[H_3O^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

$$\text{d'où, } pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Dans le cas général :

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acide]} \quad (\text{Relation d'Henderson-Hasselbach}) \dots (7.2.17)$$

On distingue trois cas différents

- Base prédominante si :

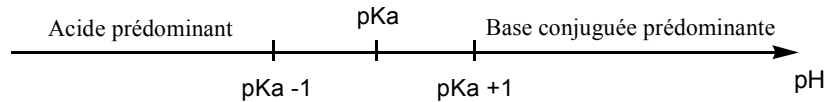
$$[\text{Base}] > 10[\text{Acide}] \Rightarrow \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} > 10 \quad \text{donc,} \quad \mathbf{pH} > pKa + 1$$

- Acide prédominant si :

$$[\text{Acide}] > 10[\text{Base}] \Rightarrow \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} < \frac{1}{10} \quad \text{donc,} \quad \mathbf{pH} < pKa - 1$$

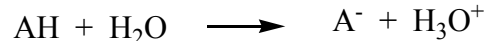
- $[\text{Acide}] = [\text{Base}] \Rightarrow \mathbf{pH} = pKa$

- **Echelle de prédominance :**

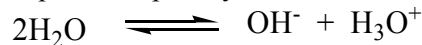


#### 7.2.4.2. pH de solution d'un monoacide fort

La réaction de dissociation d'un acide fort de concentration C dans l'eau s'écrit :



Cette réaction est accompagnée par l'autoprotolyse de l'eau :



D'après ces deux équations, on constate que les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont provenus de deux sources (première et deuxième équation).

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Tot}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{(1)} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{(2)}$$

À cet effet, il est nécessaire d'introduire des **approximations** pour calculer le pH de la solution.

- Si  $C \geq 10^{-6.5} \text{ mol.L}^{-1}$ , dans ce cas là,  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{(2)} \ll [\text{H}_3\text{O}^+]_{(1)}$  on peut négliger  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{(2)}$  devant  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{(1)}$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Tot}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{(1)}$

Dissociation totale de l'acide dans l'eau, cela implique que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{(1)} = [\text{A}^-] = C = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Tot}}$$

Le pH de la solution est donc:  $pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Tot}} = -\log C$ .

$$\mathbf{pH} = -\log C \dots (7.2.18)$$

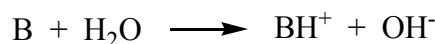
Cela implique que le pH doit être inférieur à 6.5 ( $pH < 6.5$ ).

- Si  $C < 10^{-6.5} \text{ mol.L}^{-1}$ , dans ce cas là, il faut tenir compte **l'autoprotolyse de l'eau**.

#### 7.2.4.3. pH de solution d'une monobase forte

La dissolution d'une base forte B de concentration C dans l'eau, il se produit :

- Une dissociation totale de la base, selon la réaction suivante :



- Autoprotolyse de l'eau :



D'après ces deux équations :

$$[\text{OH}^-]_{\text{Tot}} = [\text{OH}^-]_{(1)} + [\text{OH}^-]_{(2)}$$

Il faut tenir compte les approximations suivantes :

- Si  $C \geq 10^{-6.5} \text{ mol.L}^{-1}$ , cela implique que,  $[\text{OH}^-]_{(2)} \ll [\text{OH}^-]_{(1)}$ .

Donc,  $[\text{OH}^-]_{\text{Tot}} = [\text{OH}^-]_{(1)}$

La réaction (1) est totale:

$$[\text{OH}^-]_{(1)} = [\text{BH}^+] = C = [\text{OH}^-]_{\text{Tot}}$$

Le pH de la solution est donc:

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Tot}} = -\log \frac{K_e}{[\text{OH}^-]_{\text{Tot}}} = -\log \frac{K_e}{C}$$

$$pH = -\log K_e + \log C = 14 + \log C$$

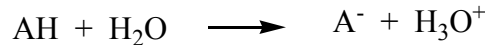
$$pH = 14 + \log C \dots (7.2.19)$$

Cela implique que le pH doit être supérieur à 7.5 ( $pH > 7.5$ ).

- Si  $C < 10^{-6.5} \text{ mol.L}^{-1}$ , dans ce cas là, il faut tenir compte l'autoprotolyse de l'eau.

#### 7.2.4.4. pH de solution d'un monoacide faible

Un acide faible AH de concentration molaire C est dissous dans l'eau partiellement, selon l'équilibre suivant :



Tenons compte les approximations suivantes :

Dissociation faible de l'acide dans l'eau implique :

$$[\text{AH}] \gg [\text{A}^-] \Rightarrow [\text{AH}] \approx C$$

D'après la réaction on déduit que :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$ ; on néglige la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de l'autoprotolyse de l'eau à condition que le pH de la solution n'excède pas 6,5 et ne dépasse pas la valeur  $pK_a - 1$ .

On a :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \cdot C \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \cdot C)^{1/2}$$

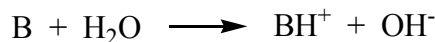
$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 1/2(-\log K_a - \log C)$$

Donc :

$$pH = \frac{1}{2(pK_a - \log C)} \dots (7.2.20)$$

#### 7.2.4.5. pH de solution d'une monobase faible

Une base faible B de concentration molaire C est protonée dans l'eau, selon l'équilibre suivant :



Une base faiblement protonée, cela signifie:

$$[\text{B}] \gg [\text{BH}^+] \Rightarrow [\text{B}] \approx C$$

Supposons que l'autoprotolyse de l'eau ne contribue pas de façon significative aux concentrations  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$ , cela implique que le pH de la solution doit être supérieur à 7,5 et dépasse, en même temps, la valeur  $pK_a + 1$ , donc:

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{BH}^+]$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{[OH^-]^2}{C} \Rightarrow [OH^-]^2 = K_b \cdot C \Rightarrow \left( \frac{K_e}{[H_3O^+]} \right)^2 = \left( \frac{K_e \cdot C}{K_a} \right)$$

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]^2} = \frac{C}{K_a} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = \frac{K_e \cdot K_a}{C}$$

$$[H_3O^+] = \left( \frac{K_e \cdot K_a}{C} \right)^{1/2}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 1/2(-\log K_a - \log K_e + \log C)$$

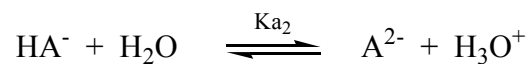
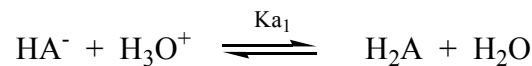
$$pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C)$$

Donc,

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C) \dots (7.2.21)$$

#### 7.2.4.6. pH de solution ampholyte

Considérons comme un ampholyte l'espèce  $HA^-$  de concentration  $C$ , cela veut dire que :  $HA^-$  joue d'un coté le rôle d'une base dans le couple ( $H_2A/HA^-$ ) et d'autre coté le rôle d'un acide dans le couple ( $HA^-/A^{2-}$ ) et ce selon les deux équations suivantes :



L'équation-bilan nous donne :



De (1) :  $k_{a1} = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]}$

De (2) :  $k_{a2} = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]}$

$$k_{a1} \cdot k_{a2} = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]^2}{[H_2A]}$$

Selon l'équation-bilan :

$$[A^{2-}] = [H_2A]$$

D'où :

$$k_{a1} \cdot k_{a2} = [H_3O^+]^2$$

Donc :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \dots (7.2.22)$$

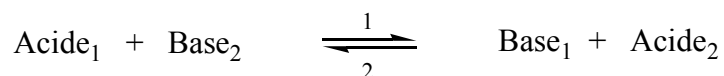
On constate que le pH d'un ampholyte est indépendant de la concentration initiale de  $HA^-$ .

