

plan

réactions chimiques

réactions avec transfert d'électrons d'une espèce à une autre
sans transfert d'électrons.

liaison ionique / liaison covalente

formules de Lewis d'un atome, d'un composé covalent

formules de Lewis: règle de l'octet

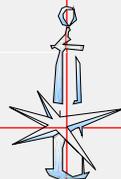
formes des molécules polyatomique:

Répulsion entre Paires d'électrons des Couches de Valence

réactions d'oxydo-réduction



notion d'état d'oxydation d'un élément
dans une espèce chimique



réactions chimiques

deux grandes classes de réactions chimiques =

avec transfert d'électrons d'une espèce à une autre
(espèce: élément, composé, ou ion)

sans transfert d'électrons.

réactions d'oxydo-réduction

oxydo-réduction, exemples



Charge Na 0 \longrightarrow +1

Charge S 0 \longrightarrow -2



Charge Ca 0 \longrightarrow +2

Charge O 0 \longrightarrow -2

des électrons sont cédés
par les atomes du métal, Na ou Ca,
vers les atomes de non-métal, S ou O

Na^+ , Ca^{2+} , S^{2-} , O^{2-} : config' gaz rare

notion d'état d'oxydation d'un élément dans une espèce chimique

NO(élément libre) = 0

somme NO(éléments) = charge nette du composé

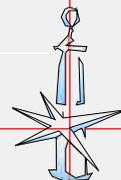
NO=

Na, K, ... +1

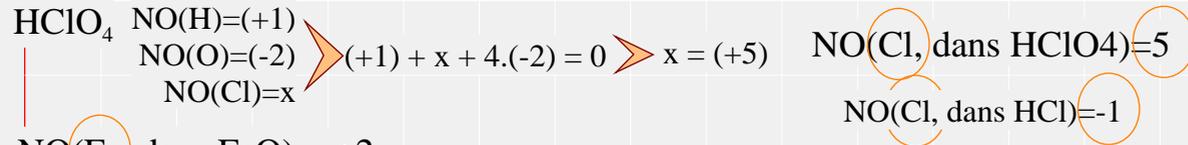
Ca, Mg, ... +2

H +1

O -2



calcul de l'état d'oxydation d'un élément dans un composé



réaction d'oxydo-réduction = variation de l'état d'oxydation

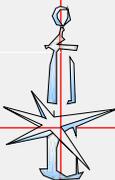
un élément peut avoir un nombre d'oxydation variable
suivant les composés dans lesquels il entre

quand l'état d'oxydation d'un élément augmente, on dit qu'il est oxydé.

quand l'état d'oxydation d'un élément diminue, on dit qu'il est réduit

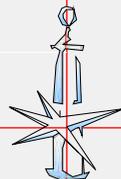
oxydation = perte d'électrons

réduction = gain d'électrons.



utiliser les bilans d'oxydo-réduction des éléments pour équilibrer les équations des réactions

ex: formation de soufre par réduction de SO₂ par H₂S

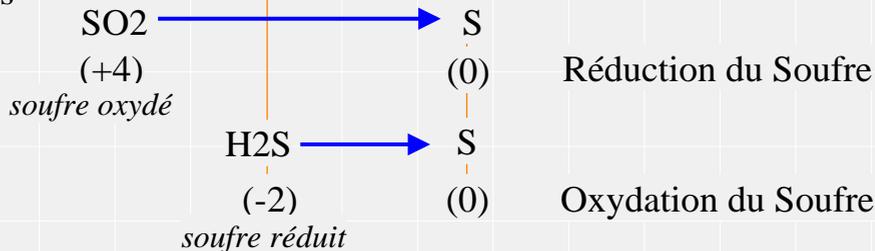


utiliser les bilans d'oxydo-réduction des éléments pour équilibrer les équations des réactions

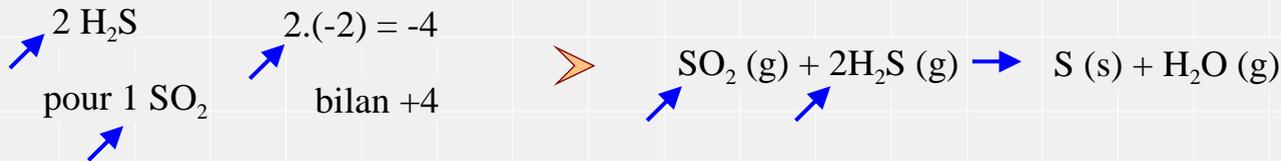
ex: formation de soufre par réduction de SO_2 par H_2S



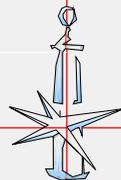
= 'couplage' de deux réactions



pour que l'échange d'électrons soit équilibré, il faut mettre en jeu



on équilibre les produits en conséquence



liaison ionique / liaison covalente.

