

# CHAPITRE III

## ATOMES DANS LES MOLÉCULES

# Liaison chimique

On appelle **liaison chimique** le **phénomène** qui décrit le fait que des noyaux, entités de charge positive, sont astreints à rester dans une même zone de l'espace; la distance les séparant étant de quelques Angöstroms.

Cette situation n'est **possible** que si des **électrons** (au moins un) sont en **interaction** avec ces **noyaux**.

La **position d'équilibre** est régie par l'ensemble des interactions, d'origine électromagnétique, attractives ou répulsives des charges en présence.

Seuls les électrons de **valence** des atomes voisins contribuent à la formation de la liaison chimique, les électrons du **cœur** "suivent" le noyau et restent sous sa seule influence. C'est pour cette raison qu'on dit que la liaison chimique est établie entre les atomes.

# I'ION MOLÉCULAIRE $H_2^+$

La liaison chimique la plus simple est contactée entre deux protons et un électron; c'est l'ion moléculaire  $H$ . La résolution exacte de l'équation de Schrödinger de l'ion moléculaire  $H_2^+$  fait dans le système de coordonnées elliptiques. On obtient ainsi les expression des fonctions d'onde et de leur énergie.

## RÉSOLUTION APPROCHÉE

Le mouvement de l'électron est décrit par une fonction d'onde moléculaire  $\Psi_i$ , combinaison linéaire des orbitales atomiques d'atomes d'hydrogènes notées  $\phi_q$  et supposées normées:

La fonction d'onde  $\Psi_i$  est une fonction d'onde monoélectronique. Elle porte le nom d'orbitale moléculaire. Elle est construite par combinaison linéaire de fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène.

## La méthode C.L.O.A

Cette méthode consiste à considérer que la fonction d'onde moléculaire est une **C**ombinaison **L**inéaire des **O**rbitales **A**tomiques.

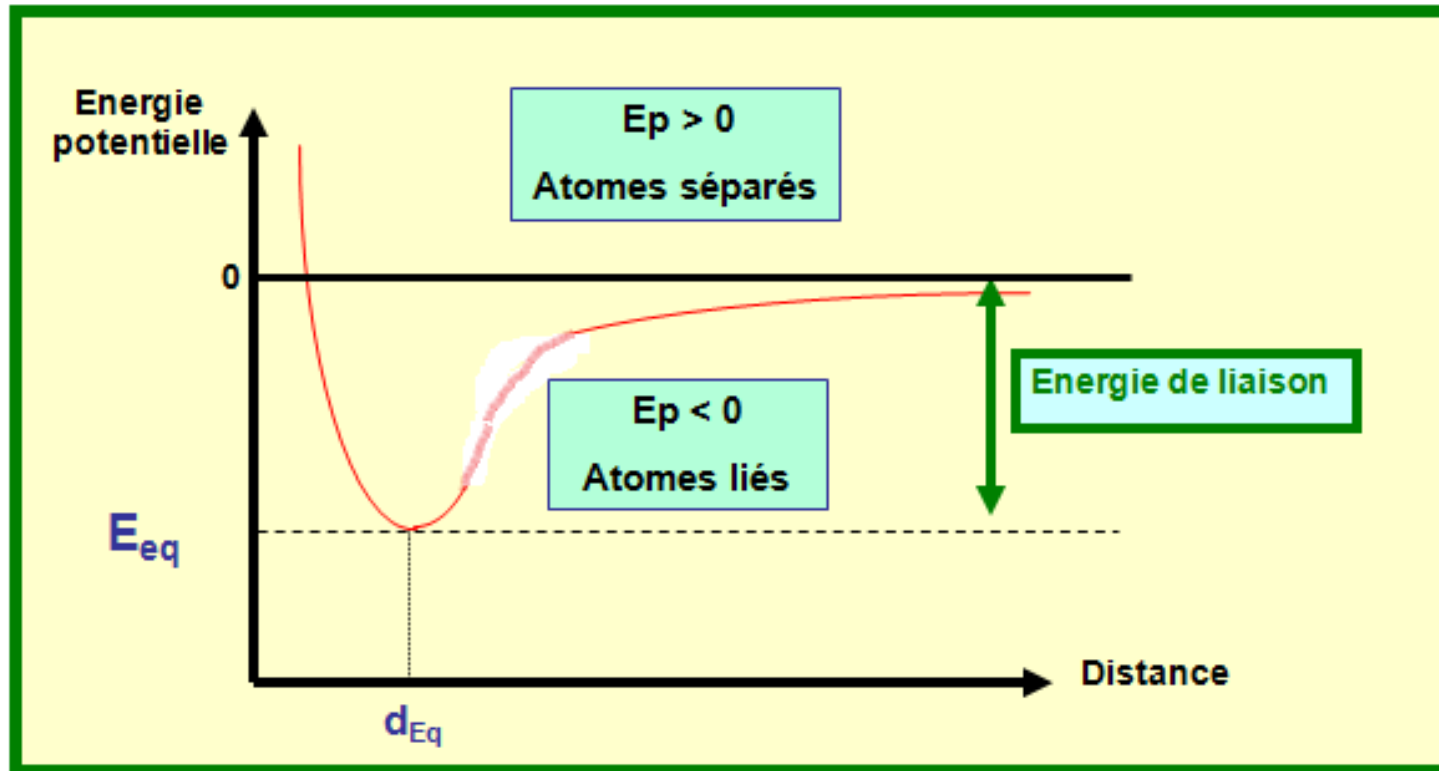
$H_A$                       Orbitale Atomique  $1s_A \Rightarrow \phi_A$