**Tableau 7.2** : Tableau récapitulatif des différent PH calculés

Milieu prédominant	Expression du PH
Acide fort	$PH = -\log[H_3O^+] = -\log C_0$
Base forte	$PH = 14 + \log C_0$
Acide faible	$PH = \frac{1}{2}(PK_a - \log C_0)$
Base faible	$PH = 7 + \frac{1}{2}(PK_a + \log C_0)$
Ampholyte	$PH = \frac{1}{2}(PK_{a1} + PK_{a2})$

### 7.2.5. pH des solutions salines

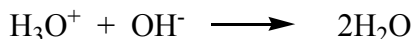
En général, une réaction acido-basique donne lieu à une solution saline, on peut la symboliser par la réaction suivante :



On dit que la réaction est totale dans le sens 1 si le  $K_a$  de la réaction est supérieur à  $10^4$ .

#### 7.2.5.1. pH d'une solution d'un sel résultant d'un acide fort et d'une base forte

On peut écrire la réaction entre un acide fort et une base selon la réaction suivante :

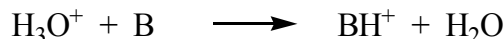


On constate que cette réaction est considérée comme la réaction opposée de l'autoprotolyse de l'eau, donc sa constante d'équilibre est l'inverse du produit ionique de l'eau est égale à  $10^{14}$ .

Le pH de cette solution est le même pH de l'eau pure ( $\text{pH} = 7$ ).

#### 7.2.5.2. pH d'une solution d'un sel résultant d'un acide fort et d'une base faible

La réaction entre un acide fort et une base faible est une réaction totale, elle symbolisée par cette réaction :



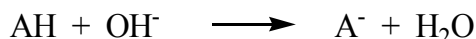
Le  $\text{BH}^+$  est l'acide conjugué de la base faible B, le pH de la réaction est donc le pH d'un acide conjugué faible  $\text{BH}^+$ .

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C) \dots (7.2.23)$$

C étant la concentration de l'acide conjugué faible  $\text{BH}^+$  et le  $\text{p}K_a$  du couple ( $\text{BH}^+ / \text{B}$ ).

#### 7.2.5.3. pH d'une solution d'un sel résultant d'un acide faible et d'une base forte

La réaction entre un acide faible et une base forte s'écrit :



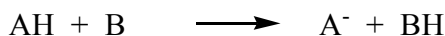
La réaction est considérée totale dans le sens 1,  $\text{A}^-$  est la base conjuguée de l'acide faible AH, le pH de la solution est donc le pH de la base conjuguée faible  $\text{A}^-$ .

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \log C) \dots (7.2.24)$$

C étant la concentration de la base conjuguée faible  $\text{A}^-$  et le  $\text{p}K_a$  du couple ( $\text{AH} / \text{A}^-$ ).

#### 7.2.5.4. pH d'une solution d'un sel résultant d'un acide faible et d'une base faible

La réaction entre un acide faible et d'une base faible s'écrit comme suit :



La solution résultante est un mélange entre la base conjuguée de l'acide faible AH et l'acide conjugué de la base faible B, dans ce cas là le pH de la solution est indépendant de la concentration initiale de la base faible conjuguée ou de l'acide faible conjugué et le pH prend l'expression d'une solution ampholyte.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \dots (7.2.25)$$

Le  $\text{p}K_{a1}$  et  $\text{p}K_{a2}$  sont des couples ( $\text{AH} / \text{A}^-$ ) et ( $\text{BH} / \text{B}$ ).

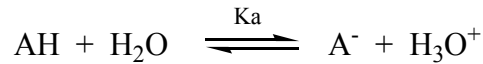
### 7.2.6. pH d'une solution tampon

Une solution tampon est constituée d'un mélange d'acide faible AH et de sa base conjuguée  $\text{A}^-$  dans des proportions égales ou proches, et dont le pH varie faiblement soit par faible dilution ou soit par ajout modéré d'acide fort ou de base forte.

Il existe plusieurs méthodes qui permettent d'obtenir à une solution tampon parmi lesquelles on cite :

- L'ajout un acide faible AH à un sel contenant la base conjuguée de AH par exemple ( $A^-$ ;  $Na^+$ ).
- L'ajout un acide faible AH à une base faible contenant les ions  $OH^-$ , la base faible va transférer l'acide AH en  $A^-$  et on obtient, finalement, l'acide et sa base conjuguée.
- L'ajout d'une base faible  $A^-$  à un acide fort, ce dernier va transférer une partie de la base faible  $A^-$  en acide faible AH.

Soit l'équilibre suivant :



L'expression de la constante d'acidité  $K_a$  du couple (AH/ $A^-$ ) est défini par :

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]} \Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

De manière générale :

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acide]} \quad (\text{Relation d'Henderson-Hasselbach}).$$

Ou 
$$pH = pK_a - \log \frac{[Acide]}{[Base]}$$

D'après cette relation, on déduit que le pH de la solution reste constant quand le rapport de concentration  $\left(\frac{[Acide]}{[Base]}\right)$  est constant.

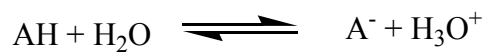
La zone tampon est comprise dans le domaine de pH :  $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$ , dans ce domaine de pH, le pH varie peu par ajout modéré d'acide fort ou de base forte ou par faible dilution.

Le pouvoir tampon est maximum lorsque le  $pH = pK_a \Rightarrow [Base]_{eq} = [Acide]_{eq}$

### 7.2.7. Loi d'Ostwald

#### ➤ Coefficient de dissociation d'un acide ( $\alpha$ )

Soit l'équilibre de dissociation d'un acide faible dans l'eau



On définit le coefficient de dissociation  $\alpha$  d'un acide comme la quantité de matière d'acide dissocié dans l'eau sur la quantité de matière initiale d'acide.

$$\alpha = \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_i} \dots (7.2.25)$$

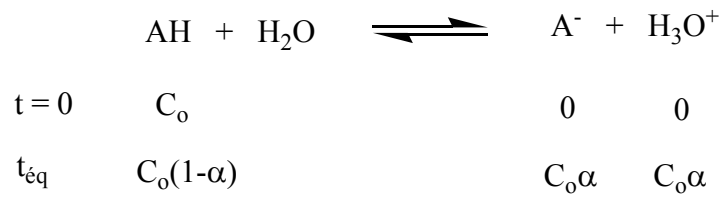
La concentration  $[A^-]$  à l'équilibre est toujours inférieure à la concentration  $[AH]$  initiale.

