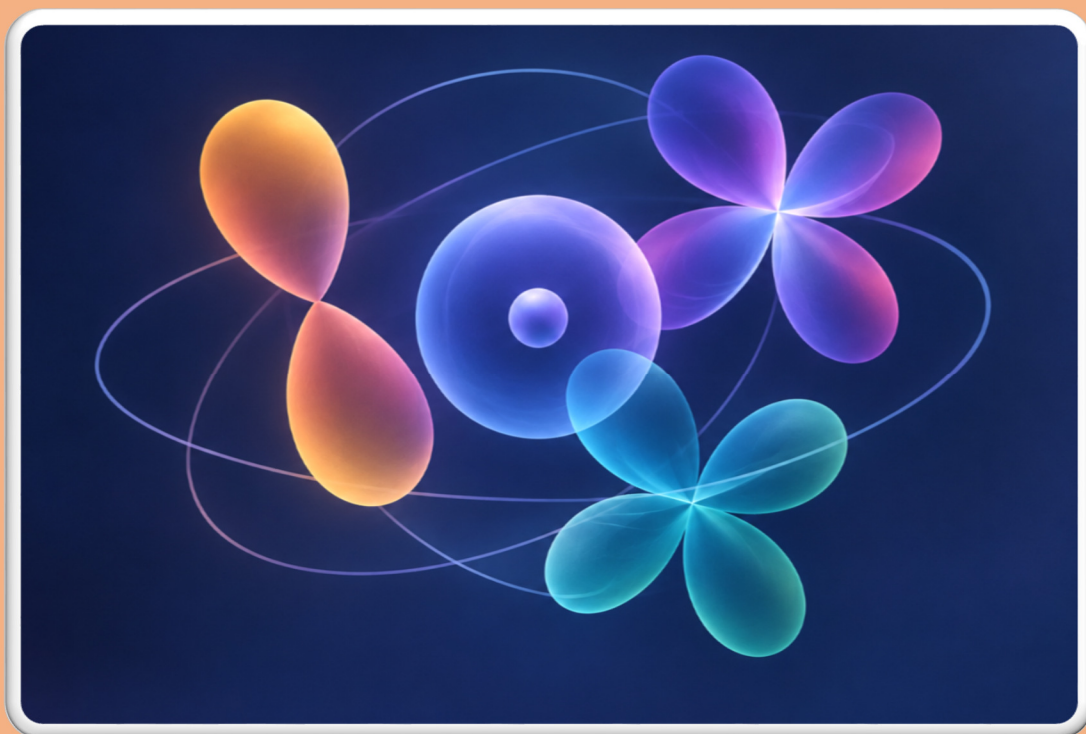




UNIVERSITATEA
DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE
„VICTOR BABEȘ” DIN TIMIȘOARA

RALUCA POP

MIHAIELA ANDONI



COURS DE CHIMIE GENERALE POUR LES ETUDIANTS EN PHARMACIE

MANUALE

Editura „Victor Babeș”

Timișoara, 2026

Editura „Victor Babeș”

Piața Eftimie Murgu nr. 2, cam. 316, 300041 Timișoara

Tel./Fax 0256 495 210

e-mail: evb@umft.ro

<https://www.umft.ro/ro/organizare-evb/>

Director: Prof. univ. dr. Sorin Ursoniu

Colecția: MANUALE

Coordonatori colecție: Prof. univ. dr. Codruța Șoica

Prof. univ. dr. Daniel Lighezan

Referent științific: Prof. univ. dr. Codruța Șoica

Indicativ CNCIS: 324

© 2026

Toate drepturile asupra acestei ediții sunt rezervate. Reproducerea parțială sau integrală a textului, pe orice suport, fără acordul scris al autorilor este interzisă și se va sancționa conform legilor în vigoare.

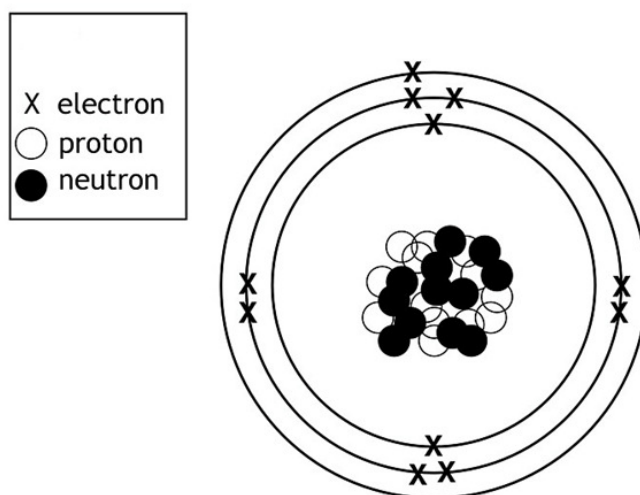
ISBN 978-606-786-629-2

SOMMAIRE

I. L'ATOME. STRUCTURE ATOMIQUE	4
I.1. LE NOYAU ATOMIQUE	4
I.2. MODÈLES ATOMIQUES	15
I.3. CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE	30
II. PROPRIÉTÉS PÉRIODIQUES DES ÉLÉMENTS	39
II.1. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES PÉRIODIQUES DES ÉLÉMENTS	42
II.2. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES PÉRIODIQUES DES ÉLÉMENTS	48
III. LIAISON CHIMIQUE	52
III.1. LIAISON IONIQUE	53
III.2. STRUCTURES DE LEWIS	55
III.3. LIAISON COVALENTE	57
III.4. FORCES INTERMOLECULAIRES	76
IV. CALCULS STOÉCHIOMÉTRIQUES	82
V. NOTIONS DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE	88
V.1. ÉQUILIBRE CHIMIQUE	90
VI. ÉTATS D'AGRÉGATION	94
VI.1. DIAGRAMMES DE PHASES	95
VII. LE SOLIDE CRISTALLIN	101
VII.1. LIAISON MÉTALLIQUE	101
VII.2. STRUCTURES IONIQUES	103
RÉFÉRENCES	109

I. L'ATOME. STRUCTURE ATOMIQUE

I.1. LE NOYAU ATOMIQUE

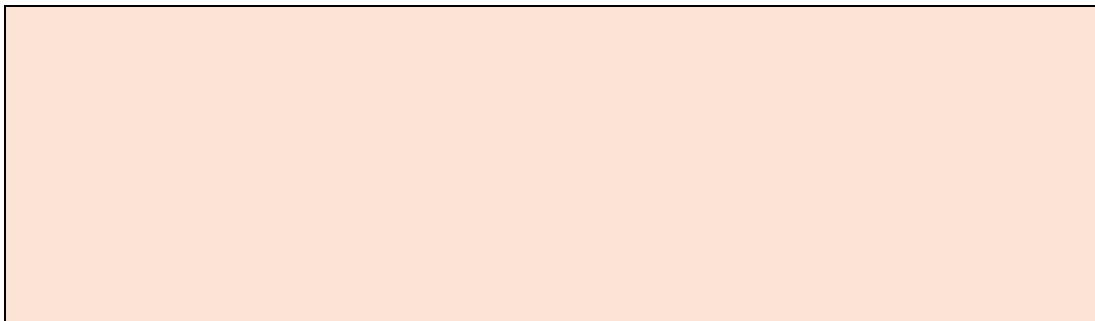


CONCEPTS DE BASE

- particules élémentaires
- numéro atomique et numéro de masse
- radioactivité

OBJECTIFS D'APPRENTISSAGE

- déterminer la composition des noyaux à partir du numéro atomique et du nombre de masse
- identification des isotopes, des isotones et des isobares
- calcul de la masse atomique relative
- prédire la stabilité des nucléides
- identifier les principaux types de désintégration nucléaire



I.1.1. STRUCTURE DU NOYAU ATOMIQUE

L'atome est la plus petite unité constitutive de la matière qui possède les propriétés d'un élément chimique. L'atome est composé d'un noyau (la partie centrale, qui contient des protons et des neutrons) et d'une couche électronique, constituée d'électrons.

Les principales caractéristiques du noyau atomique sont les suivantes :

- le noyau est situé au centre de l'atome et a une forme sphérique ;
- il représente environ 99,9 % de la masse de l'atome ;
- il est caractérisé par les paramètres suivants : Z (numéro atomique, représente le nombre de protons dans le noyau) ; N (nombre de neutrons) et A (numéro de masse, représente le nombre de protons et de neutrons dans le noyau) ; $A = Z + N$;
- un noyau entièrement caractérisé possède un nombre spécifique de protons et de neutrons ; il est appelé nucléide ;
- les particules qui composent le noyau, les protons et les neutrons, sont appelées nucléons ;
- le noyau atomique détermine l'identité de l'atome auquel il correspond.

! Dans un atome neutre, le nombre de protons (charges positives) est toujours égal au nombre d'électrons (charges négatives).

Les particules qui composent l'atome sont caractérisées par leur nombre de masse et leur charge. Il s'agit de : particules élémentaires

- le proton , particule de charge positive (+1) et de nombre de masse $A=1$. Il est symbolisé par 1_1p ou 1_1H ;	
--	--

- le neutron, particule neutre et numéro de masse $A=1$. Il est symbolisé par 1_0n ; - l'électron, particule de charge négative (-1) et $A=0$. Il est symbolisé par ${}^0_{-1}e^-$.	Particules élémentaires 
--	--

Un noyau atomique peut être symbolisé comme suit : ${}^A_Z E$

Exemples : ${}^{12}_6C$; ${}^{42}_{20}Ca$; ${}^{80}_{35}Br$.

La structure de l'atome est illustrée dans la figure ci-dessous :

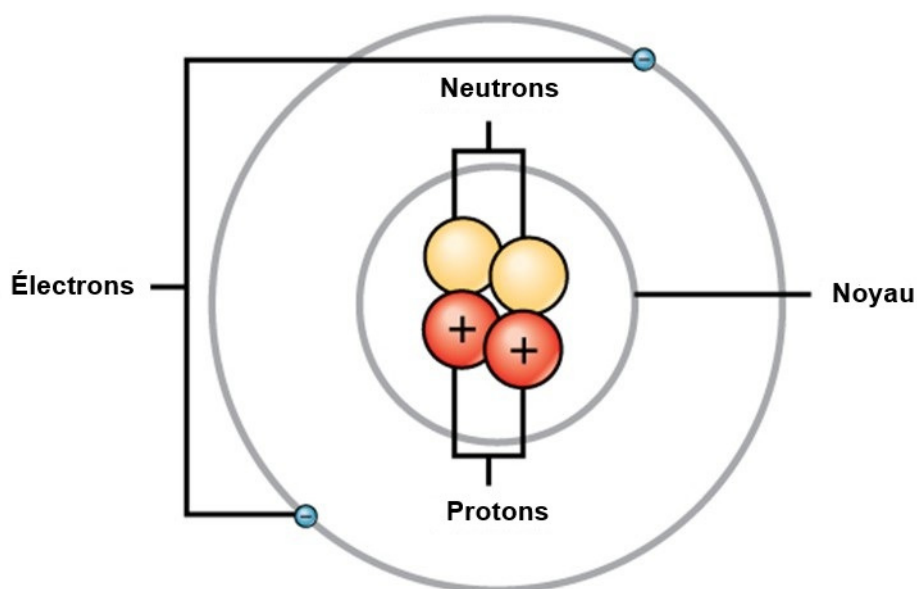


Figure 1. Structure de l'atome [2]

Prenons l'exemple de l'atome d'hélium, dont le nucléide peut être symbolisé par 4_2He . Son noyau contient deux protons et deux neutrons, et la couche électronique est composée de deux électrons. La représentation graphique est illustrée dans la figure 2 :

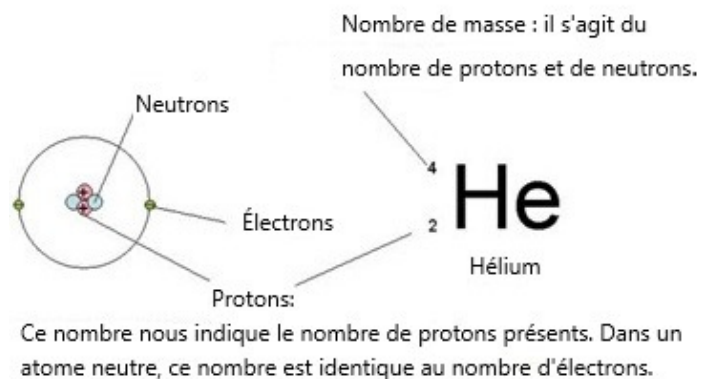


Figure 2. Structure de l'atome d'hélium [3]

Selon la valeur du numéro atomique Z , les noyaux peuvent être divisés en :

- légers : $Z \leq 20$
- moyens : $20 < Z \leq 82$
- lourds : $Z > 82$

I.1.2. ISOTOPES, ISOTONES, ISOBARS

En considérant les relations possibles entre le numéro atomique Z , le nombre de neutrons N et le nombre de masse A , on rencontre les espèces suivantes : isotopes, isotones et isobares.

Les espèces d'atomes qui ont le même nombre de protons, mais un nombre différent de neutrons, sont appelées isotopes (même Z , N et A différents).

Exemple : isotopes de l'oxygène

	A_ZX	${}^{16}_8O$	${}^{17}_8O$	${}^{18}_8O$
	${}_AX$	${}^{16}_O$	${}^{17}_O$	${}^{18}_O$
Élément A		${}^{16}O$	${}^{17}O$	${}^{18}O$
protons		8	8	8
neutrons		8	9	10

Un élément chimique est défini comme un ensemble d'atomes identiques, c'est-à-dire ayant le même nombre de protons, et donc le même numéro atomique Z , et le même nombre d'électrons dans la couche électronique. Un élément chimique peut avoir plusieurs isotopes, selon le nombre

de neutrons dans le noyau. Dans ce cas, sa masse atomique relative est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Masse atomique relative} = \sum \frac{a_i}{100} \cdot A_i$$

où : a_i – abondance relative de l'isotope i (%); A_i – nombre de masse de l'isotope i .