Na Cl
réaction métal avec non-métal ➤ composé ionique

les électrons des couches externes sont transférés d'un atome à l'autre

Na⁺

Cl⁻

attraction électrostatique ➤

Na⁺

Cl⁻

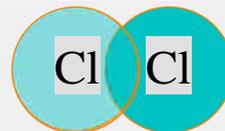
liaison ionique

liaison ionique possible uniquement entre
un métal d'énergie d'ionisation faible
et un non-métal d'affinité électronique élevée

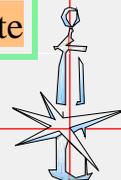


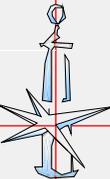
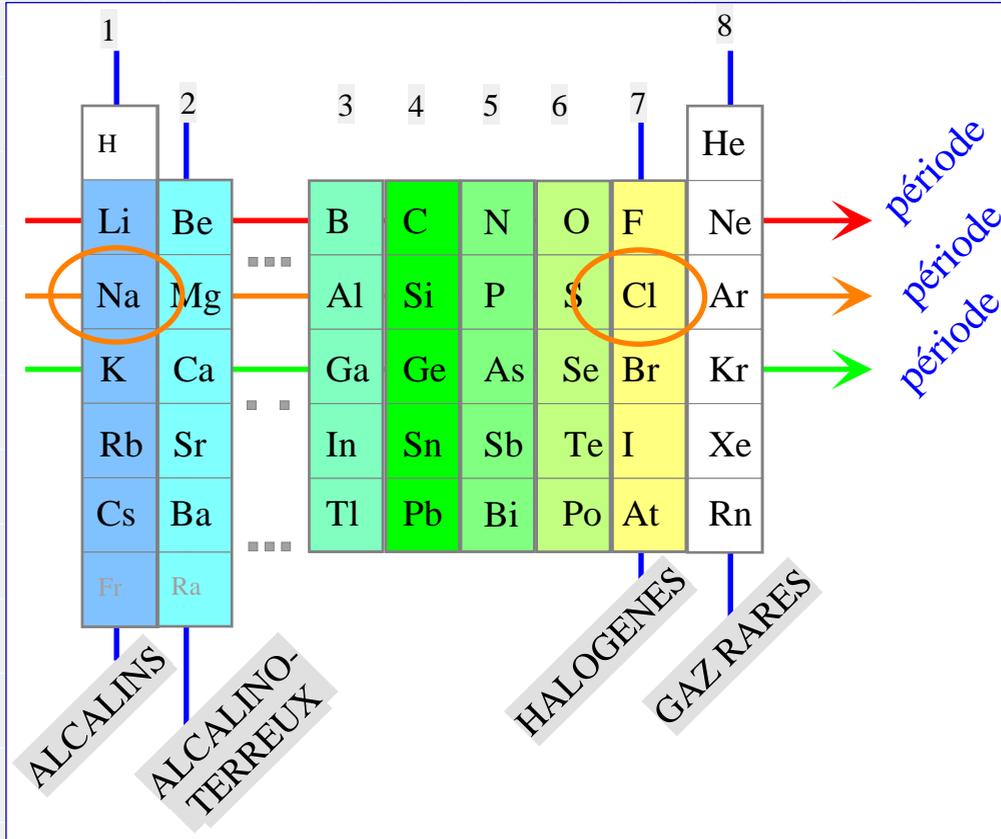
G.N.Lewis, 1916, propose autre type de liaison chimique