Donc  $0 \leq \alpha \leq 1$  dans ce cas :

- Lorsque  $\alpha = 0$  la dissociation de l'acide est nulle.
- Lorsque  $\alpha = 1$  la dissociation de l'acide est totale (un acide fort).

Considérons que  $[AH]_i = C_0$ ,

L'avancement de la réaction utilisons le coefficient de dissociation  $\alpha$  est comme suit :



$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{(C_0 \cdot \alpha)^2}{C_0 \cdot (1-\alpha)}$$

$$K_a = \frac{C_0 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)}$$

On obtient une équation du second degré en  $\alpha$  :

$$C_0 \alpha^2 + K_a \alpha - K_a = 0 \dots (7.2.26)$$

➤ **Approximations :**

- Un acide est faiblement dissocié si :

$$[\text{AH}]_{\text{éq}} > 10[\text{A}^-]_{\text{éq}} \Leftrightarrow \text{pH} < \text{pK}_a - 1 \Leftrightarrow [\text{AH}]_{\text{éq}} \approx C_0 \Leftrightarrow \alpha < 0.1.$$

Donc  $\alpha \ll 1 \Leftrightarrow (1 - \alpha) \approx 1 \Leftrightarrow K_a = C_0 \cdot \alpha^2$  d'où:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = C_0 \cdot \alpha = \sqrt{K_a C_0} \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_0) \dots (7.2.27)$$

- Un acide fortement dissocié implique que :  $[\text{AH}]_{\text{éq}} < 10[\text{A}^-]_{\text{éq}} \Leftrightarrow \alpha > 0.1.$

dans ce cas on ne peut pas négliger la valeur de  $\alpha$  devant 1 donc  $\alpha$  est déterminé à partir de l'équation du second degré en  $\alpha$  :  $C_0 \alpha^2 + K_a \alpha - K_a = 0$

### 7.3. Equilibre d'oxydo-réduction

Les réactions d'oxydoréductions sont des réactions chimiques qui se basent sur le principe d'échange d'électrons entre deux espèces chimiques d'un couple, l'une considérée comme un donneur d'électrons et l'autre comme un accepteur d'électrons.

#### 7.3.1. Couple oxydant/réducteur (Ox/Red)

- **Un oxydant** : est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons,
- **Un réducteur** : est une espèce capable de céder un ou plusieurs électrons.

Chaque oxydant est associé à son réducteur au sein d'un couple (Ox /Red) pour former une demi-équation électronique.

Une demi-équation électronique est donc une écriture symbolique qui permet de montrer le transfert d'électrons entre le réducteur d'un premier couple et l'oxydant du second couple.



#### 7.3.2. Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation **NO** (ou degré d'oxydation) est une opération mathématique qui permet de caractériser l'état d'oxydation d'un élément chimique, c'est-à-dire son gain ou son déficit en électron par rapport à son état atomique.

- Le nombre d'oxydation pour un élément est conventionnellement noté en chiffres romains.
- Dans un couple (Ox/Red), l'oxydant est l'espèce qui contient l'élément qui a le nombre d'oxydation le plus élevé et le réducteur est l'espèce qui contient l'élément au nombre d'oxydation le plus faible.
- L'oxydation augmente le nombre d'oxydation et la réduction le diminue.
- dans une réaction d'oxydoréduction, le nombre d'oxydation de l'espèce oxydée augmente, par contre il diminue pour l'espèce réduite.
- Le nombre d'oxydation est calculé en respectant les règles suivantes :

- L'élément chimique dans un corps pur simple et neutre possédant un nombre d'oxydation nul (ex. Cl<sub>2</sub>).

$$\text{NO}(\text{Cl}) = 0$$

- Dans un ion simple, le nombre d'oxydation est égal à la charge de cet ion (ex. Cl<sup>-</sup>).

$$\text{NO}(\text{Cl}^-) = -1$$

- La somme des nombres d'oxydations de différents éléments constituant un ion polyatomique est égale à la charge totale de cet ion (ex. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

$$\Sigma(\text{NO}) = \text{NO}(\text{S}) + 4\text{NO}(\text{O}) = -2$$

$$\text{NO}(\text{S}) = -4(-\text{II}) - 2 = +\text{VI}$$

- Pour une molécule, la somme des nombres d'oxydations de différents éléments constituant la molécule est nulle (ex. HClO).

$$\Sigma(\text{NO}) = \text{NO}(\text{H}) + \text{NO}(\text{Cl}) + \text{NO}(\text{O}) = 0$$

$$\text{NO}(\text{Cl}) = - (+\text{I}) - (-\text{II}) = +\text{I}$$

Cas exceptionnels :

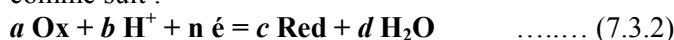
- Le nombre d'oxydation d'hydrogène dans une molécule, le plus souvent, prend la valeur (+I) mais dans certains cas il peut prendre d'autres valeurs comme dans le cas des hydrures où le NO(H) = -I (ex. NaH).
- Le nombre d'oxydation d'oxygène dans une molécule, le plus souvent, prend la valeur (-II) mais dans certains cas il peut prendre d'autres valeurs comme dans le cas des peroxydes où le NO(O) = -I (ex. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ou dans les fluorures où le NO(O) = +II (ex. OF<sub>2</sub>).



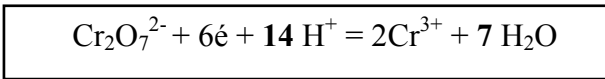
### 7.3.3. Ecriture d'une réaction d'oxydo-réduction

#### a. Demi-équation électronique

- En milieu acide : la demi-équation électronique dans un milieu acide s'écrit comme suit :

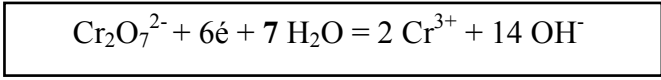
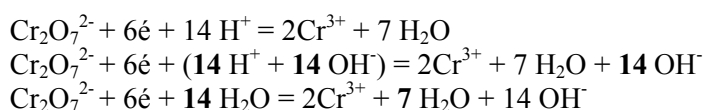


- **Exemple** : Couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$



- En milieu basique : en ajoutant  $b \text{ OH}^-$  aux deux membres de la demi-équation

**Exemple** : Couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$

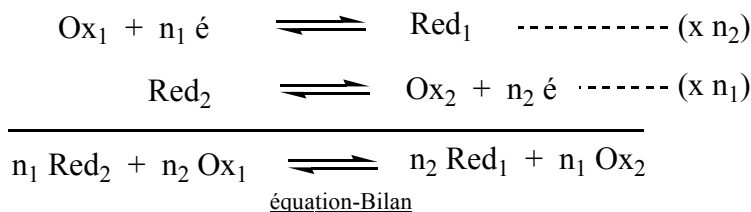


#### b. Réaction d'oxydo-réduction

Toute réaction d'oxydo-réduction correspond à un transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple 1 ( $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$ ) d'une part et le réducteur d'un couple 2 ( $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$ ) d'autre part, et ce selon le bilan suivant:



Pour faire apparaître l'échange électronique, il est nécessaire d'écrire les demi-équations correspondantes aux deux couples rédox sous cette forme :



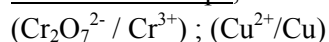
- **Exemple**

Ecrire l'équation-bilan de l'oxydation du cuivre (Cu) en ( $\text{Cu}^{2+}$ ) par l'ion dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), sachant que l'ion dichromate est réduit en  $\text{Cr}^{3+}$ .