Exemple : le chlore possède deux isotopes, ^{35}Cl et ^{37}Cl , qui se trouvent dans les abondances relatives suivantes : $a^{35}\text{Cl} = 75\%$; $a^{37}\text{Cl} = 25\%$

$$A_{\text{Cl}} = \frac{75}{100} \cdot 35 + \frac{25}{100} \cdot 37 = 35,5$$

! Les valeurs des abondances relatives des différents isotopes sont déterminées expérimentalement et peuvent être trouvées sous forme de tableaux dans la littérature spécialisée.

Les espèces d'atomes qui ont le même nombre de neutrons, mais un nombre différent de protons, sont appelées isotones (même N, Z et A différents).

Exemple : ^3_1H et ^4_2He .

Les espèces d'atomes qui ont le même nombre de masse, mais un nombre différent de protons et de neutrons, sont appelées isobares (même A, Z et N différents).

Exemple : ^3_1H et ^3_2He ; le noyau d'hydrogène possède 1 proton et 2 neutrons, tandis que le noyau d'hélium possède 2 protons et 1 neutron. Le nombre de masse est identique pour les deux espèces, chacune possédant 3 nucléons.

I.1.3. STABILITÉ DES NUCLEES

Un nucléide stable est un nucléide qui ne peut pas être transformé en l'absence d'une quantité supplémentaire d'énergie (provenant de sources externes).

La représentation graphique du nombre de neutrons par rapport au nombre de protons (pour les noyaux stables) montre que les isotopes stables se trouvent dans une bande étroite appelée bande de stabilité [c]. En général, les noyaux stables légers ont approximativement un nombre égal de protons et de neutrons. On observe un nombre de neutrons supérieur à celui des protons pour les noyaux stables de masse atomique plus élevée, en raison des répulsions proton-proton, qui nécessitent un plus grand nombre de neutrons pour compenser ces forces répulsives [4].

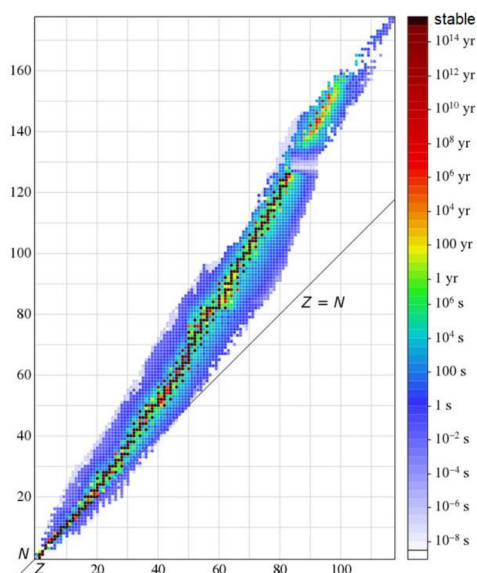


Figure 3. Représentation graphique $N=f(Z)$; bande de stabilité des noyaux [5]

Désintégration radioactive

La radioactivité consiste en la désintégration spontanée des atomes de substances radioactives. Au cours de cette désintégration, les atomes émettent des rayonnements alpha, bêta ou gamma, ce qui donne naissance à des atomes d'un nouvel élément, différent de l'élément initial. Le nucléide initial est appelé nucléide parent ; le nucléide résultant de la désintégration est le nucléide fils. De plus, les nucléides fils peuvent se désintégrer en d'autres atomes ; ainsi, la désintégration radioactive peut se poursuivre jusqu'à l'obtention d'un atome stable comme produit final. En fonction du type de rayonnement produit (alpha, bêta ou gamma), le noyau fils est plus proche de la bande de stabilité que le nucléide parent. De cette manière, la position d'un nucléide par rapport à la bande de stabilité est un bon indicateur de la désintégration radioactive [6,7].

I.1.4. RADIOACTIVITÉ

La réaction chimique implique des changements dans la structure électronique des atomes participant à la réaction. La structure du noyau, le nombre de protons et de neutrons des atomes impliqués dans la réaction reste inchangée. En revanche, la chimie nucléaire traite de l'étude des réactions impliquant des changements dans la structure des noyaux.

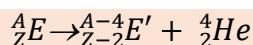
Types de particules présentes dans les réactions nucléaires :

- **les protons et les neutrons**, composants du noyau atomique
- **particules alpha** : noyaux d'hélium (${}^4_2\text{He}$)
- **particules β** : électrons (${}^0_{-1}e^-$)
- **particules β^+** : positons (${}^0_{+1}e^+$)
- **rayonnement gamma** : (${}^0_0\gamma$)

! Le fait que les rayons gamma ne soient pas déviés dans le champ électrique prouve qu'ils n'ont pas de charge électrique. Ce sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde plus courte. Le pouvoir ionisant des rayons gamma est réduit. Les rayons gamma sont produits lorsqu'un noyau passe d'un état d'énergie élevé à un état d'énergie plus faible. L'émission de rayonnement gamma se produit consécutivement aux émissions alpha et bêta. Une fois les particules alpha et bêta émises, il y a une redistribution des particules dans l'atome, un processus qui se produit avec l'émission de rayonnement gamma. [8]

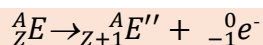
Ainsi, nous pouvons rencontrer les types suivants de réactions de désintégration nucléaire :

Émission alpha : émission d'une particule alpha (α) par le noyau.



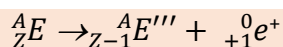
Elle se produit principalement dans les noyaux lourds avec $Z > 82$. Il en résulte un nucléide fils avec un nombre de masse et un numéro atomique inférieurs à ceux du nucléide parent. Par conséquent, le rapport neutrons/protons du nucléide fils sera plus élevé que celui du noyau parent.

Émission β : émission d'un électron.



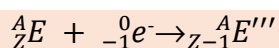
La désintégration bêta se produit principalement dans les nucléides ayant un rapport neutrons/protons plus élevé, c'est-à-dire les noyaux situés au-dessus de la bande de stabilité. Le nombre de masse du nucléide reste inchangé après l'émission d'électrons, mais le nombre de protons augmente et le nombre de neutrons diminue. Il en résulte une β^- , le rapport neutrons/protons est plus faible et le nucléide fils est plus proche de la bande de stabilité que le nucléide père [9].

Émission β^+ : émission d'un positron par le noyau.



L'émission de positons est observée pour les nucléides dont le rapport neutrons/protons est faible. Ces nucléides se trouvent en dessous de la bande de stabilité. La désintégration par positon est la conversion d'un proton en neutron avec émission d'un positon. Le rapport neutrons/protons augmente et le nucléide fils est plus proche de la bande de stabilité que le nucléide père.

Capture d'électrons (capture K) : la stabilisation du nucléide peut également être obtenue par la capture d'un électron propre à l'atome.



Les éléments radioactifs instables qui ont dans leur noyau un excès important de protons par rapport aux neutrons peuvent capturer (leur noyau) un électron de leur propre couche électronique. Un électron sera prélevé de la couche K, la plus proche du noyau. L'électron capturé de la couche K forme un neutron avec un proton du noyau. Ainsi, le nucléide fils formé aura un numéro atomique inférieur d'une unité. Cela augmente le rapport n:p et le nucléide fils est plus proche de la bande de stabilité que le nucléide parent.

Émission gamma : se produit lorsqu'un nucléide passe d'un état excité à son état fondamental en émettant un rayon gamma, un quantum de rayonnement électromagnétique à haute énergie. Les émissions gamma se produisent sans modification du nombre de masse ou du numéro atomique du nucléide [10].

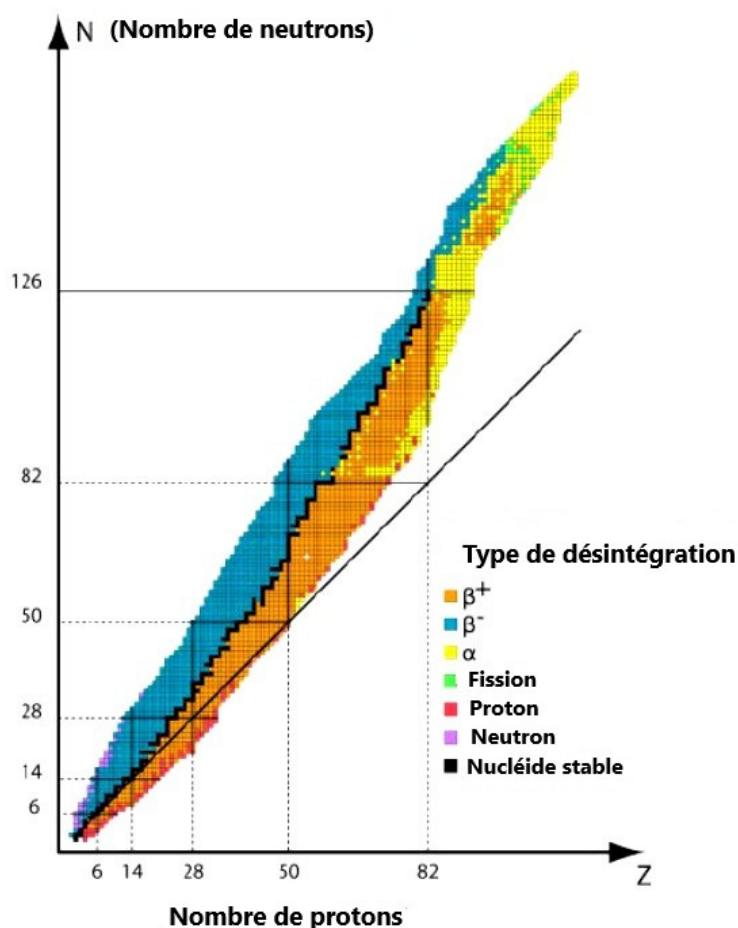


Figure 4. Principaux types de désintégration radioactive en fonction de la stabilité des noyaux [11]

Réactions nucléaires équilibrées [4]

Une équation de réaction nucléaire équilibrée indique qu'il y a un réarrangement des particules subatomiques au cours d'une telle réaction. Les réactions nucléaires obéissent aux lois de conservation de la matière et sont équilibrées de deux manières :

1. La somme des nombres de masse des réactifs est égale à la somme des nombres de masse des produits de la réaction ;
2. La somme des numéros atomiques des réactifs est égale à la somme des numéros atomiques des produits de la réaction.

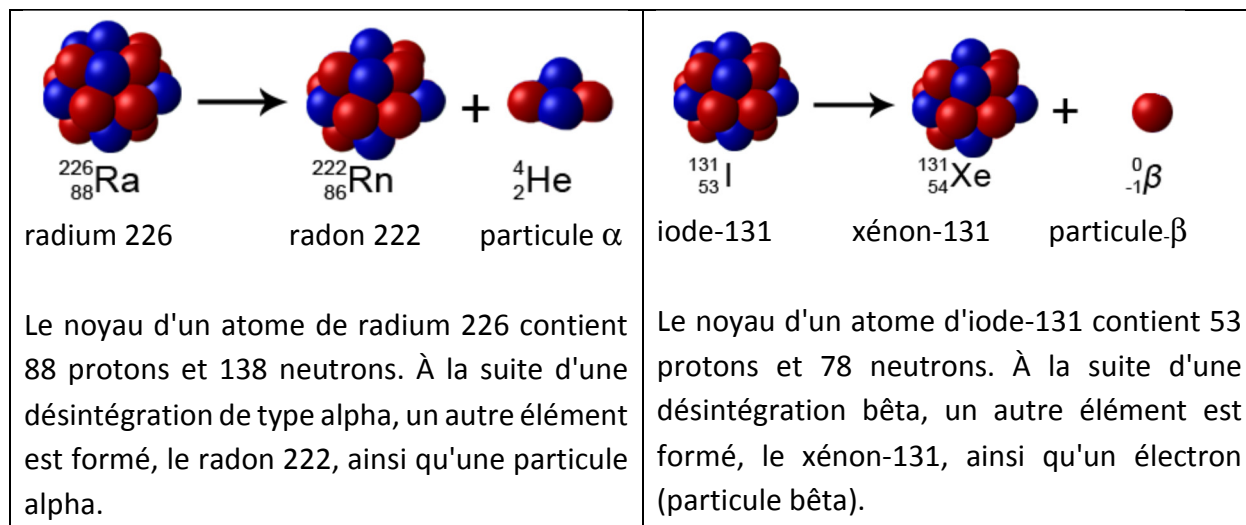


Figure 5. Désintégration radioactive α et β [12,13]

L'émission de type α est spécifique aux noyaux lourds, tandis que l'émission β se retrouve à la fois dans les noyaux lourds et légers.

Stabilisation des noyaux légers

Dans le cas des noyaux légers, leur stabilité est déterminée comme suit :

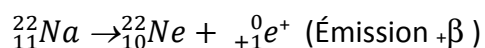
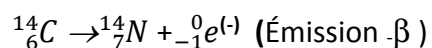
- Si Z est **un nombre pair**, l'isotope avec **$A = 2 \cdot Z$** est stable
- Si Z est **un nombre impair**, l'isotope avec **$A = 2 \cdot Z + 1$** est stable

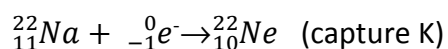
Les noyaux légers peuvent présenter un excès de neutrons (avoir plus de neutrons que l'isotope stable) ou un déficit en neutrons (avoir moins de neutrons que l'isotope stable).

Noyaux en excès neutronique : $^1_0n \rightarrow ^1_1p + ^0_{-1}e^-$ (Émission β⁻)

Noyaux déficitaires en neutrons : $^1_1p \rightarrow ^1_0n + ^0_{+1}e^+$ (émission de β⁺)
 $^1_1p + ^0_{-1}e^- \rightarrow ^1_0n$ (capture K)

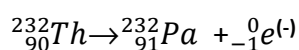
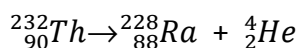
Exemples :





Stabilisation des noyaux lourds

Les noyaux dont le numéro atomique Z est supérieur à 82 sont instables. Ces noyaux se désintègrent pour former de nouveaux noyaux (via des émissions α et β) $\rightarrow$ radioactivité naturelle.