les deux atomes mettent en commun une paire d'électrons

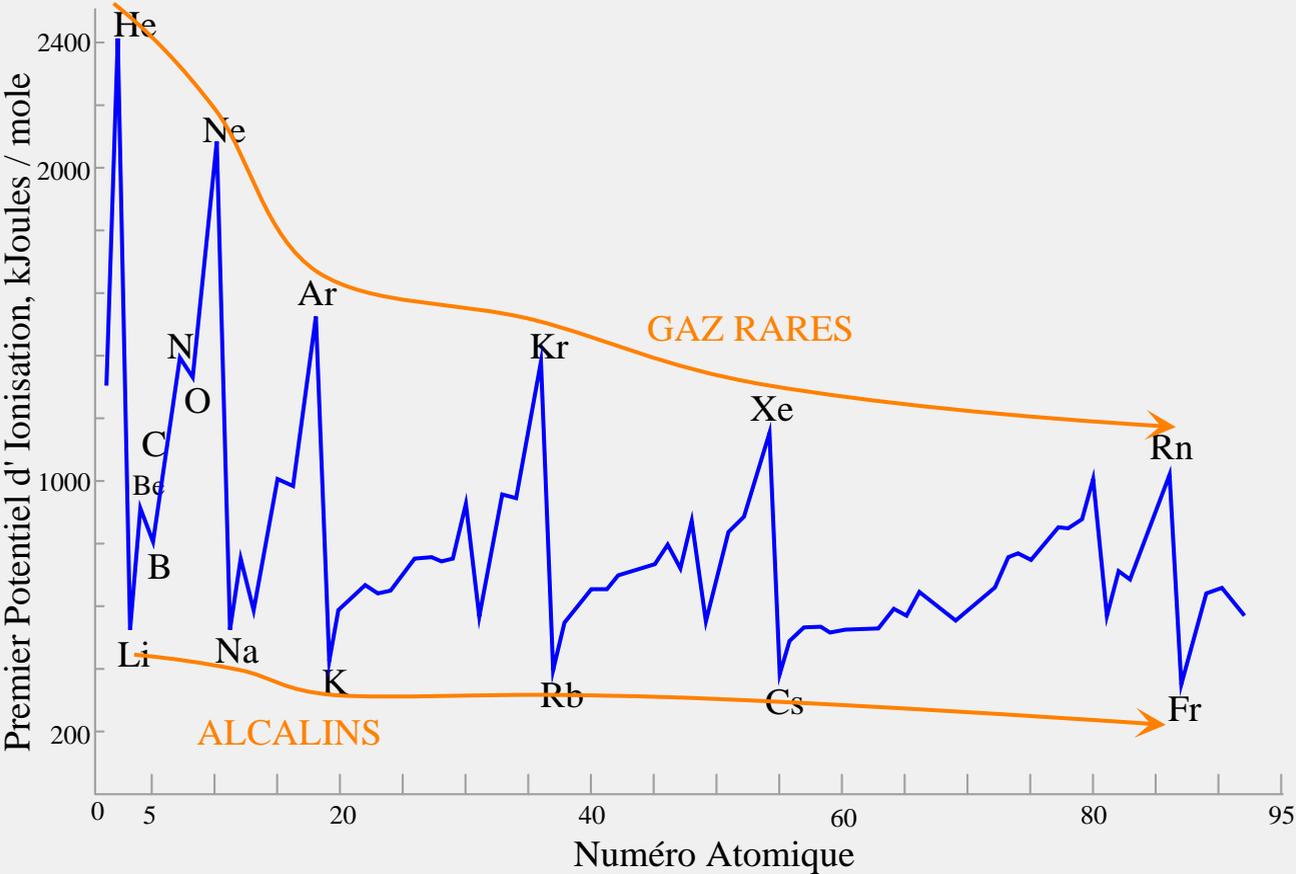


➤ liaison covalente

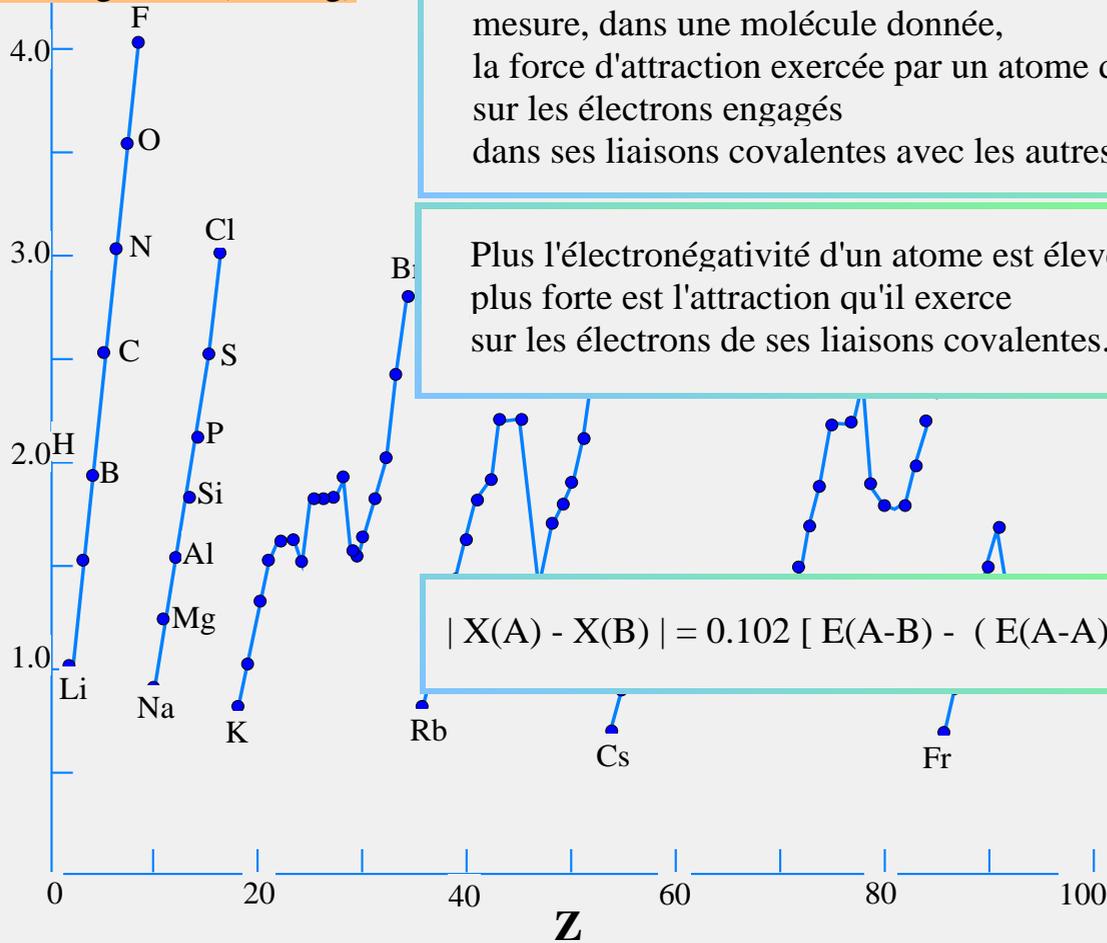




Le premier potentiel d'ionisation en fonction du numéro atomique



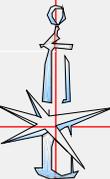
Electronégativité (Pauling)