$H_B$                       Orbitale Atomique  $1s_B \Rightarrow \phi_B$

$H_A - H_B$               Orbitale Moléculaire  $\Psi_{AB}$

$$\Psi_{AB} = a \phi_A + b \phi_B$$

# Aspect Energétique d'une liaison chimique



# Corps purs simples et composés

- Formé par deux éléments différents dans des proportions définies
- H<sub>2</sub>O

# mélange

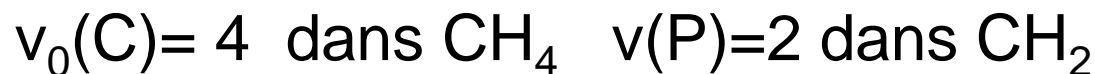
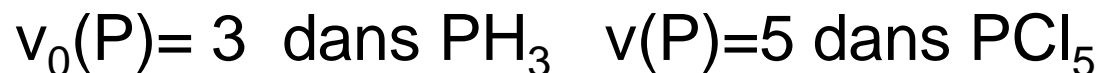
- Mélange composition quelconque de corps purs

**TABLEAU 1.3** Différences entre mélanges et composés

Mélange	Composé
Ses constituants peuvent être séparés par des techniques physiques	Ses constituants ne peuvent pas être séparés par des techniques physiques
Sa composition est variable	Sa composition est déterminée
Ses propriétés dépendent de celles de ses constituants	Ses propriétés ne ressemblent pas à celles de ses constituants

# Valence d'un atome

- On appelle valence d'un atome, notée  $v$ , le nombre de liaisons qu'il contracte dans un structure moléculaire. Une liaison simple compte une fois, double deux fois et triple trois fois.
- C'est une grandeur variable qu'on peut classer en valence courante  $v_0$ , hypervalence  $v > v_0$  hypovalence  $v < v_0$





# Périodicité de valence

On montre dans ce tableau quelques structures moléculaires.  
D est le nombre de doublets libres de l'atome central.