Séries radioactives (familles)

La désintégration radioactive d'un élément en un autre élément radioactif, à partir duquel un troisième élément radioactif peut être obtenu, etc., conduit à l'obtention d'une série de produits de désintégration radioactive. Le nombre total de produits de désintégration résultant d'un élément radioactif forme la série de désintégration de cet élément.

On connaît trois éléments radioactifs à partir desquels une série de désintégrations est dérivée : l'actinium, le thorium et l'uranium. Une quatrième série est artificielle et commence à partir du neptunium.

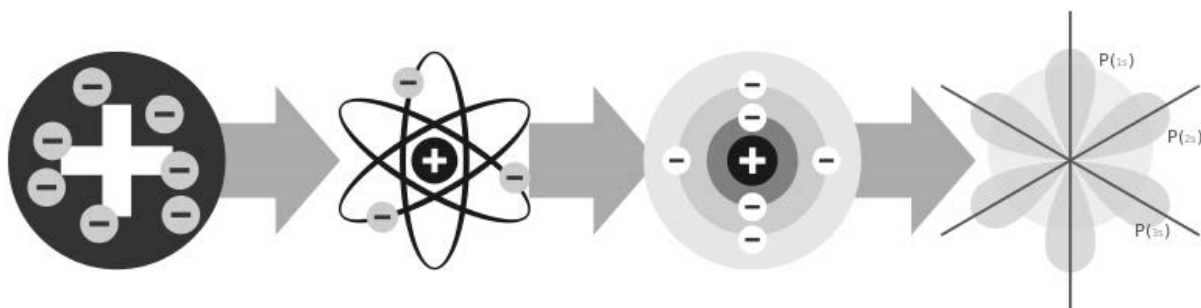
Une série radioactive consiste en des émissions successives d' α et de β d'un nucléide instable ; tous les éléments formés par la désintégration successive du premier terme de la série forment une famille radioactive, le dernier terme de la série étant toujours un nucléide stable. Les quatre séries radioactives sont : (4n+0), (4n+1), (4n+2), (4n+3).

Série	Série mère (premier terme)	Dernier terme
4n	${}^{232}\text{Th}$	${}^{208}\text{Pb}$
*4n+1	${}^{237}\text{Np}$	${}^{209}\text{Bi}$
4n+2	${}^{238}\text{U}$	${}^{206}\text{Pb}$
4n+3	${}^{235}\text{U}$	${}^{207}\text{Pb}$

*série artificielle

! Les noyaux d'une même série se caractérisent par une valeur identique du nombre de masse A par rapport au nombre 4 : **A = 4n + a**, où a est le reste de la division de A par 4.

I.2. MODÈLES ATOMIQUES



Évolution des modèles atomiques [14]

CONCEPTS DE BASE

- la nature de l'électron ; dualité onde-particule
- les nombres quantiques
- orbitales atomiques

OBJECTIFS D'APPRENTISSAGE

- connaissance des caractéristiques des différents modèles atomiques
- connaître la signification des nombres quantiques et leur utilisation pour la caractérisation des orbitales atomiques
- connaissance des principales caractéristiques des orbitales atomiques

I.2.1. SPECTRE ATOMIQUE. MODÈLE ATOMIQUE DE BOHR

Lorsqu'il est possible d'absorber de l'énergie, les électrons d'un atome reçoivent de l'énergie et passent d'orbitales inférieures à des orbitales supérieures. Le retour de ces électrons des niveaux supérieurs vers les niveaux inférieurs s'accompagne d'une émission de l'énergie reçue. Chaque transition énergétique correspond à une raie d'une certaine fréquence dans le spectre d'émission.

Si un faisceau de lumière blanche (contenant une distribution continue de longueurs d'onde) traverse un gaz, il sera possible d'analyser le faisceau résultant. On constate que seules certaines longueurs d'onde ont été absorbées [15]. Chaque atome est caractérisé par un nombre possible de niveaux d'énergie différents, de sorte qu'un certain nombre de transitions électroniques sont également possibles, qui correspondront aux raies enregistrées dans les spectres. Ces spectres peuvent servir d'« empreintes digitales » permettant d'identifier les différents éléments présents dans un échantillon, même en petites quantités [15].

Le spectre d'émission de l'hydrogène a été obtenu en faisant passer un courant électrique à travers de l'hydrogène gazeux à très basse pression. À la fin du XIX^e siècle, J. Balmer et J. Rydberg ont montré que les longueurs d'onde des différentes raies du spectre de l'hydrogène peuvent être corrélées par une équation mathématique :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

où n sont des nombres entiers positifs, et n_1 est inférieur à n_2 .

L'équation de Balmer-Rydberg est une équation empirique. En 1913, Niels Bohr a formulé les équations qui décrivent l'électron d'un atome d'hydrogène tournant en orbite circulaire autour du noyau. Il a également formulé l'hypothèse selon laquelle l'énergie électronique est quantifiée, c'est-à-dire que seules certaines valeurs d'énergie sont possibles [15].

L'absorption et l'émission d'énergie ne sont pas des phénomènes continus, mais se produisent de manière discontinue. Lorsqu'un atome absorbe de l'énergie, il passe d'un état énergétique E_1 à un état énergétique E_2 ($E_2 > E_1$). Lorsqu'il émet l'énergie absorbée, l'atome passe de l'état énergétique E_2 à l'état énergétique E_1 . La différence d'énergie $E_2 - E_1$ représente l'énergie émise ou absorbée par l'atome, $E = E_2 - E_1$.

Chaque orbite correspond donc à un niveau d'énergie défini pour l'électron. Lorsqu'un électron passe d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau supérieur, il absorbe une certaine quantité d'énergie. Lorsque l'électron revient à son niveau d'énergie d'origine, il émet exactement la même quantité d'énergie qu'il a absorbée lors de la transition du niveau inférieur

au niveau supérieur. Les valeurs $n_{(1)}$ et $n_{(2)}$ dans l'équation de Balmer- Rydberg correspondent respectivement aux niveaux inférieur et supérieur de ces transitions électroniques.

En résumé, on peut dire que le modèle atomique de Bohr, proposé pour **l'atome d'hydrogène**, repose sur les hypothèses suivantes :

- **L'électron tourne autour du noyau sur des orbites circulaires ;**
- **L'énergie d'un électron dans une orbite est directement proportionnelle à sa distance du noyau. Plus l'électron est éloigné du noyau, plus il aura d'énergie ;**
- **Il existe un nombre limité d'orbites autorisées, d'une certaine énergie (multiple de la constante de Planck) ;**
- **Le mouvement de l'électron d'une orbite inférieure vers une orbite supérieure s'accompagne d'une absorption d'énergie ; le mouvement de l'électron d'une orbite supérieure vers une orbite inférieure s'accompagne d'une émission d'énergie ;**
- **L'énergie émise ou absorbée sera exactement égale à la différence entre les énergies des orbites.**

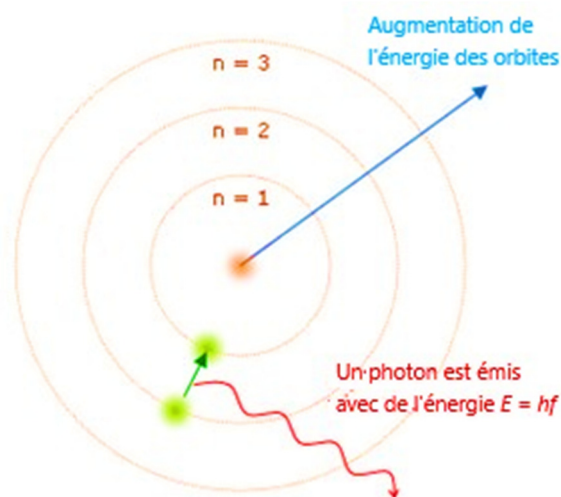


Figure 6. Illustration graphique du modèle atomique de Bohr [16]

Ainsi, les deux postulats suivants ont été formulés :



Postulat 1

L'électron tourne autour du noyau uniquement sur certaines orbites circulaires autorisées, sans émettre ni absorber d'énergie.

Postulat 2

Un atome n'émet ou n'absorbe de rayonnement électromagnétique que lorsqu'il passe d'un état stationnaire à un autre. L'énergie qu'il absorbe ou émet est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux entre lesquels la transition s'est produite.

Le rayonnement émis ou absorbé a une fréquence donnée par la relation suivante :

$$h\nu = E_{n2} - E_{n1}$$

h – constante de Planck ; $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

ν = fréquence du rayonnement émis/absorbé ;

E_{n1} , E_{n2} = les énergies des états stationnaires entre lesquels la transition a lieu

Le rayon d'une orbite électronique est donné par :

$$r_n = \frac{n^2}{Z} \cdot r_1$$

n – le nombre de la couche électronique

Z – numéro atomique

r_1 – rayon de la première orbite autorisée ($r_1 = 0,53 \text{ \AA}$)

La vitesse de l'électron dans une orbite :

$$v_n = \frac{Z}{n} \cdot v_1$$

v_1 = vitesse de l'électron dans la première orbite de Bohr dans l'atome d'hydrogène ($v_1 = 2,2 \cdot 10^6$ m/s)

Énergie de l'électron dans une orbite n :

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot E_1$$

E_1 – énergie de l'électron dans la première orbite de l'atome d'hydrogène ($E_1 = -13,6$ eV)

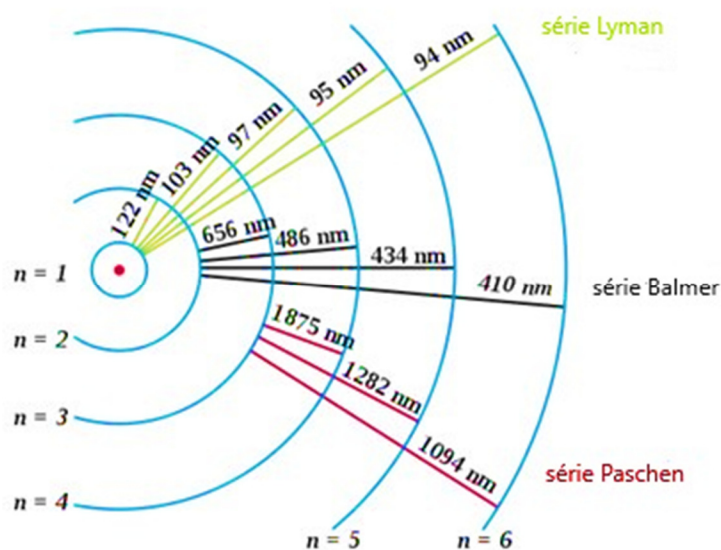
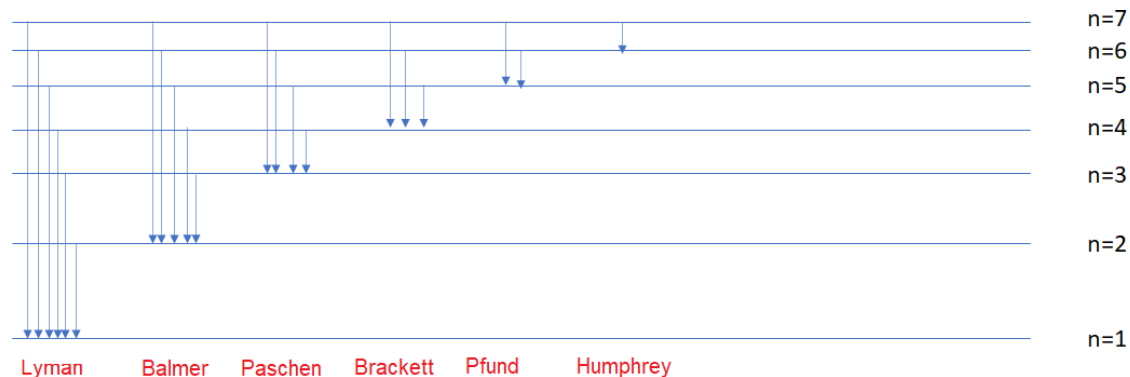


Figure 7. Séries spectrales [17]

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est divisé en plusieurs séries spectrales, dont le nombre d'onde est donné par la formule précédente (Rydberg). Elles sont dues au mouvement des électrons entre deux niveaux d'énergie dans l'atome ($n_f \rightarrow n_i$).

Les transitions électroniques ont été divisées en plusieurs **séries spectrales** : Lyman, Balmer, Paschen, Brackett, Pfund, Humphrey.