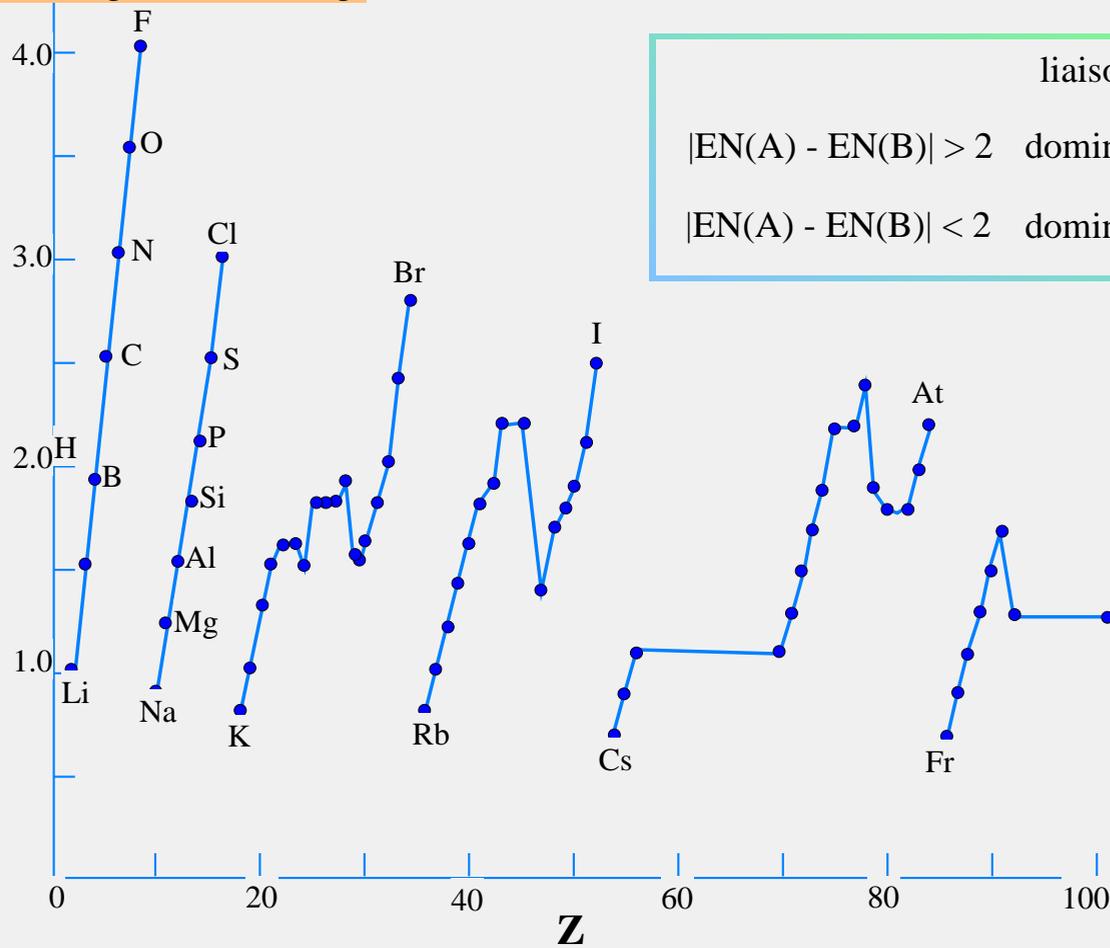
mesure, dans une molécule donnée,
la force d'attraction exercée par un atome donné
sur les électrons engagés
dans ses liaisons covalentes avec les autres atomes

Plus l'électronégativité d'un atome est élevée,
plus forte est l'attraction qu'il exerce
sur les électrons de ses liaisons covalentes.