D \ V	1	2	3	4	5	6	7	8
0	H <sub>2</sub> CuH	MgF <sub>2</sub> CdH <sub>2</sub> YbI <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub> ScH <sub>3</sub> LaF <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub> TiCl <sub>4</sub> ThI <sub>4</sub>	PF <sub>5</sub> VF <sub>5</sub> PaF <sub>5</sub>	SF <sub>6</sub> WF <sub>6</sub> UF <sub>6</sub>	IF <sub>7</sub> ReF <sub>7</sub>	
1	BH ScH LaH	CH <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> CeH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> VF <sub>3</sub> PrF <sub>3</sub>	SF <sub>4</sub> WBr <sub>4</sub> UCl <sub>4</sub>	BrF <sub>5</sub> ReF <sub>5</sub> NpF <sub>5</sub>	XeF <sub>6</sub> RuF <sub>6</sub> PuF <sub>6</sub>		
2	NH VH PrCl	SF <sub>2</sub> MoCl <sub>2</sub> NdCl <sub>2</sub>	ClF <sub>3</sub> MnF <sub>3</sub> PmCl <sub>3</sub>	XeF <sub>4</sub> RuF <sub>4</sub> PuF <sub>4</sub>	RhF <sub>5</sub>	PtF <sub>6</sub>		
3	FH MnH PmCl	XeF <sub>2</sub> FeI <sub>2</sub> SmF <sub>2</sub>	CoF <sub>3</sub> EuI <sub>3</sub>	PtBr <sub>4</sub> CmF <sub>4</sub>				
4	CoH EuF	PtCl <sub>2</sub> GdI <sub>2</sub>	TbCl <sub>3</sub>	CfF <sub>4</sub>				

# Prévision des valences

- On peut rationaliser les valeurs des valences en indiquant qu'un atome peut exhiber plusieurs valences, de même parité dans une molécule, en introduisant la notion de:
  - Valence minimale  $v_{\min}$  = nombre d'électrons célibataires dans l'état fondamental
  - Valence maximale  $v_{\max}$  égale au nombre total d'électrons de valence
  - $v$  variant par pas de deux unités entre ces limites.

# Valences possibles

[illegible]

# Caractère métallique

Métaux, non métaux

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

# Caractère métallique

Métaux, non métaux, métaloïde

Les métaux forment des cations et les non métaux des anions

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2																		
3																		
4																		
5																		
6																		
7																		

Legend:

- Métaux (Orange)
- Métalloïdes (Brown)
- Non-métaux (Green)

Elements labeled in the diagram:

- Germanium (Ge)
- Antimoine (Sb)
- Polonium (Po)
- Silicium (Si)
- Arsenic (As)
- Tellure (Te)

# Cations stables

		H <sup>+</sup>												
		1	2				7	8	9	10	11	12	13	14
2		Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>											
3		Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	3										Al <sup>3+</sup>
4		K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>					Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>			Cu <sup>+</sup> Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	
5		Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>								Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	In <sup>+</sup> In <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup> Sn <sup>4+</sup>
6		Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>								Au <sup>+</sup> Au <sup>3+</sup>	Hg <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup>	Tl <sup>+</sup> Tl <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup> Pb <sup>4+</sup>
7			Ra <sup>2+</sup>											

# Anions stables

$H^-$					18
	14	15	16	17	
		$N^{3-}$	$O^{2-}$	$F^-$	
		$P^{3-}$	$S^{2-}$	$Cl^-$	
			$Se^{2-}$	$Br^-$	
				$I^-$	

# Acides et bases de Lewis

- Un **acide** est une entité capable de **capter un doublet** d'électrons; c'est un centre possédant une orbitale vacante : le proton  $H^+$  , métaux de transition et leurs sels, cations...
- Une **base** est une entité qui peut **céder** un doublet d'électrons : les anions, les hétéroatomes portant des doublets libres...



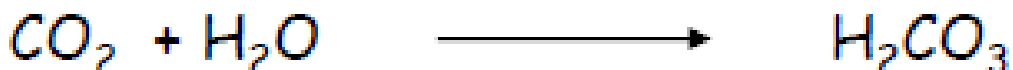
# Les hydracides et oxacides

- Les acides se divisent en deux catégories :  
les **hydracides** et les **oxacides**.
- Les **hydracides** : formés d'hydrogène et d'un non-métal.  
On nomme ces composés « acide « non-métall»hydrique »; *hydrique* est un suffixe que l'on ajoute au nom du non-métal comme acide chlorhydrique.
- Les **oxacides** comprennent au moins un atome d'hydrogène, un d'oxygène et un autre non-métallique.  
La forme générale de leur nom est « acide (per) non-métallique » ou « acide (hypo) non-métalleux » comme acide perchlorique ou hypochloreux.