Chaque série spectrale se compose de plusieurs raies, appelées raies spectrales :

$$\Delta n = n_f - n_i = 1 \rightarrow \text{raie } \alpha$$

$$\Delta n = n_f - n_i = 2 \rightarrow \text{raie } \beta$$

$$\Delta n = n_f - n_i = 3 \rightarrow \text{raie } \gamma$$

$$\Delta n = n_f - n_i = 4 \rightarrow \text{raie } \delta$$

$$\Delta n = n_f - n_i = 5 \rightarrow \text{raie } \epsilon$$

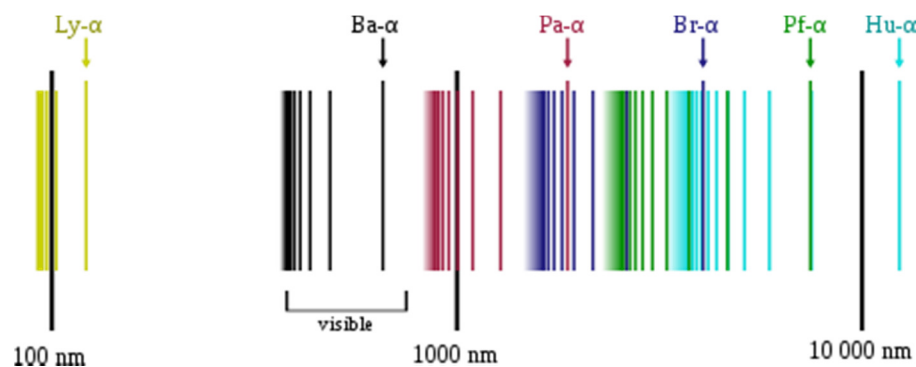


Figure 8. Spectre de l'atome d'hydrogène [18]

MODÈLE ATOMIQUE DE BOHR-SOMMERFELD

La modification apportée par Sommerfeld au modèle atomique de Bohr peut être résumée comme suit : **les électrons se trouvent sur des orbites elliptiques autour du noyau (et non sur des orbites circulaires).**

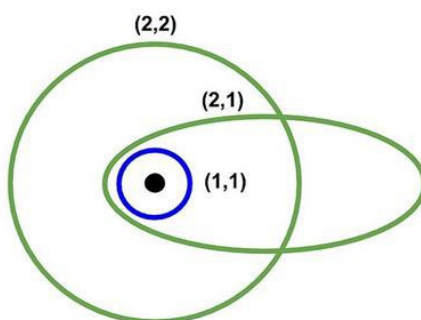


Figure 9. Représentation graphique du modèle atomique de Bohr-Sommerfeld [19]

I.2.2. LE MODÈLE ATOMIQUE DE SCHRÖDINGER. LES NOMBRES QUANTIQUES

Les modèles montrant le mouvement des électrons autour du noyau (basés sur les principes de la mécanique classique) permettent d'expliquer un nombre limité de propriétés des éléments.

La mécanique quantique, développée à partir des travaux d'E. Schrödinger et de W. Heisenberg, montre que les différents phénomènes atomiques sont également déterminés par l'existence de quanta.

Principe de la mécanique quantique : en 1924, L. de Broglie énonce le concept selon lequel **l'électron possède à la fois des propriétés ondulatoires et corpusculaires**. Le caractère double onde-particule s'exprime par la relation dans laquelle la longueur d'onde λ dépend de la quantité de mouvement mécanique $m \cdot v$:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Lorsqu'un électron se déplace sur une orbite circulaire autour du noyau, l'onde qui lui est associée se propage autour de l'orbite.

La longueur de la circonférence de l'orbite ($2\pi r$) doit être un multiple entier de la longueur d'onde de l'électron, la relation ci-dessous représentant la condition de stabilité des orbites électroniques :

$$2 \cdot \pi \cdot r = n \cdot \lambda = n \cdot \frac{h}{m \cdot v}$$

Cette condition de quantification des orbites électroniques est identique au postulat de Bohr.

Équation de Schrödinger : $\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi$, où :

$\hat{H}$ – opérateur hamiltonien ; E – énergie totale ; Ψ (psi) – fonction d'onde.

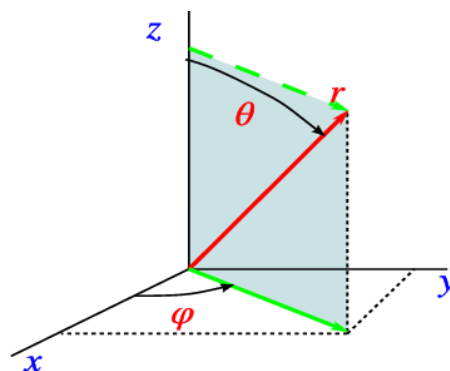
La solution de l'équation de Schrödinger pour les orbitales atomiques peut être exprimée sous la forme de coordonnées sphériques : r , θ et ϕ .

Pour un point (r, θ, ϕ) ,

r – distance au centre du noyau,

θ – angle formé avec l'axe z ,

ϕ – angle formé avec l'axe x dans le plan O_{xy} .



La solution générale de l'équation de Schrödinger se présente sous la forme suivante :

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi), \text{ où}$$

$\Psi_{n,l,m}$ = solution de l'équation de Schrödinger ; représente la surface où l'électron est le plus susceptible d'être trouvé (en d'autres termes, elle représente une **orbitale atomique**)

$R_{n,l}(r)$ = composante radiale

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ = composante angulaire

L'expression de la composante radiale de l'équation de Schrödinger est :

$$R_{n,l}(r) = \text{ct} \cdot r^l \cdot [P(r)^\beta] \cdot e^{-\frac{r}{n}}$$

l = nombre quantique secondaire

$P(r)$ = polynôme

β = nombre de surfaces nodales internes

$$\beta = n - l - 1$$

Définition : plan nodal (**surface nodale**) – région où la densité électronique est ≈ 0 (probabilité minimale de trouver un électron)

Les surfaces nodales peuvent être :

- Internes : leur nombre est calculé à l'aide de la formule $\beta = n - l - 1$
- Externes : en fonction du nombre quantique orbital secondaire l

La solution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène permet d'obtenir les fonctions d'onde qui décrivent les différents états de l'électron dans l'atome d'hydrogène. Chacun de ces états possibles est décrit par **quatre nombres quantiques**. Ces nombres quantiques peuvent être utilisés pour désigner la disposition des électrons dans les atomes, ce qu'on appelle les configurations électroniques. Ces nombres quantiques jouent un rôle important dans la description des niveaux d'énergie des électrons et de la forme des orbitales qui décrivent la distribution des électrons dans l'espace.

Une orbitale atomique peut être définie comme la région de l'espace où un électron est le plus susceptible d'être trouvé.

L'état de l'électron dans l'atome est déterminé par les **quatre nombres quantiques** suivants :

n = nombre quantique principal, détermine l'énergie et l'emplacement des couches électroniques.

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$$

l = nombre quantique secondaire (orbital). Le nombre quantique secondaire indique la forme de la région spatiale occupée par un électron. Au sein d'une couche électronique (définie par la valeur de n, le nombre quantique principal), différents niveaux secondaires ou sous-couches sont possibles, chacun avec une géométrie spécifique. Un niveau est divisé en l sous-niveaux désignés par s, p, d, f, correspondant aux valeurs de l.

$$l = 0 \quad s$$

$$l = 1 \quad p$$

$$l = 2 \quad d$$

$$l = 3 \quad f$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

Ainsi, la couche électronique n=1 ne contiendra qu'une seule orbitale de type s, la 2e couche contiendra des orbitales s et p, et la 3e couche contiendra des orbitales s, p et d.

m = nombre quantique magnétique ; le nombre quantique magnétique m désigne une orbitale particulière dans un substrat. Les orbitales d'un substrat diffèrent par leur orientation dans l'espace, mais ont la même énergie. Au sein de chaque substrat, m prend des valeurs comprises entre -l, ..., 0, ..., +l.

$$m = [-l, \dots, 0, \dots, +l]$$

s = nombre quantique de spin, caractérise le mouvement de rotation de l'électron autour de son propre axe et l'orientation du champ magnétique produit par cette rotation.

$$s = \pm 1/2$$

Un ensemble de valeurs des nombres quantiques n, l et m décrit une **orbitale atomique** particulière. Chaque orbitale atomique **peut être occupée par un maximum de deux électrons**, l'un de spin positif et l'autre de spin négatif.

Orbitales atomiques

Chaque électron d'un atome occupe une orbitale atomique définie par un ensemble de nombres quantiques n , l et m . Dans tout atome, chaque orbitale peut contenir au maximum deux électrons de spin opposé. Au sein de chaque atome, ces orbitales atomiques peuvent être représentées comme un nuage diffus d'électrons.

La couche à laquelle appartient chaque orbitale atomique est indiquée par le nombre quantique principal n . Le nombre quantique principal prend des valeurs comprises entre 1 et 7. La valeur $n=1$ décrit la première couche électronique, la plus proche du noyau, avec l'énergie la plus faible. Les couches électroniques successives sont de plus en plus éloignées du noyau et se caractérisent par des énergies plus élevées. Par exemple, la troisième couche avec $n=3$ se trouve à une plus grande distance du noyau que la deuxième couche électronique et son énergie est supérieure à celle de la deuxième couche électronique.

Orbitales atomiques de type s

Chaque couche électronique contient un substrat de type s (caractérisé par $l=0$) qui se compose d'une seule orbitale atomique de type s (caractérisée par $m=0$). La différenciation entre les orbitales atomiques s dans les différentes couches électroniques se fait au moyen du nombre quantique principal n ; ainsi, 1s désigne l'orbitale dans la 1^{ère} couche électronique, 3s indique l'orbitale s dans la troisième couche électronique [15].

Dans chaque couche principale, il y a une orbitale s ; toutes les orbitales s ont une symétrie sphérique.

- ✓ Nombre quantique secondaire $l = 0$ ($n = 1, 2, 3, \dots, 7$)
- ✓ m peut prendre $(2l + 1)$ valeurs → lorsque l est égal à 0, m a une seule valeur (il n'y a qu'une seule orbitale s)
- ✓ Elles n'ont pas de plan nodal externe

! Une orbitale atomique de type s est sphériquement symétrique :

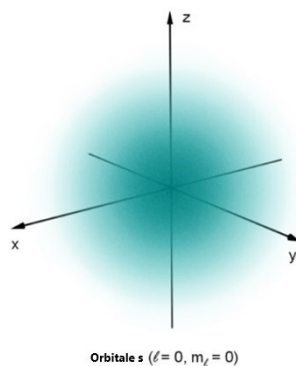


Figure 10. *Orbite atomique de type s* [20]

Compte tenu de la forme sphérique des orbitales atomiques de type s, on peut dire qu'elles n'ont pas de surfaces nodales externes (où la probabilité de trouver un électron est nulle) ; à la place, selon la couche électronique dans laquelle se trouve l'orbitale, des surfaces nodales internes apparaissent.

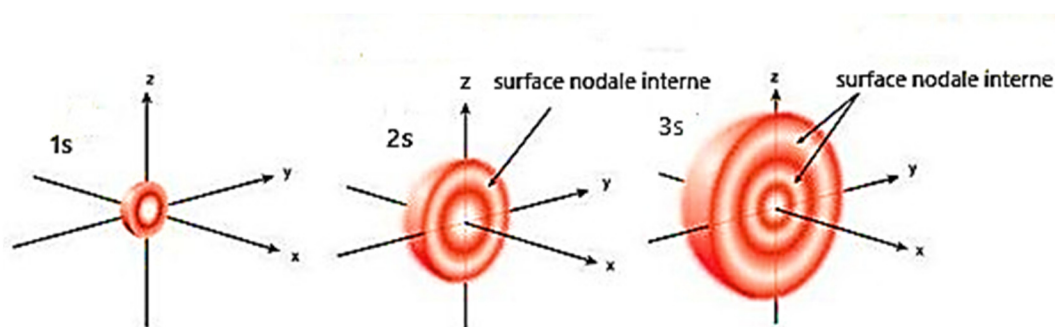


Figure 11. *Surfaces nodales internes (exemples)* [21]

Orbitales atomiques de type p

À partir de la deuxième couche électronique, chacune des six couches électroniques ($n=2$ à $n=7$) contiendra un substrat défini par $l=1$. Chacune de ces sous-couches p est constituée d'un ensemble de trois orbitales atomiques p, qui correspondent aux trois valeurs autorisées du nombre magnétique m (-1, 0 et 1). Les sous-couches sont nommées 2p, 3p, 4p ... pour indiquer les couches électroniques principales dans lesquelles elles se trouvent. Une orbitale de type p est représentée par deux lobes de taille égale, placés perpendiculairement. Les notations p_x , p_y et p_z font référence à l'axe sur lequel les deux lobes sont placés.

La densité électronique de ces orbitales est maximale en deux points opposés, situés de part et d'autre du noyau. C'est pourquoi les orbitales p ont une forme bilobée.

- ✓ Nombre quantique secondaire $l = 1$ ($n = 2, 3, \dots, 7$)
- ✓ m a $(2l + 1)$ valeurs $\rightarrow m$ a 3 valeurs (il y a 3 orbitales p : p_x , p_y , p_z)
- ✓ 1 plan nodal externe (dirigé, deux lobes symétriques par rapport au noyau)

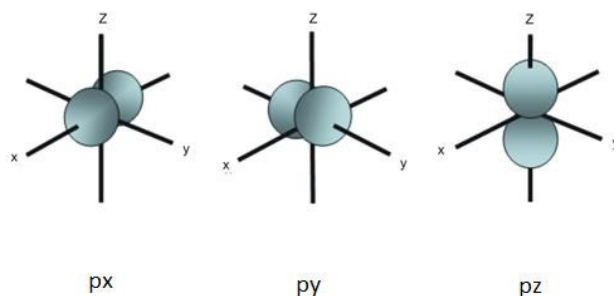


Figure 12. Orbitales atomiques de type p [22]

Une orbitale atomique de type p n'a qu'une seule surface nodale externe (située à l'intersection des deux lobes).

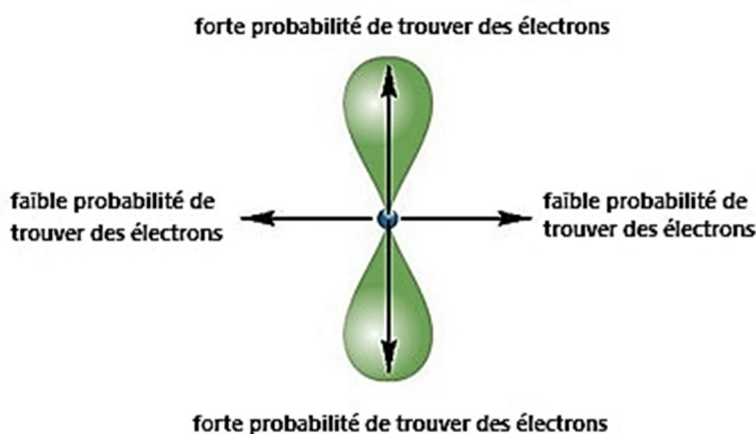


Figure 13. Surface nodale externe de l'orbitale atomique de type p [23]

Orbitales atomiques de type d

À partir de la 3e couche électronique ($n=3$), chaque couche comporte cinq orbitales de type d. L'orbitale d_z^2 est symétrique par rapport à l'axe z ; l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ a des lobes orientés le long des axes x et y ; les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} ont des lobes représentés entre les axes $O_{(xy)}$, $O_{(yz)}$ et $O_{(xz)}$.