$$| X(A) - X(B) | = 0.102 [E(A-B) - (E(A-A) \cdot E(B-B))^{1/2}]$$



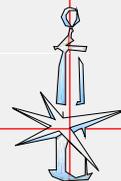
Electronégativité (Pauling)



liaison A-B

$|EN(A) - EN(B)| > 2$ dominante ionique

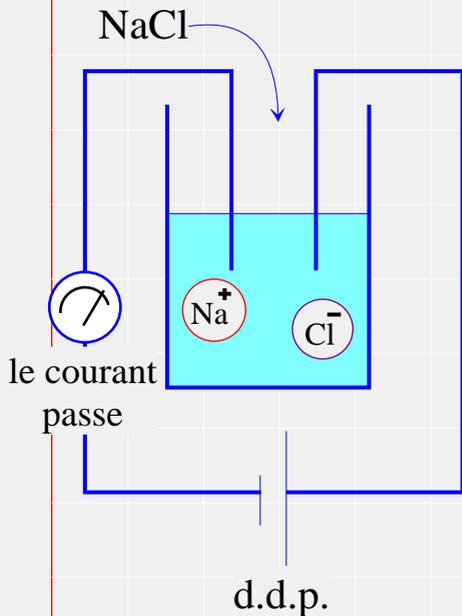
$|EN(A) - EN(B)| < 2$ dominante covalente



liaison ionique et composés ioniques

Q: à quoi reconnaît on la présence d'ions ?

une solution qui contient des ions conduit le courant électrique



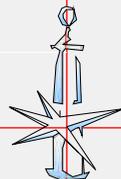
NaCl , CaCl_2 , ...: électrolytes.

Sucrose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$: non-électrolytes

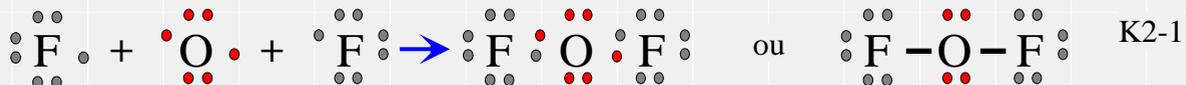
électrolytes = DISSOCIATION

faible / fort = degré de dissociation

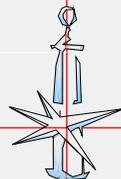
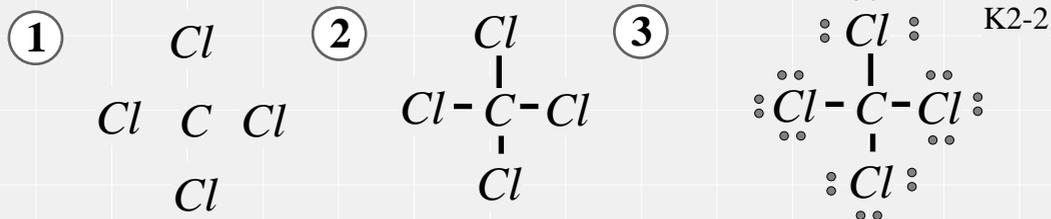
conductivité électrique



formation de composés covalents, exemples



composé ionique



formule de Lewis d'un atome (ou ion)

formule de Lewis d'un atome
('electron - dot formula')

représenter uniquement les électrons de valence de l'atome

"électron de valence"
= électron **engagé dans les liaisons**
= électron de la **couche externe**

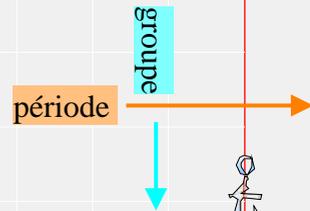
position (groupe) d'un élément dans le tableau périodique



nombre d'électrons de valence

pour un élément
d'un groupe principal (1..8, ou IA..VIIA)
nombre d'électrons de valence
numéro d'ordre du groupe

| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|------|------|------|------|-----|-----|------|------|
| Li • | •Be• | •B• | •C• | •N• | •O• | •F• | •Ne• |
| Na • | •Mg• | •Al• | •Si• | •P• | •S• | •Cl• | •Ar• |
| K • | •Ca• | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |



électrons de valence et nombre de liaisons formées par un atome

le nombre ("préférée") de liaisons d'un atome dépend du nombre de ses électrons de valence

Famille

nombre de liaisons

Fluor, Chlore, ...



une liaison (souvent)

Oxygène, Soufre



deux liaisons (souvent)

Azote, Phosphore



trois liaisons (souvent)

Carbone, Silicium



quatre liaisons *toujours*

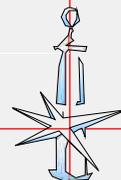


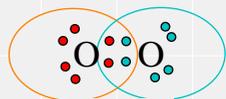
Schéma de Lewis → Règle de l'Octet

Quand un composé se forme, il tend à suivre la Règle de l'Octet

Règle = les Atomes (*) mettent en commun leurs électrons jusqu'à se trouver entourés de HUIT électrons de valence

(*) sauf l'Hydrogène, qui "préfère" avoir DEUX électrons

La Règle marche surtout pour les éléments de la seconde période
Nombreuses exceptions, surtout pour la troisième période (orbitales d)