- La première étape, on détermine le nombre d'oxydation (NO) de l'élément oxydé ou réduit.



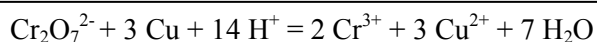
- La deuxième étape, on identifie les couples mis en jeu.



- La troisième étape, on écrit les demi-équations correspondantes.

- Pour le couple 1 :  $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+})$   

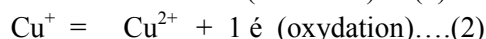
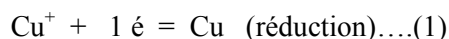
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- + 14 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O} \dots(1)$$
- Pour le couple 2 :  $(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$   
 Oxydation du cuivre :  $(\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-) \times 3 \dots(2)$
- La dernière étape, on fait une combinaison linéaire des demi-équations électroniques pour éliminer les électrons de l'équation-bilan.
- **Equation bilan** :



### c. Réaction de dismutation

C'est une réaction au cours de laquelle une même espèce est à la fois réduite et oxydée.

- **Exemple** : réaction de dismutation du cuivre



- **Equation-bilan** :  $2\text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$

### 7.3.4. Le potentiel d'oxydoréduction

Chaque couple dans une réaction d'oxydoréduction est caractérisé par son potentiel d'oxydoréduction, noté  $E_{\text{Ox/Red}}$ . Cette grandeur sert à donner la notion d'électrode rédox et par conséquent la définition d'une demi-pile et pile électrochimique.

#### 7.3.4.1. Pile électrochimique

##### a. Description et définitions

La pile électrochimique est constituée par l'association de deux **demi-piles** reliées à l'aide d'un pont salin et d'un circuit électrique.

Chaque **demi-pile** est constituée d'une électrode métallique qui assure la jonction avec le milieu extérieur, un oxydant et le réducteur conjugués d'un couple rédox et un électrolyte en contact avec le conducteur métallique.

La mesure du potentiel d'une demi-pile n'est possible expérimentalement que la différence de potentiel entre deux demi-piles associées qu'on peut le mesurer.

##### b. Réaction électrochimique dans une pile

Dans une pile électrochimique, le transfert d'électrons entre l'oxydant et le réducteur ne se fait pas directement comme dans le cas des réactions d'oxydoréductions ordinaires mais ils sont échangés à l'aide d'un fil métallique à l'extérieur de la pile et par le déplacement d'ions à l'intérieur.

Le pôle **néгатif** de la pile est l'électrode où se produit la réaction d'**oxydation**, il est appelé **anode** tandis que le pôle **positif** est l'électrode où se produit la réaction de **réduction**, il est appelé **cathode**.

Dans le **circuit extérieur**, les électrons se déplacent du pôle **néгатif** vers le pôle **positif** cela veut dire que le **courant** circule dans le sens inverse d'électrons (du pôle **positif** vers le pôle **néгатif**).

Le potentiel de la cathode  $E_c$  est toujours supérieur au potentiel  $E_A$  de l'anode tant que la réaction électrochimique spontanée est en progression (la pile n'est pas morte).

On dit que la pile est morte lorsque la différence entre ces deux potentiels ( $E_C - E_A$ ) devient nulle c'est-à-dire la réaction électrochimique ne se progresse plus, elle est à l'état d'équilibre.

Dans l'**électrolyse**, la réaction d'oxydoréduction est évoluée dans le sens inverse (sens non spontané) à l'aide d'un générateur, la polarité des électrodes est donc inversée, l'anode devient le pôle positif tandis que la cathode est le pôle négatif.

➤ **Force électromotrice (Fém)**

La valeur maximale de la différence de potentiel entre la cathode et l'anode ( $E_C - E_A$ ) est appelé La force électromotrice (Fém) de la pile, donc :

**Fém** =  $E_C - E_A$ ... (7.3.4) C'est une grandeur positive.

Thermodynamiquement, une réaction chimique se progresse spontanément dont l'enthalpie libre de la réaction est toujours inférieure à zéro est donnée par la relation :

$$\Delta_r G = -nFE$$

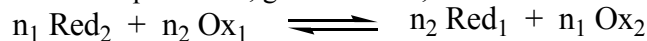
$$E = -\frac{\Delta_r G}{nF} \dots (7.3.5)$$

**n** : le nombre d'électrons échangés entre le réducteur et l'oxydant,

**F** : la constante de Faraday ( $F = 96485 \approx 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

**E** : La force électromotrice de la pile.

Une réaction électrochimique s'écrit, généralement, sous forme :



Dont  $E^{\circ}_1$  et  $E^{\circ}_2$  sont respectivement, les potentiels standards des couples  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ .

Par ailleurs la force électromotrice E de la pile est donnée par la relation:

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log Q$$

Avec Q est le quotient réactionnel de la réaction et  $E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{nF}$ , la force électromotrice standard de la pile.

A l'équilibre le quotient réactionnel Q prend la valeur de la constante d'équilibre K et la force électromotrice standard de la pile devient nulle.

$$E = 0 \Rightarrow E^0 - \frac{0.059}{n} \log K = 0$$

$$\log K = \frac{nE^0}{0,059}$$

$$K = 10^{\frac{nE^0}{0,059}} = 10^{\left(\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0.059}\right)} \dots (7.3.6)$$

**7.3.4.2. Potentiels d'électrode - formule de Nernst**

**a. Électrode standard à hydrogène**

L'électrode standard à hydrogène (ESH) est considérée comme l'électrode de référence à laquelle le potentiel standard prend la valeur zéro dont toutes les valeurs des potentiels sont calculées par rapport a cet électrode de référence.

Le couple d'hydrogène mis en jeux est ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ), où  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$  ou  $E^0(\text{ESH}) = 0 \text{ V}$ .

**b. Formule de Nernst**

L'application de la relation de Nernst s'effectuée toujours pour une demi-équation en milieu acide d'un couple redox.

Pour une demi-équation simple : **Ox + n e = Red**

La formule de Nernst est donnée par la relation :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \text{ (avec } E \text{ en Volts)}$$

Pour une demi-équation dans un milieu acide :  $a \text{ Ox} + b \text{ H}^+ + n \text{ e}^- = c \text{ Red} + d \text{ H}_2\text{O}$

Le potentiel d'électrode de ce couple est donné en fonction de l'activité des espèces en solution :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{(a_{Ox})^a \cdot (a_{H^+})^b}{(a_{Red})^c}$$

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 - \frac{0.059b}{n} \text{pH} + \frac{0.059}{n} \log \frac{(a_{Ox})^a}{(a_{Red})^c} \dots \text{ (7.3.7)}$$

(avec  $E$  et  $E^0$  en Volts)

$E_{Ox/Red}^0$  : Le potentiel standard du couple Ox/Red considéré (à pH = 0),

$\left(E_{Ox/Red}^0 - \frac{0.059b}{n} \text{pH}\right)$  : Le potentiel standard **apparent**, dont la valeur dépend du pH du milieu.