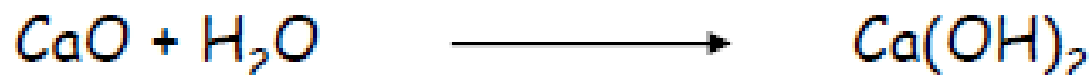
- |                       |              |  |                                |  |                                  |  |                |
|-----------------------|--------------|--|--------------------------------|--|----------------------------------|--|----------------|
| $\text{Li}_2\text{O}$ | $\text{BeO}$ | $\text{B}_2\text{O}_3$                           | $\text{CO}$<br>$\text{CO}_2$   | $\text{N}_2\text{O}, \text{NO}$<br>$\text{NO}_2$   |                                  | $\text{OF}_2$  | —              |
| $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{MgO}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$                          | $\text{SiO}_2$                 | $\text{P}_2\text{O}_3$<br>$\text{P}_2\text{O}_5$   | $\text{SO}_2$<br>$\text{SO}_3$   | $\text{Cl}_2\text{O}$<br>$\text{ClO}_2$<br>$\text{Cl}_2\text{O}_7$ | —              |
| $\text{K}_2\text{O}$  | $\text{CaO}$ | $\text{Ga}_2\text{O}_3$                          | $\text{GeO}_2$                 | $\text{As}_2\text{O}_3$<br>$\text{As}_2\text{O}_5$ | $\text{SeO}_2$<br>$\text{SeO}_3$ | $\text{Br}_2\text{O}$  | —              |
| $\text{Rb}_2\text{O}$ | $\text{SrO}$ | $\text{In}_2\text{O}_3$                          | $\text{SnO}$<br>$\text{SnO}_2$ | $\text{Sb}_2\text{O}_3$<br>$\text{Sb}_2\text{O}_5$ | $\text{TeO}_2$<br>$\text{TeO}_3$ | $\text{I}_2\text{O}_5$   | $\text{XeO}_3$ |
| $\text{Cs}_2\text{O}$ | $\text{BaO}$ | $\text{Tl}_2\text{O}_3$<br>$\text{Tl}_2\text{O}$ | $\text{PbO}$<br>$\text{PbO}_2$ | $\text{Bi}_2\text{O}_3$                            | $\text{PoO}_2$                   |  |                |