- ✓ Nombre quantique secondaire $l = 2$ ($n = 3, \dots, 7$)
- ✓ m a $(2l + 1)$ valeurs $\rightarrow m$ a 5 valeurs (il y a 5 orbitales d : d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, d_z^2)

- ✓ 2 plans nodaux externes (orientés, quatre lobes symétriques par rapport au noyau)

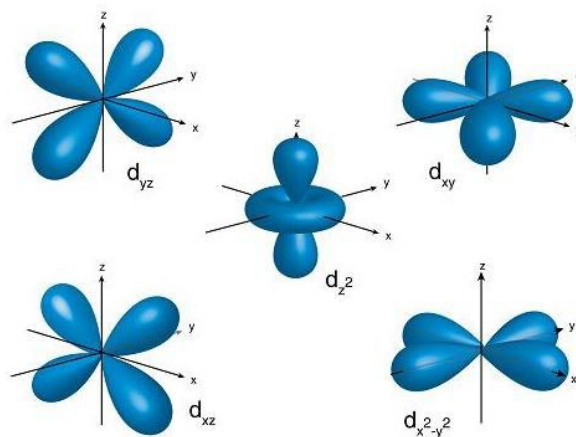


Figure 14. Orbitales atomiques de type *d* [24]

Orbitales atomiques de type *f*

À partir de $n=4$, chaque couche principale contient sept orbitales *f* (de forme et d'orientation complexes).

- ✓ Nombre quantique secondaire $l = 3$ ($n = 4, \dots, 7$)
- ✓ m a $(2l + 1)$ valeurs $\rightarrow m$ a 7 valeurs (il y a 7 orbitales atomiques *f*)

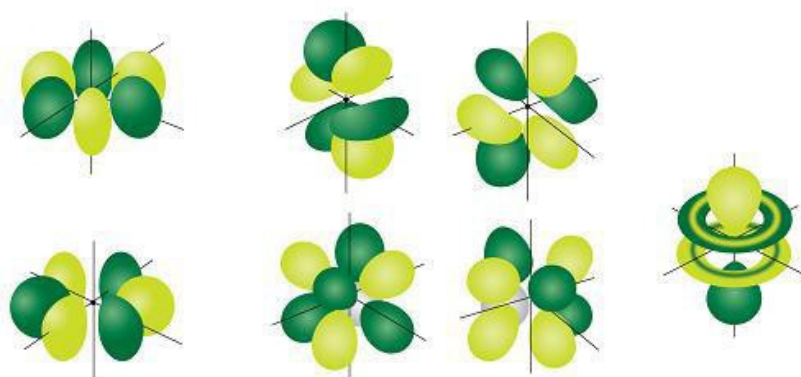


Figure 15. Orbitales atomiques de type *f* [25]

En résumant les informations issues des modèles atomiques présentés, nous pouvons dire que :

- La couche électronique de l'atome est une structure en couches.
- Les électrons qui ont le même nombre quantique principal **n** forment une **couche électronique**.
- Chaque couche électronique contient **n^2** orbitales.
- Chaque couche électronique contient **$2n^2$** électrons.
- Les orbitales qui ont une certaine valeur de n et une certaine valeur de l forment **des sous-couches électroniques**.
- Chaque sous-couche est composée de **$(2l+1)$** orbitales.
- Chaque orbitale contient au **maximum 2 électrons**.
- Les orbitales sont caractérisées par **3 nombres quantiques : n, l, m**.
- Les électrons sont caractérisés par **4 nombres quantiques : n, l, m, s**.

Par exemple, pour la couche électronique $n=4$, nous aurons la situation suivante :

n=4	l	m	s	Nombre d'électrons
	0 (s)	0	+1/2 ; -1/2	2
	1 (p)	-1	+1/2 ; -1/2	6
		0	+1/2 ; -1/2	
		+1	+1/2 ; -1/2	
	2 (d)	-2	+1/2 ; -1/2	10
		-1	+1/2 ; -1/2	
		0	+1/2 ; -1/2	
		+1	+1/2 ; -1/2	
		+2	+1/2 ; -1/2	
	3 (f)	-3	+1/2 ; -1/2	14
		-2	+1/2 ; -1/2	
		-1	+1/2 ; -1/2	
		0	+1/2 ; -1/2	
		+1	+1/2 ; -1/2	
		+2	+1/2 ; -1/2	
		+3	+1/2 ; -1/2	
				32 électrons

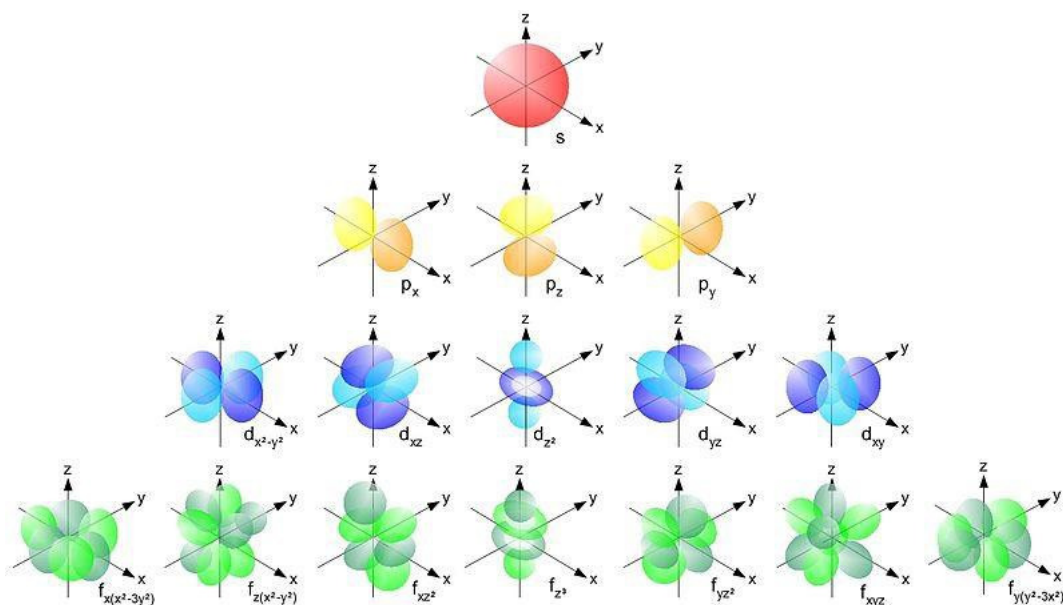
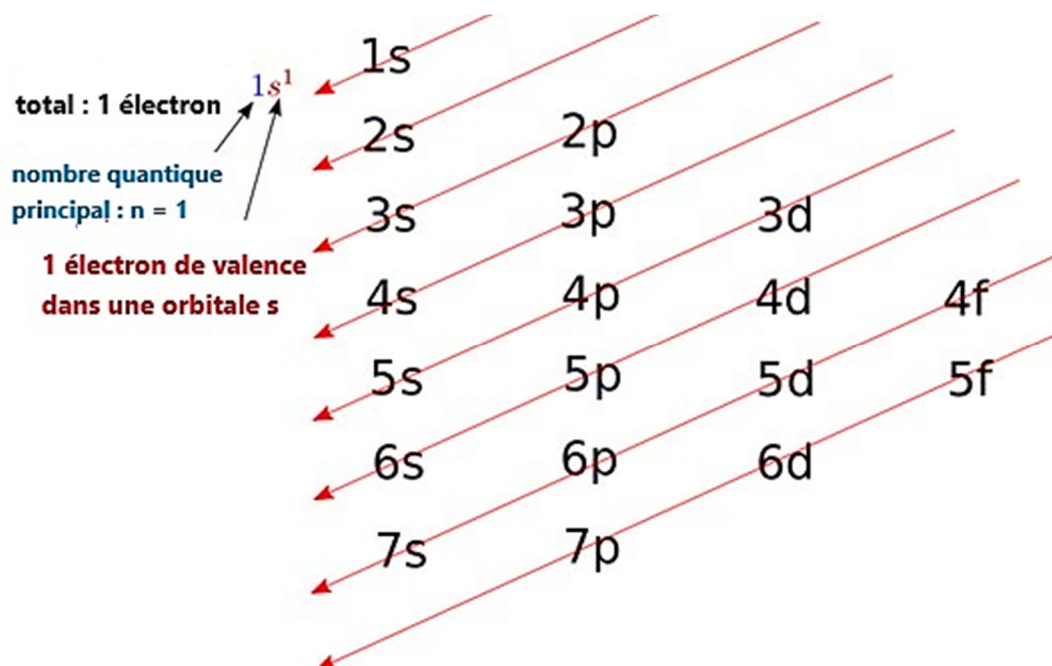


Figure 16. Représentation graphique des orbitales atomiques s , p , d , f [26]

I.3. CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE



Configuration électronique (atome d'hydrogène) [27]

CONCEPTS DE BASE

- Orbitales atomiques
- Règles relatives à l'occupation des orbitales atomiques par les électrons

OBJECTIFS

- Établir la configuration électronique d'un élément
- Établir une corrélation entre les propriétés d'un élément et sa position dans le tableau périodique

L'énergie des électrons dans les orbitales atomiques

La structure centrale d'un atome est le noyau, qui est composé de protons et de neutrons. Le noyau est entouré d'électrons. Bien que tous ces électrons aient la même charge et la même masse, chaque électron d'un atome possède une quantité d'énergie différente. Les électrons ayant la plus faible énergie se trouvent les plus près du noyau, où la force d'attraction du noyau chargé positivement est la plus forte. Les électrons ayant une énergie plus élevée se trouvent dans les couches plus éloignées du noyau.

La formulation de la structure électronique s'effectue en écrivant successivement les symboles de chaque type d'électron selon leur distribution dans les couches électroniques. Le nombre quantique principal n est écrit en premier, suivi du nombre quantique secondaire l , en ajoutant le nombre d'électrons comme exposant.

Couches électroniques

Dans un atome, les électrons sont disposés en niveaux d'énergie, ou couches, autour du noyau de l'atome. Les électrons qui se trouvent dans le premier niveau d'énergie sont les plus proches du noyau et ont l'énergie la plus faible. Les électrons plus éloignés du noyau auront une énergie plus élevée. La couche électronique d'un atome peut être occupée par $2n^2$ électrons, où n est le numéro de cette couche électronique. Par exemple, la première couche peut être occupée par 2

électrons, la deuxième couche peut être occupée par 8 électrons, la troisième couche électronique peut être occupée par 18 électrons, etc.

Couche électronique	Nombre d'électrons ($2n^2$)
1	2
2	8
3	18
4	32
...	...

Par exemple, le fluor a un numéro atomique $Z = 9$, ce qui signifie qu'un atome de fluor neutre possède 9 électrons. Les 2 premiers électrons se trouvent dans la première couche électronique et les 7 autres dans la deuxième couche électronique.

! La configuration électronique d'un élément montre la disposition des électrons dans les couches et les sous-couches.

L'occupation électronique de la couche électronique des atomes suit les principes suivants :

I. Principe de stabilité : dans l'état fondamental, les électrons occuperont d'abord les niveaux d'énergie minimale, donc ceux qui présentent la plus grande stabilité.

II. Principe d'exclusion de Pauli : deux électrons d'un atome ne peuvent pas avoir les quatre nombres quantiques identiques (dans une orbitale, il y a au maximum deux électrons de spin opposé).

III. Principe de multiplicité maximale (règle de Hund) : la distribution des électrons dans les orbitales atomiques dégénérées (de même énergie) doit conduire au nombre maximal d'électrons de spin parallèle.

I. Le principe de stabilité (principe d'occupation des sous-niveaux d'énergie par les électrons)

L'ordre énergétique des sous-couches caractérisées par les nombres quantiques n et l est donné par la *règle ($n + l$)* : l'énergie des sous-couches augmente parallèlement à la valeur de la somme ($n + l$), et pour des valeurs égales de cette somme, le sous-niveau caractérisé par une valeur plus petite du nombre quantique principal n a une énergie plus faible.

La règle ($n + l$) *minimum* peut être illustrée par le schéma de Goldanski :

1s							
	2s						
2p		3s					
	3p		4s				
3d		4p		5s			
	4d		5p		6s		
4f		5d		6p		7s	
	5f		6d		7p		

L'ordre d'occupation des sous-couches électroniques sera le suivant : **1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p**

II. Le principe d'exclusion de Pauli montre qu'une orbitale atomique ($\Psi_{n,l,m}$) peut être occupée par au maximum deux électrons ayant un spin opposé, et que le nombre maximal d'électrons dans un niveau d'énergie n est limité à :

$$2 \sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1) = 2n^2$$

En d'autres termes, il y a au maximum deux électrons de spin opposé dans une orbitale.



L'électron de spin positif ($s = +1/2$) est représenté par $\uparrow$, et l'électron de spin négatif ($s = -1/2$) est représenté par $\downarrow$.

III. La règle de Hund stipule que sur les orbitales de même type, les électrons sont disposés de telle sorte que la somme des nombres quantiques magnétiques (dans le module) soit maximale. Par conséquent, chaque orbitale atomique de la sous-couche est initialement occupée par un électron de même spin, et après une demi-occupation, l'orbitale atomique est remplie par l'électron de spin opposé.

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	droite	$2p^4$
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		faux	$2p^4$
$\uparrow\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	faux	$2p^4$

En d'autres termes, la règle de Hund stipule que :

Chaque orbitale d'une sous-couche est occupée par un seul électron, puis remplie par un électron de spin opposé. Tous les électrons occupant individuellement des orbitales ont le même spin ($s = +1/2$). L'explication est la suivante :

(i). Les électrons sont chargés négativement et se repoussent donc les uns les autres. Les électrons ont tendance à minimiser la répulsion entre électrons en occupant chacun une orbitale, plutôt que de partager une orbitale avec un autre électron.