### 7.3.4.3. Déroulement d'une réaction d'oxydo-réduction et règle du gamma

Dans les réactions d'oxydoréductions, une substance A ne peut oxyder B que si le pouvoir oxydant de A est plus élevé que celui de B.

Considérons, maintenant, la réaction d'oxydo-réduction suivante :



Avec  $E_1^0$  et  $E_2^0$  sont les potentiels standards des couples  $(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$  et  $(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$ .

Soit  $E_1$  et  $E_2$  les potentiels des couples  $(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$  et  $(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$  selon la relation du Nernst.

On dit que cette réaction est thermodynamiquement favorable si le potentiel d'électrode du couple  $(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$  est supérieur à celui du couple  $(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$  c'est-à-dire :

**$E_1(\text{Ox}_1/\text{Red}_1) > E_2(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)$ .**

D'une manière générale, on peut prévoir le déroulement d'une réaction d'oxydo-réduction en comparant les valeurs de potentiels standards de chaque couple et en appliquant la règle du gamma.

Si  $E_1^0 > E_2^0$  la réaction se déroule dans le sens direct.

Si  $E_1^0 < E_2^0$  la réaction se déroule dans le sens indirect.

Les valeurs des potentiels standards sont classées sur l'échelle des potentiels et la réaction se déroule selon la **règle du gamma** comme le montre la figure suivante.



#### 7.4. Equilibre de précipitation

La majorité des espèces chimiques ne dissolvent pas complètement dans l'eau cela veut dire qu'il existe en parallèle avec la solution une partie solide qui ne dissout plus dans l'eau appelé **précipité**, dans ce cas là, la solution obtenue est dite **saturée**.

Les sels de métaux lourds et les hydroxydes sont, en général, les composés qui se dissolvent facilement dans l'eau.

Il en résulte finalement qu'un composé apolaire est plus soluble dans un solvant apolaire et un composé polaire et plus soluble dans un solvant polaire et peu soluble dans un solvant apolaire.

##### 7.4.1. Notion de solubilité

Lorsque la quantité d'espèce chimique que l'on peut dissoudre est atteinte certaine limite, on dit que la solution est saturée.

La **solubilité** est donc la quantité maximale de matière exprimée en mol d'une espèce chimique que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau pure, elle est désignée par le symbole **S**.

##### 7.4.2. Produit de solubilité

Le phénomène de dissolution d'une espèce chimique dans un solvant le plus souvent l'eau s'effectue selon un équilibre chimique hétérogène appelé équilibre de précipitation, cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre appelé produit de solubilité **K<sub>s</sub>**, elle ne dépend que de la température.

Considérons, par exemple, la dissolution du chlorure d'argent AgCl dans l'eau, la solution obtenue contenant une quantité d'AgCl non dissoute et les ions aqueux Ag<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, il s'établit, donc, entre le solide et les espèces aqueuses l'équilibre suivant :



Le produit de solubilité de cet équilibre est donné comme suit :

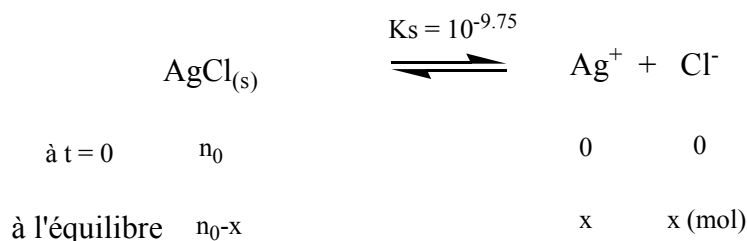
$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+]. [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(s)}]}$$

L'activité de AgCl<sub>(s)</sub> par convention égale à 1, d'où :

$$K_s = [\text{Ag}^+]. [\text{Cl}^-]$$

A partir de la valeur de ce produit de solubilité K<sub>s</sub> on peut calculer la solubilité de AgCl dans l'eau pure.

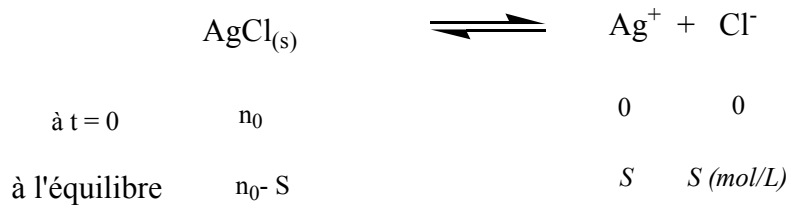
La réaction de dissolution de AgCl dans en fonction du temps (avancement de la réaction) s'écrit :



La solubilité **S** correspond par définition au nombre de moles de AgCl dissout dans un litre d'eau,

Donc : **S** = x/v (v : le volume de la solution)

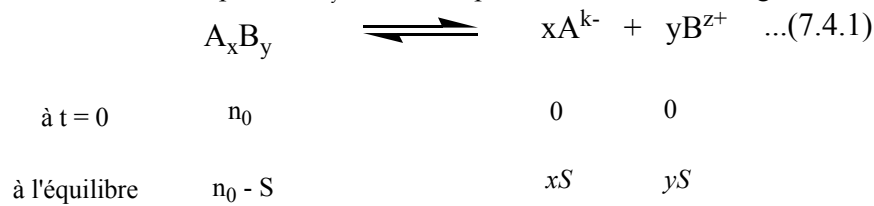
Si on prend le volume égal 1 litre, on peut écrire :



$$\begin{aligned}
 [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S &\Rightarrow K_S = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_S} \\
 S &= \sqrt{10^{-9.75}} = 1.33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}
 \end{aligned}$$

- **Cas général**

La dissolution du composé  $A_xB_y$  dans l'eau pure s'écrit, dans le cas général, comme suit :



$$[A^{k^-}] = xS, [B^{z^+}] = yS \Rightarrow S = \frac{1}{x}[A^{k^-}] = \frac{1}{y}[B^{z^+}]$$

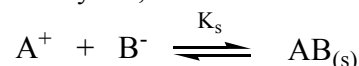
Donc ;  $K_S = [A^{k^-}]^x [B^{z^+}]^y = (xS)^x (yS)^y \Rightarrow K_S = x^x y^y S^{(x+y)}$

$$S^{(x+y)} = \frac{K_S}{x^x y^y} \Rightarrow S = \sqrt[x+y]{\frac{K_S}{x^x y^y}} \dots (7.4.2)$$

### 7.4.3. Condition de précipitation

La réaction de formation d'un sel est la réaction inverse de l'exemple précédent.