# Exemples

Les oxydes acides produisent des acides quand ils réagissent avec l'eau



Les oxydes basiques produisent des bases quand ils réagissent avec l'eau

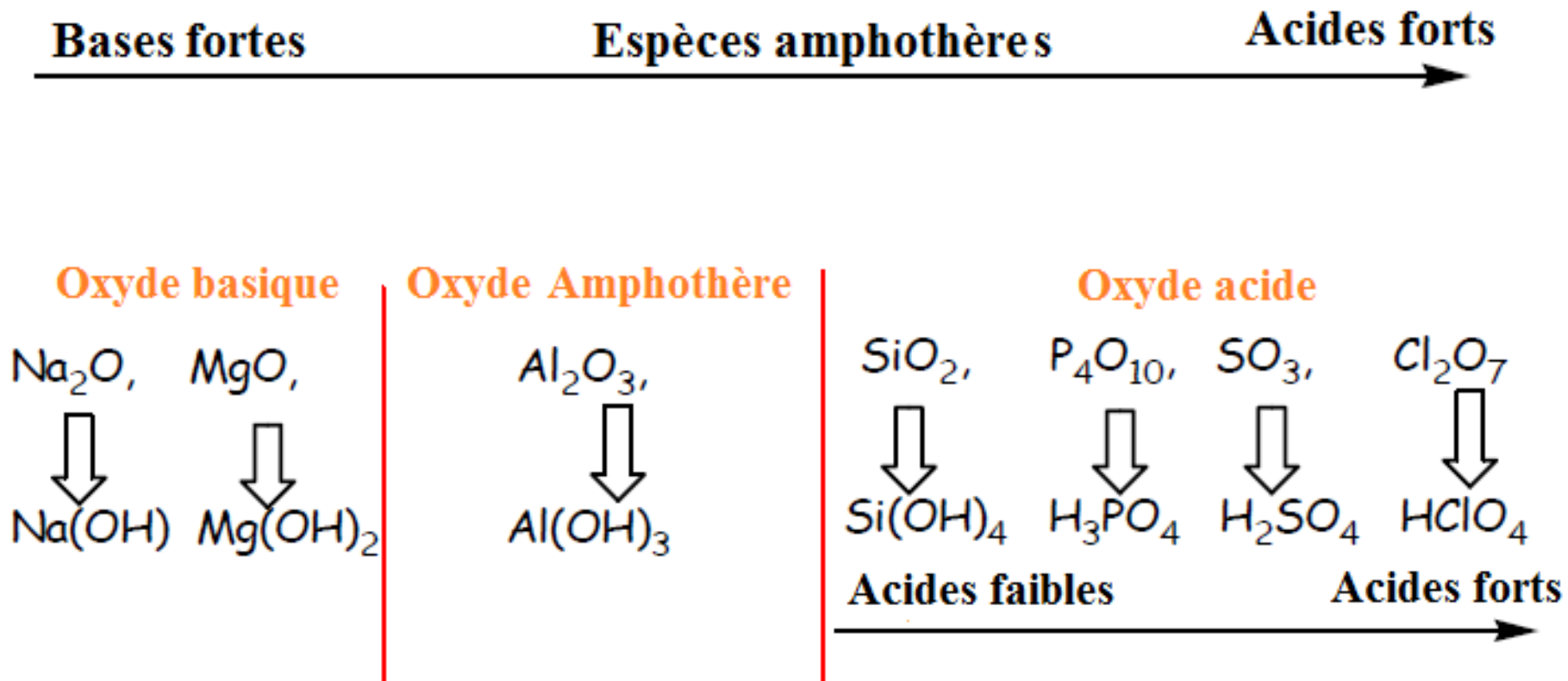


Les oxydes amphotères produisent dans l'eau des hydroxydes qui peuvent réagir avec des acides ou des bases



# Périodicité de l'acidité

- La force de l'acidité croît dans une période quand Z augmente.



# 1- NOMBRE D'OXYDATION

Le nombre d'oxydation est une **grandeur conventionnelle** caractérisant l'état d'oxydation d'un élément dans une espèce chimique donnée. Ce **nombre** permet de:

- Définir les états d'oxydation d'un élément ;
- Caractériser les couples redox que 2 de ces états peuvent former ;
- Préciser si une réaction est de nature électrochimique (réaction d'oxydoréduction) ou chimique.

Deux méthodes sont employées pour déterminer sa valeur.

**Conventions de l'IUPAC.** et un **ensemble de règles.**

La méthode 1 s'applique essentiellement **aux composés moléculaires** et elle nécessite de connaître la structure des molécules. Elle repose sur les **valeurs des électronégativités des éléments**. Cette méthode montre que le nombre d'oxydation d'un atome donné dans une molécule est un **nombre entier**.

La méthode 2 conduit à une **valeur moyenne** du **nombre d'oxydation** qui est parfois **fractionnaire**.

Comme le **nombre de charge**, le **nombre d'oxydation** d'un atome dans une espèce chimique est un **nombre algébrique sans dimension**

## **2-DÉFINITION DU NOMBRE D'OXYDATION**

**(IUPAC** International Union of Pure and Applied Chemistry)

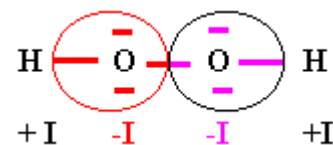
Le **nombre d'oxydation** d'un atome  $X$ , noté  **$no(X)$** , dans une espèce chimique donnée est le **nombre de charge** qu'aurait cet atome si tous les **électrons de chaque liaison** aboutissant à cet atome étaient attribués à l'atome **le plus électronégatif**.