4 liaisons

3 liaisons

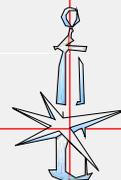
2 liaisons

1 liaison

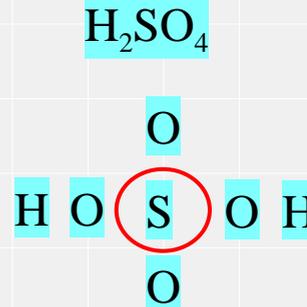
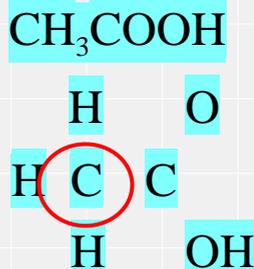
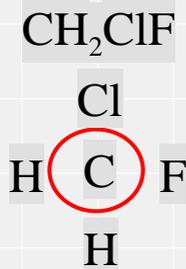
H et F

n'ont qu'un électron à partager >
ne peuvent être engagés
qu'en une seule liaison

toujours en position terminale



L'arrangement atomique global de la molécule est donné par sa formule



l'atome central :

En général,
quand il y a un atome central unique dans la molécule,
c'est lui que l'on donne en premier dans la formule chimique



Exception

quand le premier atome de la formule est l'Hydrogène ou le Fluor,
l'atome central est le second atome de la formule

Quel est l'atome central dans les molécules suivantes ?

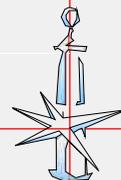


tableau des liaisons

formule chimique  nombre d'électrons autour de chaque atome

 tableau des liaisons

 nombre de liaisons



| | électrons d'octet | électrons de valence |
|--------------|-------------------|----------------------|
| H | 1 x 2 = 2 | 1 x 1 = 1 |
| N | 1 x 8 = 8 | 1 x 5 = 5 |
| O | 3 x 8 = 24 | 3 x 6 = 18 |
| total | 34 | 24 |

TOe **TVe**

TOe - total des "électrons d'Octet", 8 par atome (ou 2 pour H)

TVe - Total des électrons de Valence

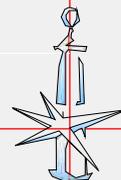


tableau des liaisons → nombre de liaisons, et de doublets libres

du tableau des liaisons,
se déduit le nombre de liaisons dans le composé,
et le nombre d'électrons engagés dans les liaisons

| HNO_3 | électrons d'octet | électr. de valence |
|----------------|-------------------|--------------------|
| H | $1 \times 2 = 2$ | $1 \times 1 = 1$ |
| N | $1 \times 8 = 8$ | $1 \times 5 = 5$ |
| O | $3 \times 8 = 24$ | $3 \times 6 = 18$ |
| total | 34 TOe | 24 TVe |

1 liaison = 2 électrons
(chaque atome "apporte" un électron)

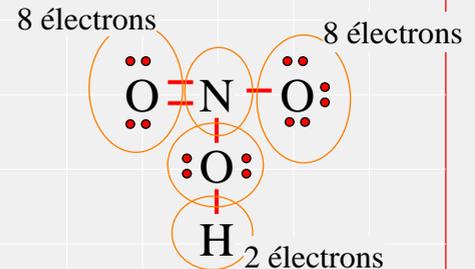
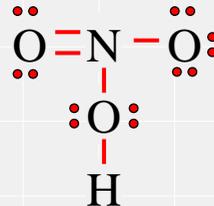
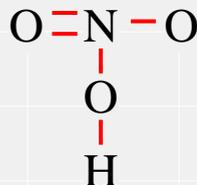
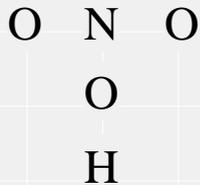
$$\text{TOe} - \text{TVe} = 34 - 24 = 10$$

10/2 = 5 liaisons covalentes

sur les 24 électrons de valence,
10 sont engagés dans les liaisons,
restent 14 non liés

5 liaisons
covalentes

14 électrons
non liés



les électrons restants (= non liés) sont placés autour des atomes,
de façon à ce que chacun réalise la règle de l'octet

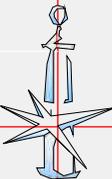


schéma de Lewis de CO₂

| | électrons d'octet | | électrons de valence | |
|-------|-------------------|--|----------------------|--|
| C | 1 x 8 = 8 | | 1 x 4 = 4 | |
| O | 2 x 8 = 16 | | 2 x 6 = 12 | |
| total | 24 | | 16 | |
| | TOe | | TVe | |

$$\text{TOe} - \text{TVe} = 24 - 16 = 8$$

4 liaisons covalentes

sur les 16 électrons de valence, 8 sont engagés dans les liaisons, restent 8 non liés

'stratégie' du dessin d'un schéma de Lewis

1/ disposer les atomes

(H et F ne sont jamais en position centrale)
en général, dans la molécule AB_n,
A est central, et les B disposés autour

2/ utiliser les nombres d'électrons:

Total = 16 e⁻ dans CO₂,
dont 8 électrons utilisés pour former 4 liaisons
et 8 restant pour compléter le schéma de Lewis
(= que chaque atome ait 8 électrons)

disposer les atomes

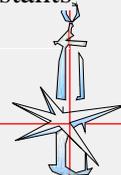
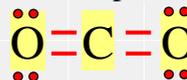


dessiner les liaisons



!! nécessairement
liaisons doubles !!