On prend le cas simple, lorsque  $x = y = 1$ , la réaction s'écrit :



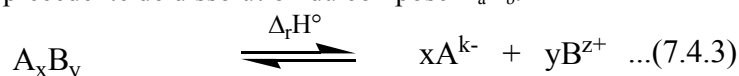
- Avant que la réaction atteigne l'équilibre le solide AB n'apparaît pas et la solution contient uniquement les ions  $A^+$  et  $B^-$ , dans ce cas, le produit de concentration  $[A^+].[B^-]$  est inférieur au produit de solubilité  $K_s$ .
- Lorsque l'équilibre est atteint, le produit de concentration  $[A^+].[B^-]$  est égal au produit de solubilité  $K_s$  et les concentrations des ions  $A^+$  et  $B^-$  atteignent le max (solution saturée).
- Lorsque le produit de concentration  $[A^+].[B^-]$  est supérieur au produit de solubilité  $K_s$ , la solution est saturée et le solide AB commence à précipiter.

## 7.4.4. Les facteurs influant sur la solubilité

### 7.4.4.1. Influence de la température

Dans la thermodynamique une réaction est dite **exothermique** si l'enthalpie de la réaction est négative, de même si l'enthalpie est positive la réaction est dite **endothermique**.

Soit la réaction précédente de dissolution du composé  $A_xB_y$ .



$\Delta_r H^\circ$  est l'enthalpie standard de réaction ou chaleur de dissolution.

Le produit de solubilité  $K_s$  de la réaction varie en fonction de la température selon la loi de **Van't Hoff** :

$$\frac{d \ln k_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \dots (7.4.5)$$

Si  $\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$ , donc le produit de solubilité est une fonction croissante de T, c'est-à-dire la solubilité augmente avec la température.

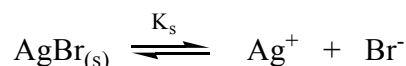
Si  $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$ , Le  $k_s$  est une fonction décroissante de T, dans ce cas là, la solubilité diminue avec la température.

### 7.4.4.2. Effet d'ion commun

De manière générale, lorsque on ajout un constituant commun à une réaction chimique à l'équilibre, ce dernier va déplacer dans le sens de la consommation de ce constituant c'est-à-dire sens de formation du solide (principe de Le Chatelier), cela veut dire que la solubilité du solide devient plus faible, donc la solubilité **diminue** en présence d'un ion commun.

Prenons l'exemple du bromure d'argent  $AgBr$  ( $pK_{sAgBr} = 12.3$  à  $25^\circ C$ ).

La réaction de dissolution dans l'eau s'écrit :



En calculant, maintenant, la solubilité dans l'eau pure :

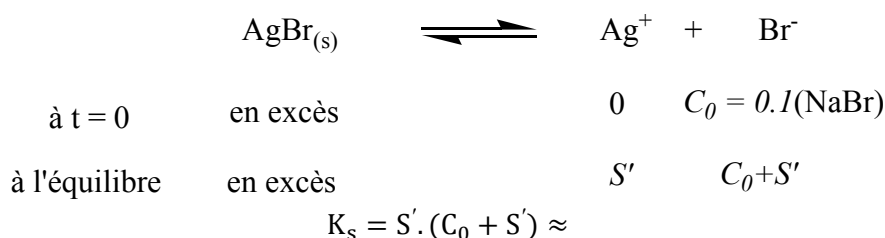
$$[Ag^+] = [Br^-] = S; \quad S = \sqrt{K_s} \Rightarrow S = \sqrt{10^{-12.3}} = 7.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

En ajoutant à la solution précédente une solution aqueuse de bromure de sodium (NaBr) à concentration  $C_0 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La solubilité de  $AgBr$  change lorsque on ajout la solution aqueuse de bromure de sodium.

La présence de NaBr augmente la concentration des ions  $Br^-$  et la solubilité de  $AgBr$  va diminuer.

On calcule la nouveau solubilité  $S'$ .



Le  $K_s$  reste constant tant que la température est constante.

La nouveau solubilité  $S'$  est inférieur à  $S$  ( $7.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ), donc on peut négliger  $S'$  devant  $C_0$ . On déduit :  $K_s \approx S' C_0 \Rightarrow S' \approx \frac{K_s}{C_0} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$



On voit que  $S'$  ( $5 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) est inférieur à  $S$  ( $7.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), ce qui confirme la diminution de la solubilité en présence d'un ion commun.

#### 7.4.4.3. Effet du PH

Le caractère acide ou basique des espèces provenant du solide influe de façon directe sur la solubilité de ce dernier, en effet on prend, par exemple, le cas des hydroxydes métalliques, le solide libère en solution des ions  $\text{OH}^-$ , ainsi la réaction de dissolution d'hydroxydes de magnésium s'écrit selon l'équation suivante :



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = [\text{Mg}^{2+}] \cdot \left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]}\right)^2$$

$$\log K_s = \log S + 2 \log K_e - 2 \log \text{H}^+ = \log S - 2\text{p}K_e + 2\text{pH} = -\text{p}K_s$$

$$\log S = 2\text{p}K_e - \text{p}K_s - 2\text{pH} \Rightarrow \text{p}S = (-2\text{p}K_e + \text{p}K_s) + 2\text{pH}$$

$$\text{p}S = (-28 + \text{p}K_s) + 2\text{pH} = \text{cte} + 2\text{pH}$$

$$\text{p}S = 2\text{pH} + \text{cte} \dots (1)$$

D'après cette relation (relation 1) on constate que lorsque pH augmente, la valeur du pS augmente aussi c'est-à-dire le S diminue.

**Conclusion :** la solubilité diminue quand le pH augmente.

Calculons, maintenant, la solubilité du  $\text{MgOH}_2$  ( $K_s = 1,52 \cdot 10^{11}$ ):

On a :  $\text{p}K_s = 10^{-K_s} = 10^{-1,52 \cdot 10^{11}} \approx 1$ .

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 1,52 \cdot 10^{11}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,52 \cdot 10^{11}}{4}} = 0,0724$$

D'où :  $[\text{OH}^-] = 0,0724$

Calcul le pH :

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_e \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,0724} = 0,138 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{pH} = -\log(0,138 \cdot 10^{-12}) = 12 - \log 0,138 = 11,14$$

Si le pH diminue ( $\text{pH} < 11,14$ ), on constate que la solubilité augmente et l'équilibre va se déplacer dans le sens direct, ce qui traduit que l'ajout d'un acide ou d'une base à la solution en équilibre va déplacer l'équilibre dans le sens où la consommation de l'acide ou de la base ajoutée ce qui reflète directement sur la valeur de la solubilité.

#### 7.4.4.4. Effet du solvant

L'eau est considérée comme un solvant polaire, on peut utiliser d'autres solvants pour solubiliser un solide au lieu de l'eau, dans ce cas, la solubilité va se varier selon la nature de solvant utilisé, de manière générale, les solides qui ont polaires dissolvent dans des solvants polaires et ceux qui sont apolaires dissolvent dans des solvants non polaires.

Donc on peut, également augmenter ou diminuer la solubilité d'un solide donné, si on choisit bien le solvant utilisé.