(ii). Les électrons non appariés dans les orbitales occupées individuellement ont le même spin (positif). Si tous les électrons orbitent dans la même direction, ils se rencontrent moins souvent que si certains d'entre eux orbitent dans des directions opposées.

Prenons par exemple la configuration électronique de l'oxygène ($Z_o = 8$; $1s^2 2s^2 2p^4$) : nous avons 2 électrons couplés dans l'orbitale 1s, 2 électrons couplés dans l'orbitale 2s, et les 4 électrons restants seront placés dans les orbitales 2p.

Selon la règle de Hund, un électron de spin positif sera d'abord placé dans chacune des trois orbitales de type p, et le quatrième électron aura un spin négatif et formera une paire d'électrons dans la première des trois orbitales de type p.



La formulation de la configuration électronique se fait comme suit :

- Les nombres quantiques n et l sont indiqués ; le nombre quantique n est écrit en premier, suivi du nombre quantique secondaire l .
- Le nombre d'électrons est écrit sous forme d'exposant

Exemple : la configuration $1s^2 2s^2 2p^5$ montre que l'atome possède deux électrons dans l'orbitale $1s$, deux électrons dans l'orbitale $2s$ et cinq électrons dans les orbitales $2p$ (9 électrons au total, configuration électronique de l'atome de fluor ; $Z_F = 9$)

On distingue trois types de configurations électroniques :

1. Celles dans lesquelles l'électron distinctif se trouve dans la couche externe, qui peut contenir 1 à 8 électrons. Ces éléments font partie des groupes principaux du tableau périodique.

ns^1 - groupe I_A

ns^2 - groupe II_A

$ns^2 np^1$ - groupe III_A

$ns^2 np^2$ - groupe IV_A

$ns^2 np^3$ - groupe V_A

$ns^2 np^4$ - groupe VI_A

$ns^2 np^5$ - groupe VII_A

$ns^2 np^6$ - groupe $VIII_A$

La configuration électronique des éléments du groupe $VIII_A$ étant la plus stable, les éléments des groupes voisins ont tendance à acquérir la configuration de type p^6 . Ainsi, les éléments des groupes VII_A , VI_A et V_A ont tendance à accepter respectivement 1, 2 et 3 électrons afin d'obtenir la configuration stable des gaz rares de cette période (caractère électronégatif). Cela explique également la nature électropositive des éléments des groupes $I_{(A)}$, $II_{(A)}$ et $III_{(A)}$, qui ont tendance à céder respectivement 1, 2 et 3 électrons afin d'obtenir la configuration stable des gaz rares de la période précédente.

2. Ceux dont l'électron distinctif se trouve dans l'avant-dernière couche (pouvant contenir 9 à 18 électrons). Ces éléments font partie des groupes secondaires et représentent les métaux de transition.

Les configurations électroniques de ces éléments sont du type $ns^2 (n-1)d^x$; deux électrons se trouvent dans la dernière couche n , et (1-10) électrons d peuvent se trouver dans l'avant-dernière couche $(n-1)$.

3. Ceux dont l'électron distinctif se trouve dans l'avant-dernière couche (peut contenir 19 à 32 électrons).

Ces éléments forment le groupe des lanthanides (6^{e} période) et le groupe des actinides (7^{e} période).

Le rôle des configurations électroniques

Lorsque des atomes entrent en contact les uns avec les autres, ce sont les électrons externes de ces atomes (électrons de valence ou couche de valence) qui interagissent en premier. Un atome est moins stable (et donc plus réactif) lorsque sa couche de valence n'est pas complètement occupée. Les électrons de valence sont en grande partie responsables du comportement chimique d'un élément. Les éléments qui ont le même nombre d'électrons de valence ont souvent des propriétés chimiques similaires. Les configurations électroniques permettent également de prédire la stabilité d'un élément. Un atome est plus stable (et donc moins réactif) lorsque ses orbitales sont entièrement occupées. Les configurations les plus stables sont celles qui ont des niveaux d'énergie complets. Ces configurations se produisent de manière dans les gaz rares. Les gaz rares (inertes ou nobles – groupe VIII_(A)) sont des éléments très stables qui ne réagissent avec aucun autre élément.

La configuration électronique d'un élément permet de prédire sa réactivité. Ainsi, un élément est plus réactif lorsque sa couche électronique de valence n'est pas complètement occupée (il sera capable d'accepter/de donner des électrons à d'autres atomes afin d'assurer une configuration stable).

Propriétés magnétiques des éléments

Propriétés diamagnétiques et paramagnétiques

Lorsque deux électrons occupent la même orbitale, leurs nombres quantiques de spin doivent être différents. Lorsque deux électrons sont couplés, ils sont diamagnétiques. Les atomes dont tous les électrons sont diamagnétiques sont appelés atomes diamagnétiques.

Un électron paramagnétique est un électron non apparié. Un atome est considéré comme paramagnétique s'il possède ne serait-ce qu'une seule orbitale occupée par un seul électron. Quel que soit le nombre d'électrons couplés, tant que l'atome possède un électron non apparié, il est considéré comme un atome paramagnétique.

Les atomes diamagnétiques repoussent les champs magnétiques. Les électrons non appariés des atomes paramagnétiques se réalignent en réponse aux champs magnétiques externes et sont donc attirés par le champ magnétique.

Diamagnétisme

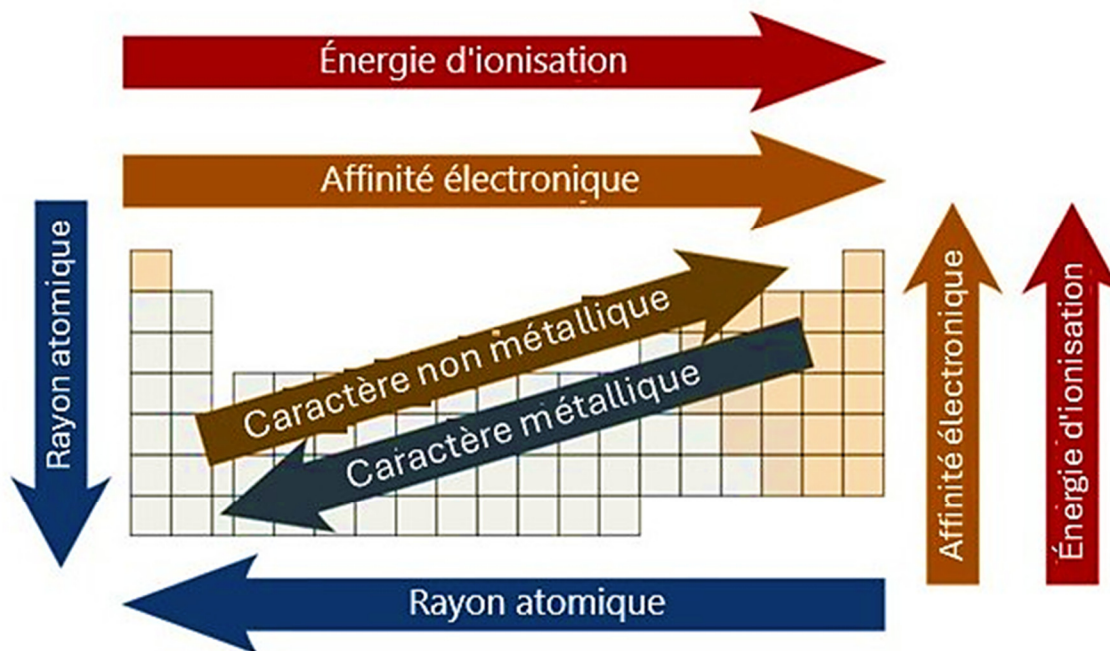
Lorsque deux électrons se trouvent dans la même orbitale, leurs nombres quantiques de spin doivent être différents. En d'autres termes, l'un des électrons doit avoir un spin positif, $s = +1/2$, tandis que l'autre électron doit avoir un spin négatif, $s = -1/2$. Ceci est important pour déterminer le spin total des électrons dans une orbitale. Pour déterminer si le spin des électrons s'annule, leurs nombres quantiques de spin sont additionnés. Lorsque deux électrons sont appariés dans une orbitale ou que leur spin total est égal à 0, ils sont appelés électrons diamagnétiques.

Le spin des électrons est très important pour déterminer les propriétés magnétiques d'un atome. Si tous les électrons d'un atome sont appariés et partagent une orbitale avec un autre électron, alors le spin total dans chaque orbitale est nul et l'atome est diamagnétique.

Paramagnétisme

Les électrons non appariés dans une orbitale sont appelés électrons paramagnétiques. Par conséquent, un atome est dit paramagnétique lorsqu'il contient au moins un électron paramagnétique. Comme mentionné précédemment, quel que soit le nombre d'électrons appariés (diamagnétiques), tant qu'il possède également un électron non apparié (paramagnétique), il est considéré comme un atome paramagnétique.

II. PROPRIÉTÉS PÉRIODIQUES DES ÉLÉMENTS



CONCEPTS DE BASE

- Rayon atomique
- Énergie d'ionisation
- Affinité électronique

OBJECTIFS D'APPRENTISSAGE

- Connaître la notion de périodicité
- Évaluation du caractère métallique/non métallique d'un élément

Tableau périodique des éléments [1]

La formulation actuelle du tableau périodique des éléments résulte du développement au fil du temps des idées fondamentales suivantes :

- La nécessité de trouver une classification naturelle des éléments chimiques
- L'existence d'une propriété fondamentale, caractéristique de chaque élément, et du comportement chimique de cet élément
- La reconnaissance de la périodicité des éléments en fonction de cette propriété fondamentale.

La loi de périodicité a connu deux formulations. La première appartient à Mendeleïev (^{XIX}esiècle) et est formulée comme suit : **les propriétés physiques et chimiques des éléments se répètent périodiquement, en fonction de leur masse atomique.** Moseley (^{XX}esiècle) a reformulé la loi de périodicité : **les propriétés des éléments chimiques sont des fonctions périodiques du numéro atomique Z.**

Le tableau périodique se compose de 18 groupes - les colonnes verticales - (8 groupes principaux et 10 groupes secondaires) et de 7 périodes (les lignes horizontales).

Période 1 : elle ne contient que 2 éléments, l'hydrogène (H) et l'hélium (He).

Période 2 : contient 8 éléments (éléments du groupe principal), du lithium (Li) au néon (Ne).

Période 3 : contient 8 éléments (éléments du groupe principal), du sodium (Na) à l'argon (Ar).

Période 4 : contient 18 éléments (éléments des groupes principaux et secondaires), du potassium (K) au krypton (Kr).

Période 5 : contient 18 éléments (éléments du groupe principal et du groupe secondaire), du rubidium (Rb) au xénon (Xe).

Période 6 : contient 32 éléments (dont 14 sont des lanthanides), du césium (Cs) au radon (Rn).

Période 7 : contient 32 éléments (dont 14 sont des actinides), du francium (Fr) → à l'oganesson (Og) (Og - élément synthétisé).

Remarques

- Les groupes du tableau périodique contiennent des éléments qui ont la même configuration électronique de la couche de valence, ayant des propriétés physiques et chimiques similaires.
- Couche de valence : la couche la plus éloignée du noyau occupée par des électrons.
- Électrons de valence : électrons de la couche de valence.
- Pour les éléments des groupes 1 à 12, le numéro du groupe correspond au nombre d'électrons de valence.
- Pour les éléments des groupes 13 à 18, le nombre d'électrons de valence est calculé par la différence (numéro du groupe - 10).
- Les électrons de valence d'un élément des groupes principaux sont les électrons des sous-couches ns et np (où n est le plus grand nombre quantique principal de la configuration électronique de cet élément).
- Les électrons de valence d'un élément des groupes secondaires sont les électrons des sous-couches ns ($n-1$) d (où n est le plus grand nombre quantique principal de la configuration électronique de cet élément).

Dans le tableau périodique, les éléments sont classés dans les blocs s , p , d et f selon les types d'orbitales atomiques de la dernière sous-couche. Les groupes sont également désignés par les lettres « A » et « B ». Les groupes A contiennent des éléments dont la dernière sous-couche est de type s ou p . Les groupes B sont ceux dans lesquels il y a un ou deux électrons dans l'orbitale s de la dernière couche électronique, et les orbitales de la couche électronique précédente sont partiellement ou totalement occupées.

Par exemple, les éléments du groupe $I_{(A)}$, le lithium, le sodium et le potassium, ont un seul électron dans leur orbitale externe (ns^1 dernière sous-couche de la configuration électronique). Le béryllium et le magnésium, dans le groupe $II_{(A)}$, ont deux électrons dans leur couche électronique externe, $ns^{(2)}$, tandis que le bore et l'aluminium (groupe $III_{(A)}$) ont trois électrons dans leur couche externe, $ns^{(2)}np^{(1)}$.

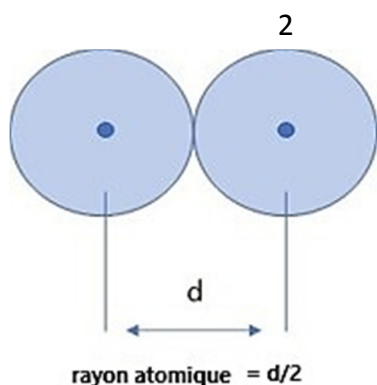
II.1. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES PÉRIODIQUES DES ÉLÉMENTS

Les propriétés physiques périodiques des éléments sont les suivantes :

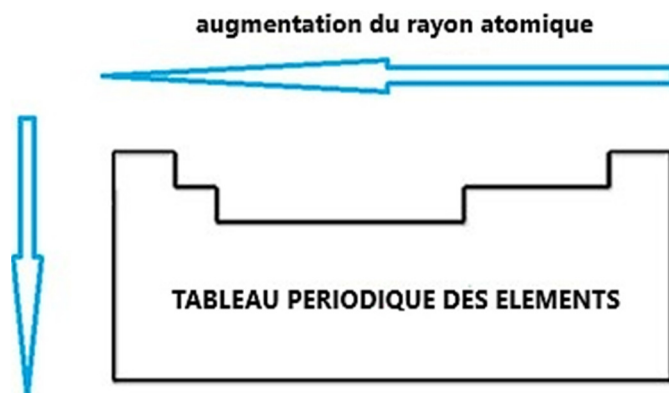
1. Rayon atomique et rayon ionique
2. Énergie d'ionisation
3. Affinité électronique

1. Rayon atomique

Le rayon atomique d'un élément est calculé comme étant la moitié de la distance entre les noyaux de deux atomes identiques adjacents.