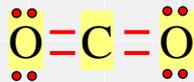
placer les e⁻ restants



'liaison double'

= deux atomes liés par deux paires d'électrons

exemple de CO₂



exemple de C₂H₄ éthylène

$4 \cdot 2 + 2 \cdot 8 = 24$ électrons d'Octet

$4 \cdot 1 + 2 \cdot 4 = 12$ électrons de valence

$(24 - 12)/2 = 6$ liaisons

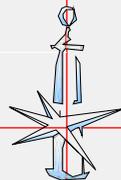
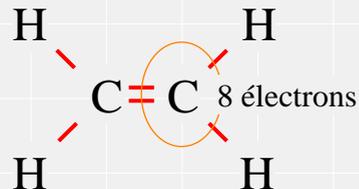


schéma de Lewis de ClO₄⁻

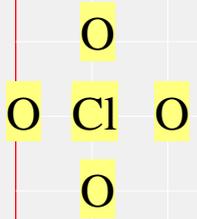
| | électrons d'octet | électrons de valence |
|--------|-------------------|----------------------|
| Cl | 1 x 8 = 8 | 1 x 7 = 7 |
| O | 4 x 8 = 32 | 4 x 6 = 24 |
| charge | | 1 |
| total | 40 | 32 |
| | TOe | TVe |

$$TOe - TVe = 40 - 32 = 8$$

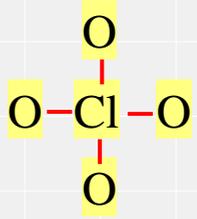
4 liaisons covalentes

sur les 32 électrons de valence, 8 sont engagés dans les liaisons, restent 24 non liés

disposer les atomes



dessiner les liaisons



placer les e- restants

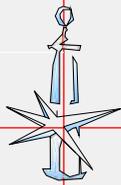
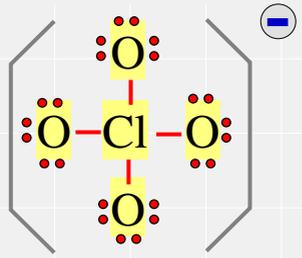


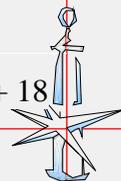
schéma de Lewis, exemples

| | | | | électrons d'octet | électr. de valence | | | |
|---------------------|--|----|---|-------------------|--------------------|------------|------------|------------|
| CH ₂ ClF | | Cl | | H | 2 x 2 = 4 | 2 x 1 = 2 | | |
| | | H | C | F | C | 1 x 8 = 8 | 1 x 4 = 4 | |
| | | | H | | Cl,F | 2 x 8 = 16 | 2 x 7 = 14 | |
| | | | | | total | 28 | 20 | = 4.2 + 12 |

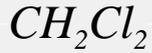
| | | | | | | | | |
|-----------------|--|---|---|---|-------|------------|------------|------------|
| SO ₂ | | O | S | O | S | 1 x 8 = 8 | 1 x 6 = 6 | |
| | | | | | O | 2 x 8 = 16 | 2 x 6 = 12 | |
| | | | | | total | 24 | 18 | = 3.2 + 12 |

| | | | | | | | | |
|-------------------------------|--|---|---|---|--------|------------|------------|------------|
| SO ₄ ²⁻ | | | O | | S | 1 x 8 = 8 | 1 x 6 = 6 | |
| | | O | S | O | O | 4 x 8 = 32 | 4 x 6 = 24 | |
| | | | | | charge | | 2 | |
| | | | | O | total | 40 | 32 | = 4.2 + 24 |

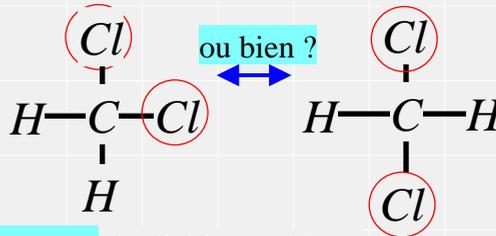
| | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--|---|---|---|-------|-----------|------------|------------|--|
| H ₃ PO ₄ | | | O | | H | 3 x 2 = 6 | 3 x 1 = 3 | | |
| | | H | O | P | O | H | 4 x 8 = 32 | 4 x 6 = 24 | |
| | | | | | P | 1 x 8 = 8 | 1 x 5 = 5 | | |
| | | | | O | total | 46 | 32 | = 7.2 + 18 | |