## 7.5. Equilibre de complexation

### 7.5.1. Définition d'un complexe, atome central et ligands

Un complexe est une entité moléculaire polyatomique constituée d'un **atome central** souvent un métal de transition neutre ou sous forme d'un cation métallique, lié à des atomes, ions ou molécules neutres appelés **ligands**.

Le complexe est assuré par des liaisons de coordination (liaison dative) entre l'atome central qui possède des lacunes électroniques (accepteur d'électrons) et les ligands qui ont des doublets libres (donneur d'électrons), ces ligands peuvent établir qu'une liaison avec le cation comme ils peuvent former plusieurs liaisons avec l'atome central.

Un ligand est appelé **monodenté** s'il participe avec l'atome central par une seule liaison de coordination.

Si le ligand participe par plusieurs liaisons de coordination, il est appelé **polydenté**.

L'exemple typique est celui de l'ion éthylènediaminetétraacétate (EDTA) est un tétraacide noté souvent  $Y^{4-}$ , il renferme dans sa structure six doublets non liants (quatre sur les quatre atomes d'oxygène et deux sur les deux atomes d'azote), il peut donc être un ligand hexadenté comme il peut être un ligand tétradenté, sa structure est développée dans la figure suivante :

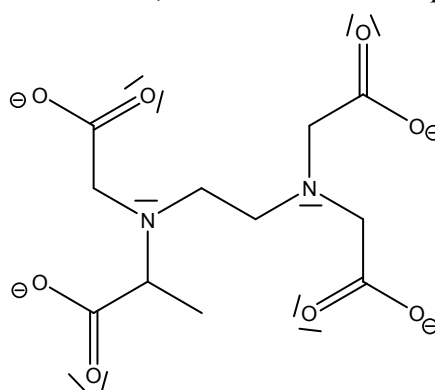


Figure 7.2: Structure d'EDTA

Autre exemple qui représente un caractère bidenté comme l'éthylènediamine par la présence de deux doublets sur chacun d'atome d'azote ou le diéthylènetriamine qui représente un caractère tridenté par la présence de trois atomes d'azote.

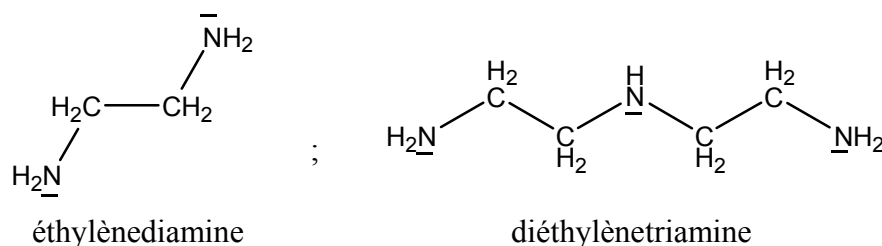


Figure 7.3: Structure d'éthylènediamine et de diéthylènetriamine

Les ligands polydenté forment, en général, avec l'atome central des complexes chélates qui sont particulièrement très stables.

### 7.5.2. Ecriture chimique et nomenclature d'un complexe

L'écriture chimique d'un complexe obéit à certaines conditions, en commençant par le métal central suit par les ligands anioniques entre parenthèse et les ligands neutres entre parenthèse puis on met l'ensemble entre deux crochets avec la charge éventuelle en exposant.



➤ **Ecriture simple** : le métal central indiqué par le symbole **M**, et les ligands sont désignés par la lettre **L**, d'où l'écriture sera :  $[\text{ML}_n]^{charge}$  ; n : étant le nombre de ligands.

• **Exemple** :  $[\text{Cu}(\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$

Concernant la **nomenclature**, le nom d'un complexe est construit sur le modèle suivant :

Préfixe grec indiquant le nombre de ligand + le préfixe dérivé du nom du ligand + le nom de cation métallique (suivi du suffixe -ate si le complexe possède une charge négative) + le nombre d'oxydation du cation métallique central en chiffres romains.

• **Exemple**

Soit le complexe anionique suivant :  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

**Nomenclature** : Ion tétracyanonickelate (II).

### 7.5.3. Indice de coordination

La nature et le nombre des ligands liés avec l'atome central déterminent d'une manière très claire l'indice de coordination :

- Si le ligand est monodenté, l'indice de coordination égal au nombre de ligands.
- Si le ligand est bidenté, l'indice de coordination égal deux fois le nombre de ligands.
- Si le ligand est tridenté, l'indice de coordination égal trois fois le nombre de ligands...etc.

Autrement dit, l'indice de coordination est défini comme le nombre total de liaisons formées par les ligands avec le cation central.

### 7.5.4. Progression d'une réaction de complexation

La réaction entre le cation central (noté M) et les ligands (noté L) constitue un complexe (noté  $\text{ML}_n$ ), l'échange de ligands entre le métal et le complexe n'est pas complète et arrive à certain stade appelé équilibre de complexation.

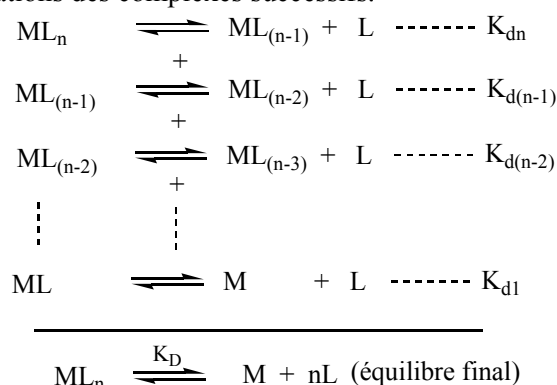
Le complexe et le métal sont constitués comme un couple donneur/accepteur de ligands selon l'équation d'équilibre suivante :



$\text{ML}_n$  est le complexe final formé, par ailleurs pour obtenir ce complexe final il fallait de passer par plusieurs complexes successifs  $\text{ML}$ ,  $\text{ML}_2$ ,  $\text{ML}_3 \dots \text{ML}_{n-1}$ ,  $\text{ML}_n$  et par conséquent on passe par plusieurs constantes d'équilibres de formations  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3 \dots K_n$ , selon la figure suivante :



De même, l'équilibre de dissociation final du complexe  $ML_n$  est la somme de différents équilibres de dissociations des complexes successifs.



### 7.5.6. Domaine de prédominance

Le domaine de prédominance de différentes espèces dans un équilibre de dissociation est basé sur la variation du  $-\text{Log}[L]$  en fonction de  $-\text{Log}(K_{dn})$ , c'est-à-dire  $pL$  en fonction de  $pK_{dn}$ .