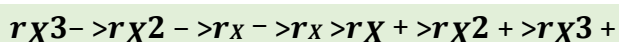
Le rayon atomique augmente dans le groupe avec l'augmentation du numéro atomique et diminue dans la période avec l'augmentation du numéro atomique.



Rayon ionique

- **Rayon anionique** (toujours supérieur au rayon de l'atome dont il provient)
- **Rayon cationique** (toujours inférieur au rayon de l'atome dont il provient)

Dans une série isoélectronique, les rayons ioniques diminuent lorsque la charge ionique augmente :



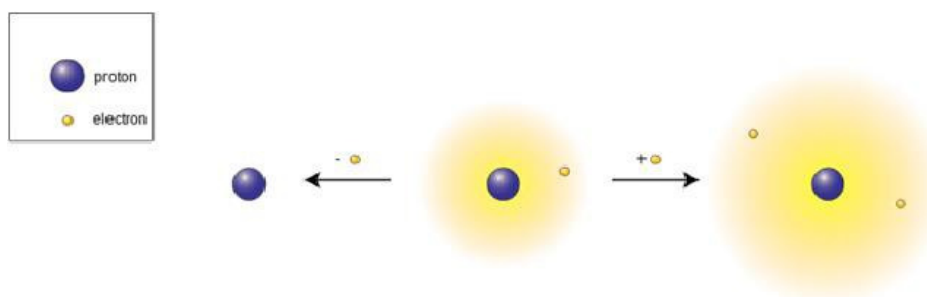
rayon atomique et ionique (en picomètres)

Group IA	Group IIA	Group IIIA	Group VIA	Group VIIA					
Li^{+} 90	Li 134	Be^{2+} 59	Be 90	B^{3+} 41	B 82	O 73	O^{2-} 126	F 71	F^{-} 119
Na^{+} 116	Na 154	Mg^{2+} 86	Mg 130	Al^{3+} 68	Al 118	S 102	S^{2-} 170	Cl 99	Cl^{-} 167
K^{+} 152	K 196	Ca^{2+} 114	Ca 174	Ga^{3+} 76	Ga 126	Se 116	Se^{2-} 184	Br 114	Br^{-} 182
Rb^{+} 166	Rb 211	Sr^{2+} 132	Sr 192	In^{3+} 94	In 144	Te 135	Te^{2-} 207	I 133	I^{-} 206

Figure 17. Rayons des atomes neutres, des cations et des anions des éléments des groupes I_A , II_A , III_A , VI_A , VII_A [28]

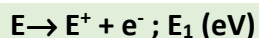
Le cation, qui est un ion chargé positivement, possède par définition moins d'électrons que de protons. La perte d'un électron entraîne une modification du rayon atomique par rapport à l'atome neutre. La taille de l'atome diminue donc, car il y a désormais moins d'électrons que les protons peuvent attirer vers le noyau, ce qui se traduit par une attraction plus forte des électrons.

En revanche, la taille d'un anion sera plus grande que celle de l'atome neutre (en raison du ou des électrons supplémentaires). Le nombre plus important d'électrons externes entraînera une force d'attraction plus faible du noyau, et donc une augmentation du rayon.



Notation	H^+	H	H^-
Classification	cation	Atome neutre	anion
Nombre de protons	1	1	1
Nombre d'électrons	0	1	2
Charge	+1	0	-1

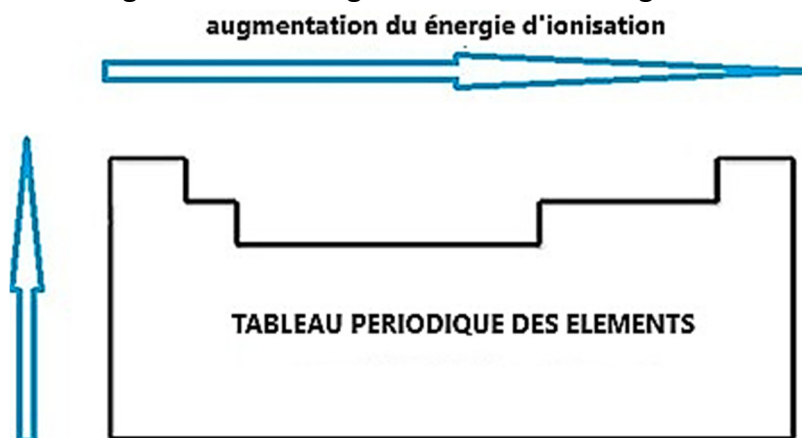
2. L'énergie d'ionisation représente l'énergie minimale consommée lors du retrait d'un électron d'un atome en phase gazeuse : [1]



- les éléments ayant des configurations stables (gaz rares) ont l'énergie d'ionisation la plus élevée
- les métaux alcalins ont l'énergie d'ionisation la plus faible

Exceptions : $E_i (\text{III}_A) < E_i (\text{II}_A)$ et $E_i (\text{VI}_A) < E_i (\text{V}_A)$ (en raison de la stabilité des substrats s^2 (II_A) et p^3 (V_A))

! L'énergie d'ionisation **augmente avec l'augmentation de la charge nucléaire effective Z_{ef} .**



Effet de blindage et charge nucléaire effective

L'effet de blindage, approximé par la charge nucléaire effective, est dû aux électrons internes qui s'interposent entre les électrons de valence et le noyau.

L'effet de blindage décrit la diminution de la force d'attraction entre un électron et le noyau dans tout atome comportant plus d'une couche électronique. Plus il y a de couches électroniques, plus l'effet de blindage sur les électrons externes est important. Dans l'atome d'hydrogène, qui ne comporte qu'un seul électron, la force nette exercée sur l'électron est aussi importante que l'attraction électrique du noyau. Cependant, lorsque plusieurs électrons sont impliqués, chaque électron (dans la $n^{\text{ième}}$ couche) subit non seulement l'attraction électromagnétique du noyau chargé positivement, mais aussi les forces répulsives des autres électrons dans les couches électroniques $1 \rightarrow (n-1)$. Cela rend la force électrostatique nette exercée sur les électrons des couches externes nettement plus faible. Par conséquent, ces électrons ne sont pas liés aussi fortement que les électrons plus proches du noyau.

! L'effet de blindage explique pourquoi les électrons de la couche de valence sont plus faciles à retirer d'un atome.

Calcul de la charge nucléaire effective (Z_{eff})

- Dans un atome, son noyau (charge positive) exerce une force d'attraction électrostatique sur les couches électroniques (charge négative).
- Dans le cas des atomes comportant davantage d'électrons, les couches électroniques internes « masquent » la force d'attraction électrostatique exercée par le noyau sur les électrons de la couche de valence.
- Dans ce cas, la charge nucléaire positive qui se manifeste sur les électrons est la **charge nucléaire effective Z_{eff}** :

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma \quad (\sigma - \text{constante de blindage})$$

Calcul de la constante de blindage (σ)

Le calcul de la constante de blindage est basé sur les règles formulées par Slater :

1. On écrit la configuration électronique de l'élément pour lequel Z_{eff} est calculé.
2. La configuration électronique est écrite sous la forme suivante (**les électrons des sous-couches s et p sont considérés comme faisant partie du même groupe**) :

(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p) . . .

3. La sous-couche de l'électron distingué est identifiée et toutes les sous-couches externes (situées à droite de la sous-couche respective) sont ignorées.

4. Si **l'électron distingué se trouve dans une orbitale s ou p**, les règles suivantes sont prises en compte :

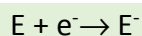
- Les électrons de la **même sous-couche** contribuent au blindage avec **0,35**, à l'exception des électrons de 1s, qui blindent avec 0,30 ;
- Les électrons de la **sous-couche (n-1)** ont un blindage de **0,85** ;
- Les électrons de la **sous-couche plus éloignée que (n-1)** ont un facteur de blindage de **1,0**

5. Si **l'électron distingué se trouve dans une orbitale d ou f**, les règles suivantes sont prises en compte :

- Les électrons provenant de la **même sous-couche** contribuent au blindage avec **0,35** ;
- Les électrons de toutes les **sous-couches précédentes** ont un effet de blindage de **1,0**

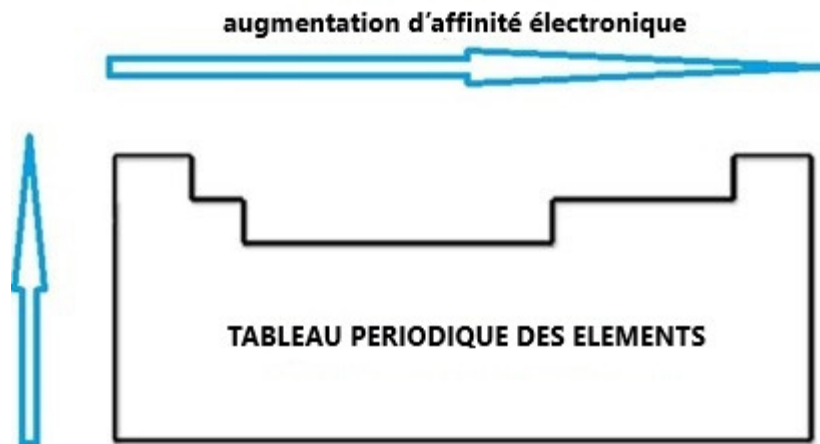
Électron	Autres électrons du même groupe	s d'électrons provenant de (ns np)	Électrons des groupes avec nombre quantique (n-1)	Électrons des groupes avec nombre quantique < (n-1)
[1s]	0,30	-	-	-
[ns, np]	0,35	-	0,85	1
[nd] ou [nf]	0,35	1	1	1

3. L'affinité électronique (A_e) représente l'énergie libérée ou absorbée lors de l'acceptation d'un électron dans la couche de valence et de la transformation d'un atome en ion négatif : [60]



Au cours d'une même période, l'affinité électronique augmente avec l'augmentation de Z.

Au sein d'un même groupe, l'affinité électronique augmente lorsque Z diminue.



II.2. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES PÉRIODIQUES DES ÉLÉMENTS

Caractère métallique (électropositif) [1]

Le caractère électrochimique représente la propriété des éléments d'accepter ou de donner des électrons, se transformant en ions (anions ou cations respectivement) et varie périodiquement.

Le caractère électropositif (métallique) des éléments souligne leur tendance à donner des électrons, formant des ions positifs.

- Augmente avec la diminution de l'énergie d'ionisation
- Il augmente dans le groupe de haut en bas (à mesure que Z augmente) et dans la période de droite à gauche (à mesure que Z et le nombre d'électrons cédés diminuent).
- Ainsi, les éléments plus grands du groupe I_A ont le caractère métallique (électropositif) le plus prononcé.

Les métaux sont classés dans **la série d'activité des métaux**, dans laquelle la tendance des atomes métalliques à céder des électrons est comparée à la tendance de l'atome d'hydrogène à céder des électrons, qui sert de référence :



! Un caractère électropositif prononcé détermine une plus grande réactivité chimique du métal concerné.

2. Le caractère électronégatif (non métallique) des éléments souligne leur tendance à accepter des électrons, formant des ions négatifs.

- Augmente avec l'affinité électronique ;
- Augmente dans le groupe de bas en haut (à mesure que Z diminue) et dans la période de gauche à droite (à mesure que Z et le nombre d'électrons acceptés augmentent).
- les éléments les plus petits du groupe 17 (VII_A) auront le caractère non métallique (électronégatif) le plus prononcé

Ainsi, chaque période commence par un élément présentant un caractère métallique prononcé et se termine par un élément présentant un caractère non métallique fort (à l'exception des gaz rares). Par conséquent, **les métaux se trouvent dans les groupes principaux en bas à gauche du tableau périodique**, et **les non-métaux dans les groupes principaux en haut à droite du tableau périodique**.

- Observation 1 : les groupes secondaires sont composés **exclusivement de métaux**.
- Observation 2 : plus deux éléments sont opposés en termes de caractère électrochimique (plus ils sont éloignés dans le tableau périodique), plus ils ont tendance à former des combinaisons chimiques.

1
H
Hydrogène
1.008

3
Li
Lithium
6.941

11
Na
Sodium
22.990

19
K
Potassium
39.098

37
Rb
Rubidium
85.468

55
Cs
Césium
132.905

87
Fr
Francium
(223)

2
He
Hélium
4.003

4
Be
Béryllium
9.012

12
Mg
Magnésium
24.305

20
Ca
Calcium
40.078

38
Sr
Strontium
87.62

56
Ba
Baryum
137.327

88
Ra
Radium
(226)

6
C
Carbon
12.011

numéro atomique

symbole

métaux

non-métaux

semi-métaux

21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titane 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chrome 51.996	25 Mn Manganèse 54.938	26 Fe Fer 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Cuivre 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Sélénium 78.96	35 Br Brome 79.904	36 Kr Krypton 83.798
39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdène 95.94	43 Tc Technétium (98)	44 Ru Ruthénium 101.07	45 Rh Rhodium 101.07	46 Pd Paladium 106.42	47 Ag Argent 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Étain 118.710	51 Sb Antimoine 121.760	52 Te Tellure 127.60	53 I Iode 126.905	54 Xe Xénon 131.29
71 Lu Lutécium 174.967	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tungstène 180.948	74 W Wolfram 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platine 195.084	79 Au Or 196.967	80 Hg Mercure 200.592	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Plomb 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
103 Lr Lawrencium (260)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (271)	111 Rg Roentgenium (272)	112 Cn Copernicium (285)	113 Nh Nihonium (284)	114 Fl Flerovium (289)	115 Mc Moscovium (288)	116 Lv Livermorium (293)	117 Ts Tennessine (294)	118 Og Oganesson (294)

Lanthanides

Actinides

La périodicité des propriétés chimiques se manifeste dans la composition des combinaisons chimiques, où les valences (états d'oxydation) des éléments participants sont déterminantes.