les formules de Lewis ne décrivent pas la forme des molécules



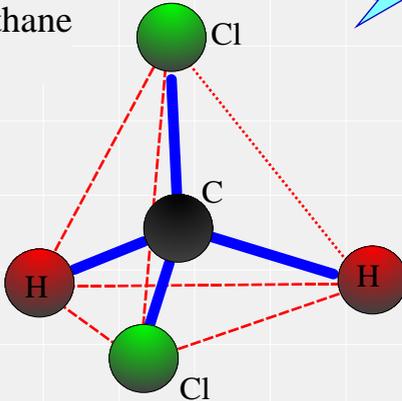
dichlorométhane



on n'a jamais observé d'isomères du dichlorométhane

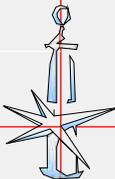
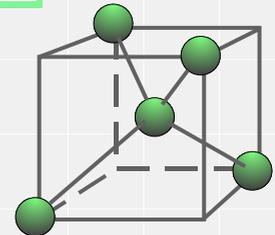
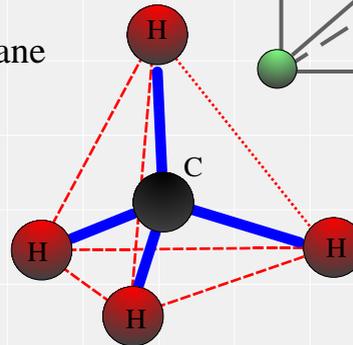
Q: comment orienter les liaisons C-H et C-Cl de manière à avoir une seule géométrie pour les deux formules de Lewis

DiChloroMéthane
 CH_2Cl_2



R: dans l'espace, le tétraèdre

Méthane
 CH_4



VSEPR Valence-Shell Electron-Pair Repulsion

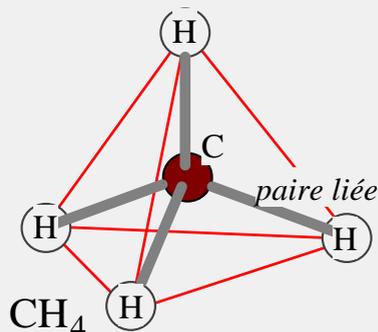
Répulsion entre Paires d'électrons des Couches de Valence

prédire les formes des molécules polyatomiques

théorie basée sur le nombre total des doublets d'électrons paires liées (entrant dans des liaisons) et libres de la couche de valence de l'atome central de la molécule

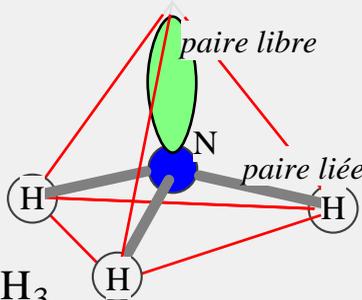
postulat de base

la géométrie de la molécule tend à minimiser les répulsions entre les doublets d'électrons de la couche de valence de l'atome central



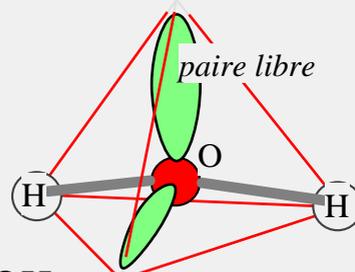
$\widehat{HCH}=109.5^\circ$

tétraèdre



$\widehat{HNNH}=107.3^\circ$

triangle pyramidal



$\widehat{HOH}=104.5^\circ$

angulaire, en V

les doublets tendent à se localiser, dans la couche de valence, le plus loin possible les uns des autres les doublets libres, non engagés dans des liaisons, contribuent à la structure au même titre que les liaisons elles-mêmes

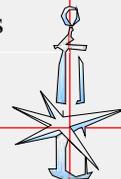


Schéma de Lewis : Structure de la molécule

1. Compter les électrons de valence de tous les éléments.

2. (Connections, Disposition) Déduire de la Formule Chimique les connections probables entre les atomes de

= On se donne une formule chimique, AB_n ,

A est l'atome central, et B entoure l'atome A.

ex: NH_3 , NCI_3 , NO_2 . Dans ces exemples, N est central dans la structure.

= H et F ne sont jamais des atomes centraux.

2. (# de Liaisons) Déterminer le nombre de liaisons dans le composé:

$[\# \text{ total électrons d'Octets (Oe)}] - [\# \text{ total électrons de valence (TVe)}]$

O-e : nombre théorique d'électrons nécessaire

pour que chaque atome de la structure obtienne une configuration électronique de Gaz Rare

TVe : nombre total d'électrons de valence des atomes de la structure.

3. (e- restants) Nombre d'électrons restants, non liés =

$[\text{total électrons de valence (TVe)}] - [\text{électrons utilisés dans les liaisons}]$

Ecrire le schéma: dessiner les connections entre atomes

Ecrire les liaisons

placer les électrons restants sur les atomes

de manière à ce que chacun ait 'son octet'

Attention: l'atome de H se contente de 2 électrons.