Lorsque les atomes liés sont identiques, les électrons de la (ou des) liaisons sont **équitablement** distribués entre ces deux atomes.

# 3-EXEMPLES

**Molécule de chlorure d'hydrogène HCl** : les électrons de la liaison H-Cl sont attribués au chlore. L'atome d'hydrogène perd donc son électron:  $\text{no}(\text{H}) = + \text{I}$  et  $\text{no}(\text{Cl}) = - \text{I}$ .

**Molécule d'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**: Le doublet de la liaison O-O est partagé entre les 2 atomes O. Ceux des liaisons H-O sont attribués aux atomes O. Les atomes H perdent 1 électron, d'où  $\text{no}(\text{H}) = + \text{I}$ , d'où  $\text{no}(\text{O}) = - \text{I}$ .



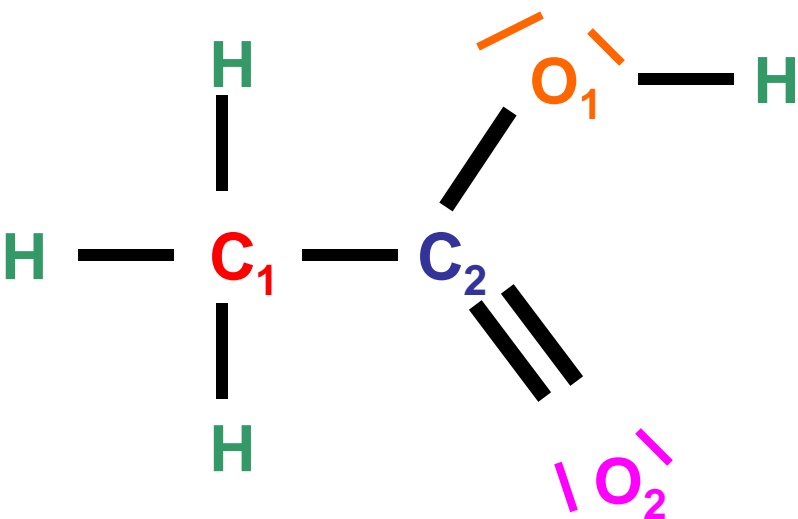
**Corps simples H<sub>2</sub>** : Les 2 atomes jouent des rôles identiques. On distribue équitablement les électrons de la liaison. On trouve  $\text{no}(\text{H}) = 0$

**Ions simples** On prend pour nombre d'oxydation, le nombre de charge des ions qui constituent le réseau ionique.

Dans NaCl, on a les valeurs suivantes:  $\text{no}(\text{Na}) = + \text{I}$  et  $\text{no}(\text{Cl}) = - \text{I}$ .

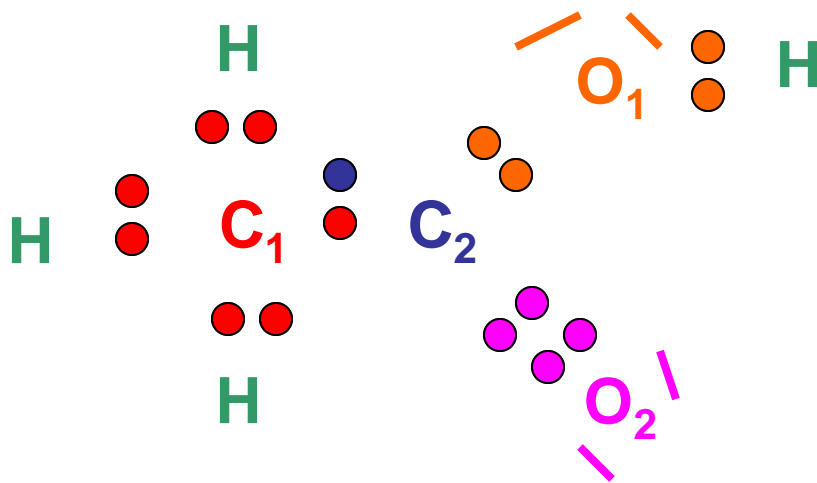
Acide acétique : CH<sub>3</sub>COOH

La structure de cette molécule est bien connue.