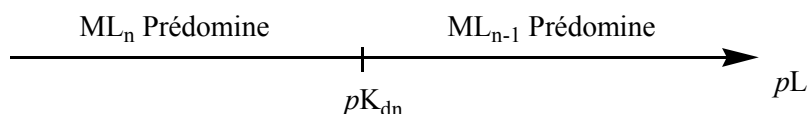
Soit le premier équilibre de dissociation du complexe  $ML_n$  :

$$\begin{array}{l}
 ML_n \rightleftharpoons ML_{(n-1)} + L \text{ ----- } K_{dn} \\
 K_{dn} = \frac{[ML_{(n-1)}][L]}{[ML_n]} \Leftrightarrow -\text{Log}K_{dn} = -\text{Log} \frac{[ML_{(n-1)}]}{[ML_n]} - \text{Log}[L] \\
 -\text{Log}[L] = -\text{Log}K_{dn} + \text{Log} \frac{[ML_{(n-1)}]}{[ML_n]} \\
 pL = pK_{dn} + \text{Log} \frac{[ML_{(n-1)}]}{[ML_n]} \dots (7.5.9)
 \end{array}$$

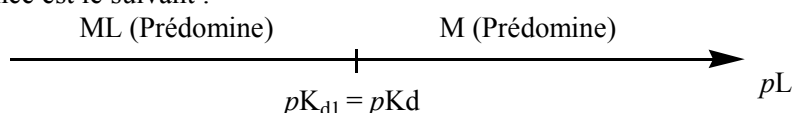
D'après cette relation, on peut déduire deux domaines de prédominance :

- Lorsque  $pK_{dn} < pL$ , cela signifie que  $[ML_{(n-1)}] > [ML_n]$ , donc  $[ML_{(n-1)}]$  prédomine devant  $[ML_n]$ .
- Lorsque  $pK_{dn} > pL$ , cela signifie que  $[ML_{(n-1)}] < [ML_n]$ , donc  $[ML_n]$  prédomine devant  $[ML_{(n-1)}]$ .

On peut montrer aisément ce domaine de prédominance sur un axe gradué en  $pL$ ,



Si le complexe est constitué d'un seul ligand monodenté  $ML$ , la constante de dissociation globale  $pK_d$  sera la même constante du dernier équilibre de dissociation ( $n = 1$ ), et l'échelle de prédominance est le suivant :



### 7.5.7. Formation des complexes par compétition

Les réactions de complexations s'établissent, en général, entre le cation métallique et les ligands de même type, mais si la réaction contient plusieurs ligands ou cations, dans ce cas, il se produit une certaine compétition entre les ligands et les cations pour essayer de former le complexe le plus stable.

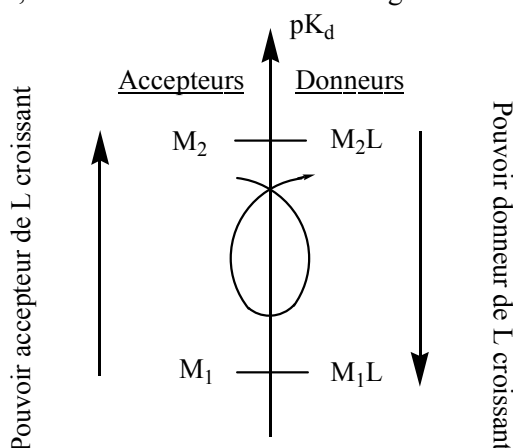
- Considérons, par exemple, deux cations différents  $M_1$  et  $M_2$  se trouvent en solution avec le même ligand  $L$ , le pouvoir de capter les ligands par le cation joue un rôle primordial dans

la formation du complexe le plus stable, ainsi dans une réaction de formation du complexe, le métal est considéré comme accepteur de ligands tandis que le complexe est considéré comme donneur de ligands et l'ensemble constitue un couple (donneur/accepteur) de ligands.

Pour savoir quel est le complexe qui se forme le premier, on doit classer les couples  $M_1L/M_1$  et  $M_2L/M_2$  sur un axe de  $pK_d$ , selon leurs valeurs de  $pk_d$ .

Le pouvoir accepteur de ligands augmente dans l'échelle de  $pk_d$  avec l'augmentation de la valeur de  $pk_d$ , cela veut dire que le pouvoir donneur diminue de bas vers le haut, dans ce cas là, le complexe qui possède le  $pk_d$  le plus fort considère le complexe le plus stable.

Supposons, maintenant, que le  $pk_d$  de couple  $(M_2L/M_2)$  est supérieur à celui de  $(M_1L/M_1)$ , on met les couples selon leurs valeurs de  $pk_d$  de façon que les donneurs soient en droite et les accepteurs en gauche, comme il est montré dans la figure suivante :



**Figure 7.4** : pouvoir accepteur et donneur de ligands

Le complexe le plus stable ici est  $M_2L$  et l'échange de ligands se fait selon l'équilibre suivant :



- Pour le cas de deux ligands différents  $L_1$  et  $L_2$  réagissent avec le même cation  $M$ , le processus est le même, le complexe qui possède le plus haut  $pK_d$  est plus stable que celui qui a la plus faible valeur.

On suppose que le  $pk_d$  de couple  $(ML_2/M)$  est supérieur à celui de  $(ML_1/M)$ , dans ce cas, le complexe le plus stable est  $ML_2$  et  $ML_1$  est considéré comme le complexe le moins stable.

Cette technique nous aide souvent de réaliser certains dosages colorimétriques (comme, par exemple la détermination de dureté totale d'une eau), si par exemple, on forme dans la première étape le complexe le moins stable  $ML_1$  ( $L_1$  ici est considéré comme un indicateur coloré) puis on ajoutant à cette solution qui contient le complexe le moins stable ( $ML_1$ ) le deuxième ligand  $L_2$ , ce dernier va remplacer graduellement le premier ligand  $L_1$  dans le complexe le moins stable et on constitue ensuite le complexe le plus stable  $ML_2$  de façon de libérer totalement l'indicateur  $L_1$  avec changement de la couleur.

## Références bibliographiques

1. Pierre Grécias , *Chimie 1<sup>re</sup> année, PCSI*, **2009** , Ed. Lavoisier.
2. J. Ficini ; N. Lumbroso-Bader ; J.-C. Depezay, *Structure de la matière*, **1993**, Ed. Hermann.
3. E. Choubert ; T. Finot, C. Bornomelli, V. Campomar, B. Kurower, *Chimie*, **2010**, Ed. Ellipses.
4. Smail. Meziane, *Chimie générale*, **2006**, Berti, 2<sup>e</sup> éditions.
5. A. Sevin ; F. Brochard-Wyart ; C. D. Dandine; S. Griveau ; R. Portier et F. Volatron, *Chimie Générale*, **2012**, Ed. Dunod.
6. E. Bardez, *Chimie générale*, **2009**, Ed. Dunod.
7. S. Bach ; F. Buet ; G. Volet, *Chimie Cours et Exercices, Tome 2*, **2004**, Ed. Belin.
8. Steven S. Zumdahl, *Chimie générale*, Deboeck, 2<sup>e</sup> éditions.
9. R. Mauduit ; E. Wenner, *Chimie générale en 30 fiches*, **2008**, Ed. Dunod.
10. J. Le Coarer ; J. Bornarel ; *Chimie le minimum à savoir*, **2003**, Ed. EDP Sciences.
11. Michel Guymont, *Structure de la matière*, **2003**, Ed. Belin.
12. Paul Arnaud, *Chimie Physique Cours*, **1997**, Dunod, 4<sup>e</sup> édition.
13. R. Didier ; P. Grécias, *Chimie Générale*, Lavoisier, 6<sup>e</sup> édition.