X représente l'électronégativité

$$X_O > X_C > X_H$$



$$C_1 : n.o = (7-4).(-1) = - III$$

$$C_2 : n.o = (1-4).(-1) = + III$$

$$O_1 : n.o = (4-2).(-1) = -II$$

$$O_2 : n.o = (4-2).(-1) = -II$$

$$H : n.o = (0-1).(-1) = + I$$



# 4-RÈGLES DE DÉTERMINATION ET LEURS EXCEPTIONS

- 1- Le *nombre d'oxydation* d'un atome dans un **corps simple** est nul.
- 2- Dans un **corps composé**, le nombre d'oxydation de l'**hydrogène** est égal à **+ I** (ou à **- I** si ce corps composé est un **hydrure**).
- 3- Dans un **corps composé**, le nombre d'oxydation de l'**oxygène** est égal à **- II** (ou à **- I** si ce corps composé est un **peroxyde**). D'autres exceptions existent: pour cet élément dans  $O_2F_2$  et dans  $OF_2$  où il vaut respectivement **+ I** et **+ II**.
- 4- La **somme** des *nombre d'oxydation* des atomes  $X_i$  constituant un composé est égale à **0** :  $\sum no(X_i) = 0$
- 5- La **somme** des *nombre d'oxydation* des atomes  $X_i$  constituant une espèce ionique est égale à **z**, nombre de charge de cette espèce:

$$\sum no(X_i) = z$$

Les règles 4 et 5 résultent de la conservation du nombre d'électrons de la molécule ou de l'ion : les électrons perdus par certains atomes sont évidemment gagnés par les autres. .

# 5-OXYDANT-REDUCTEUR

L'**oxydation** correspond à la **perte d'électrons** par un corps et la **réduction** au processus inverse de **fixation d'électrons**.

Un corps qui perd des électrons est donc oxydé.

Un corps qui gagne des électrons est au contraire réduit.

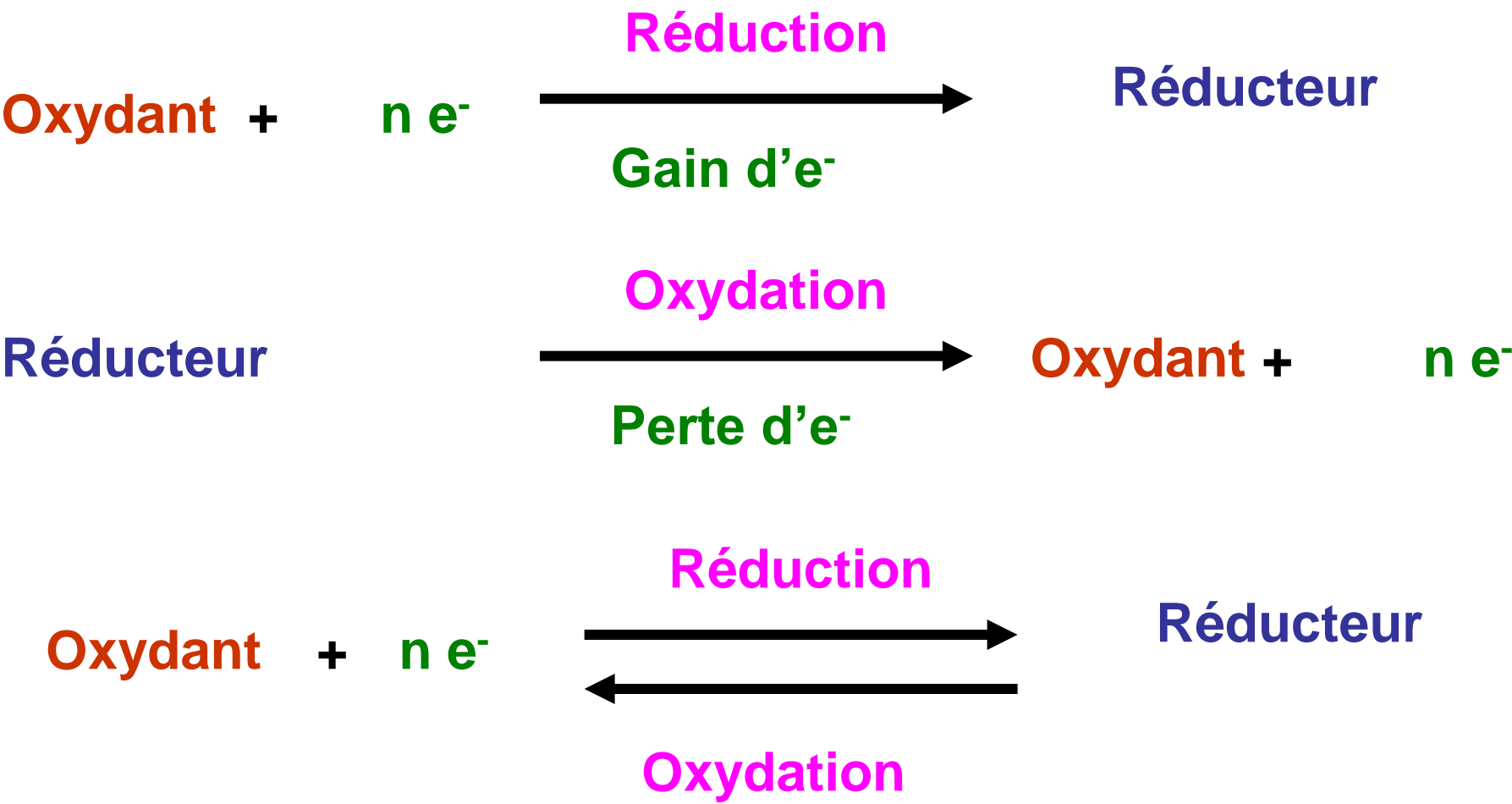
Dans les réactions d 'oxydoréduction les électrons sont transférés d'un corps à un autre.

Le corps qui libère des électrons (et les perd donc) est oxydé et est nommé le réducteur de la réaction.

Le corps qui capte les électrons est réduit et est nommé l'oxydant de la réaction.

Au cours de la réaction :

l'oxydant est réduit et le réducteur est oxydé.

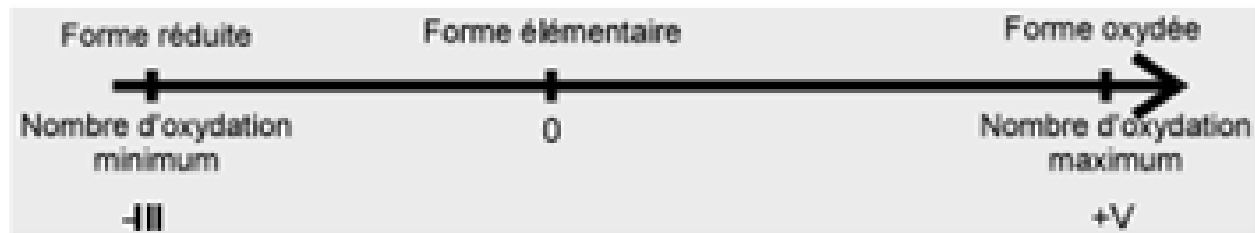


# Caractère rédox

- Plus l'électronégativité  $\chi$  est grande plus le caractère oxydant est marqué.
- Plus l'électronégativité  $\chi$  est faible plus le caractère réducteur est fort.
- On a donc un caractère réducteur très fort à gauche du tableau et un caractère oxydant très marqué pour les éléments des colonnes 16 et 17. Lorsque deux atomes A et B sont en présence, le plus électronégatif des deux joue le rôle d'oxydant.

# Exemples

- Le phosphore



P:  $3s^2 3p^3$ .

Il peut perdre 5 électrons pour atteindre le NO max de +V  
Il peut gagner 3 électrons pour saturer sa sous-couche 3p  
et avoir le NO min de -III.

# Périodicité des nombres d'oxydation

[illegible]

# Périodicité des nombres d'oxydation

[illegible]