3. Formule des oxydes supérieurs

La valence maximale des éléments a des valeurs égales au sein d'un même groupe du tableau périodique ; elle est égale au numéro du groupe et augmente de 1 (éléments du groupe IA) à 7 (éléments du groupe VIIA). Les gaz rares (éléments du groupe VIIIA) ne forment pas de combinaisons avec l'oxygène.

Le groupe principal du tableau périodique	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Formule des oxydes supérieurs	E ₂ O	EO	E ₂ O ₃	EO ₂	E ₂ O ₅	EO ₃	E ₂ O ₇	-

4. Formule des hydrures

La valence par rapport à l'hydrogène augmente de 1 à 4 pour les éléments des groupes principaux I_A -IV_A, puis diminue de 3 à 1 pour les éléments des groupes principaux V_A -VII_A.

Le groupe principal du tableau périodique	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
La formule des hydrures	EH	EH ₂	EH ₃	EH ₄	EH ₃	H ₂ E	HE	-

- Si **E = métal**, les combinaisons chimiques avec l'hydrogène sont appelées **hydrures**.

- Si **E = non-métal**, les combinaisons chimiques avec l'hydrogène sont appelées **acides**.

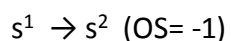
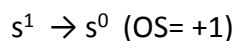
5. État d'oxydation (maximum et minimum)

État d'oxydation (O.S.) = nombre total d'électrons qui ont été donnés par un élément (O.S. positif) ou acceptés par un élément (O.S. négatif) dans cette combinaison chimique.

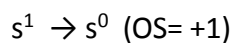
Les éléments ont un état d'oxydation positif dans les combinaisons chimiques avec des éléments plus électronégatifs (ils cèdent leurs électrons de valence).

Principaux états d'oxydation des éléments des groupes I_A -VIII_A :

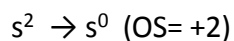
H



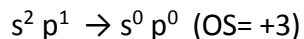
Groupe IA



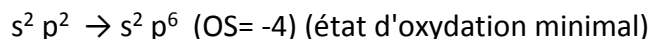
Groupe IIA



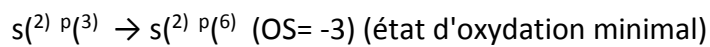
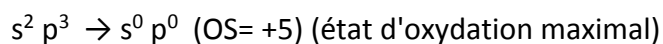
Groupe IIIA



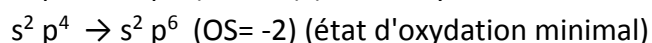
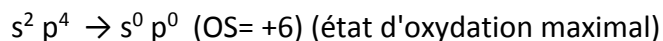
Groupe IVA



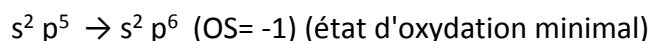
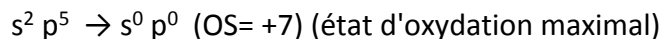
Groupe VA



Groupe VIA



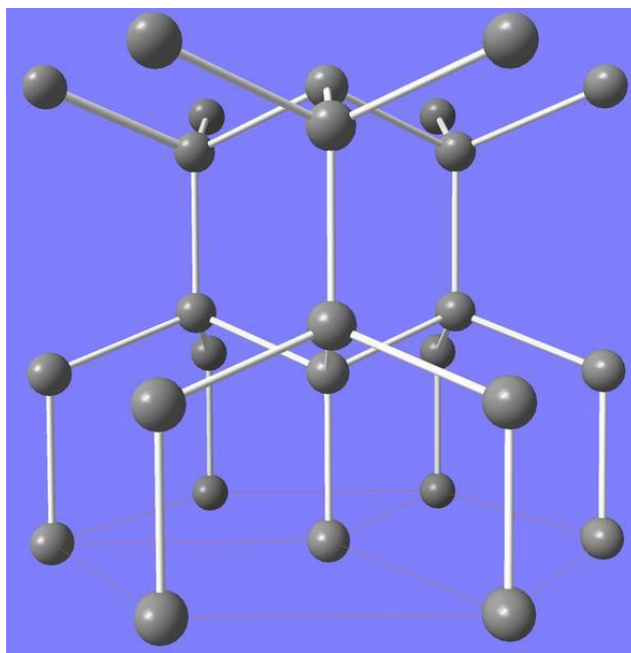
Groupe VIIA



Remarques :

1. État d'oxydation maximal = numéro du groupe principal correspondant
2. État d'oxydation minimal = numéro du groupe principal – 8 (pour les semi-métaux et les non-métaux uniquement)
3. Les métaux ont toujours un état d'oxydation positif (voir les états d'oxydation des éléments des groupes I_A -III_A)

III. LIAISON CHIMIQUE



CONCEPTS DE BASE

- Structures de Lewis
- Formation de la liaison ionique
- La règle de l'octet
- Composés covalents : géométrie, polarité
- Moment dipolaire

OBJECTIFS D'APPRENTISSAGE

- Écriture correcte des structures de Lewis
- Établir la nature de la liaison entre deux éléments, ionique ou covalente
- Établir la nature de la liaison en fonction de l'électronégativité des éléments

Liaison chimique

- Les transformations chimiques des atomes sont dues à leur tendance à modifier leur couche électronique externe afin d'acquérir une configuration stable de gaz rare.
- La configuration électronique des gaz rares est très stable. À l'exception de l'atome d'hélium, dont la couche électronique est constituée de deux électrons (**doublet**, $1s^2$), dans tous les autres gaz rares, les atomes contiennent huit électrons dans la couche électronique externe (**octet**, $s^2 p^6$).

La **liaison chimique** est formée par l'interaction entre les électrons de la couche externe des atomes (électrons de valence).

La formation de la liaison chimique est basée sur la règle de l'octet : l'octet d'électrons représente la configuration électronique la plus stable, spécifique aux éléments du groupe VIII_A. Les atomes des autres éléments modifieront la structure de leur couche électronique en transférant ou en partageant des électrons, afin de devenir identiques à ceux de l'élément du groupe VIII_A le plus proche.

! Exception : lorsque l'un des deux atomes formant la liaison chimique est l'hydrogène, il atteint la configuration stable du doublet.

La **liaison chimique** peut être formée par **transfert d'électrons** (**liaison ionique**) ou par **partage d'électrons** (**liaison covalente**).

III.1. Liaison ionique

La **liaison ionique** est obtenue par le **transfert d'électrons** d'atomes qui cèdent facilement des électrons vers des atomes qui acceptent facilement des électrons supplémentaires dans leur couche, se transformant ainsi en ions. Les liaisons ioniques nécessitent donc un **donneur d'électrons** (métal) et un **accepteur d'électrons** (non-métal). [60]

Métaux : éléments des groupes I_A, II_A et III_A, éléments des groupes secondaires (métaux de transition).

Non-métaux : en particulier les éléments des groupes VI_A et VII_A.

! Dans les liaisons ioniques, le métal perd des électrons et devient un cation (ion chargé positivement), tandis que le non-métal accepte des électrons et devient un anion (ion chargé négativement).

Exemples

Considérons les composés formés par :

a) Na (élément du groupe I_A) et Cl (élément du groupe VII_A).

L'atome de sodium cède son électron de valence à l'atome de chlore, formant ainsi le cation sodium et l'anion chlore.

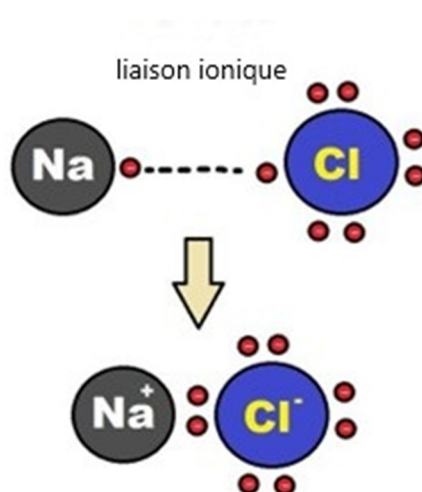
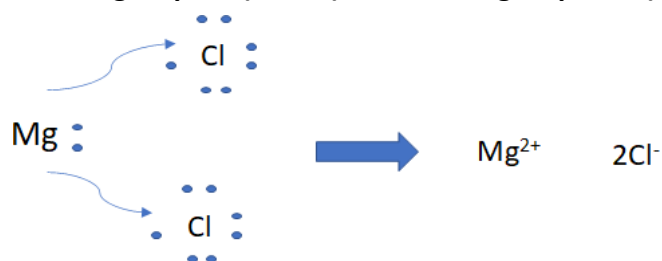


Figure 18. *Liaison ionique* [29]

b) Mg (élément du groupe II_A) et Cl (élément du groupe VII_A)



L'atome de magnésium cède ses deux électrons de valence aux atomes de chlore. Chaque atome de chlore accepte un électron, il faut donc deux atomes de chlore pour accepter les deux électrons cédés par le magnésium. L'atome qui cède des électrons aura une charge positive égale

au nombre d'électrons cédés, et l'atome qui accepte des électrons aura une charge négative égale au nombre d'électrons acceptés.

c) Mg (groupe II_A) et O (élément du groupe VI_A)

Dans ce cas, l'atome de magnésium donne ses deux électrons de valence à l'oxygène, se transformant en un cation bivalent (avec deux charges positives). En acceptant les deux électrons, l'atome d'oxygène acquiert la configuration octet et se transforme en anion O²⁻.



Ainsi, on peut dire que la **liaison ionique** :

- génère **deux ions de charges opposées** (un cation et un anion).
- les charges de l'anion et du cation correspondent au nombre d'électrons donnés ou reçus.
- la charge globale du composé ainsi formé doit être nulle.

III.2. Structures de Lewis

• Les **structures de Lewis** sont des **diagrammes** qui montrent les liaisons entre les atomes qui composent une molécule, ainsi que les paires d'électrons isolées de chaque atome de cette molécule.

• Les atomes d'une molécule peuvent partager **deux électrons** pour former une **liaison simple** ; le partage de **quatre électrons** conduit à une **liaison double**, et le partage de **six électrons** conduit à une **liaison triple**.

• Les électrons qui ne participent pas à la formation d'une liaison sont appelés **électrons non participants**.

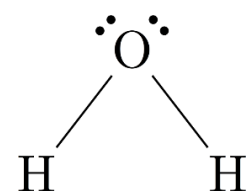
- Les électrons de valence des atomes sont représentés par des points.
- L'élément central est celui qui présente le caractère électronégatif le moins prononcé.

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
ns^1	ns^2	ns^2 np^1	ns^2 np^2	ns^2 np^3	ns^2 np^4	ns^2 np^5	ns^2 np^6
• Na	•• Mg	• Al • •	• • C • •	•• • N • •	•• •• O •• ••	•• •• Cl •• •	•• •• Ar •• ••

• La structure **de Lewis idéale** se caractérise par :

- l'existence exclusive de paires d'électrons
- chaque atome possède un octet d'électrons (à l'exception de l'hydrogène, où nous aurons un doublet).

Exemple : considérons la molécule H_2O . L'atome d'oxygène (avec six électrons externes) partage deux de ces électrons avec l'électron de l'atome d'hydrogène, formant ainsi deux liaisons simples O-H. En partageant des électrons, l'atome d'oxygène obtient la configuration octet, et les atomes d'hydrogène la configuration doublet. Les électrons de l'atome d'oxygène qui ne sont pas partagés avec l'atome d'hydrogène (et ne participent donc pas à la formation des liaisons) sont appelés **électrons non participants**.

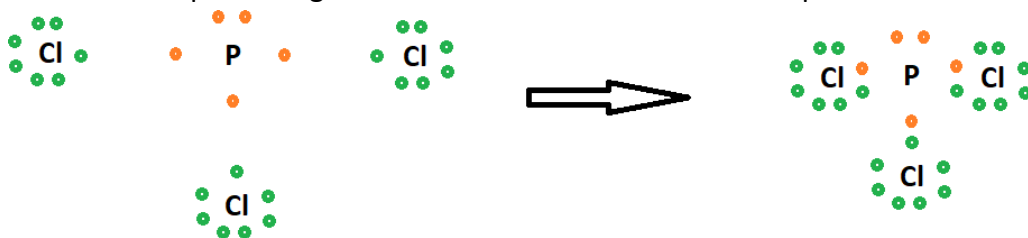
	
Structure de Lewis de l'eau	Dans la molécule d'eau, l'atome d'oxygène possède deux paires d'électrons non participants.

III.3. LIAISON COVALENTE

- La liaison covalente est obtenue par **le partage des électrons** des deux atomes [60].
- La liaison covalente se produit entre des éléments qui ont une électronégativité et une affinité électronique similaires (entre **deux non-métaux** ou entre **un non-métal et un semi-métal**) [60].
- Si deux atomes ont des affinités électroniques similaires, aucun d'entre eux n'aura tendance à les céder ; au contraire, ils les partageront afin d'obtenir une configuration octet stable [60].

Prenons l'exemple du composé PCl_3 , le trichlorure de phosphore (P –élément du groupe V_A , ayant 5 électrons de valence, Cl –élément du groupe VII_A , ayant 7 électrons de valence). L'atome de phosphore central partage un électron avec les trois atomes de chlore, formant trois liaisons simples P-Cl. L'atome de phosphore central aura une paire d'électrons non participants, et chacun des trois atomes de chlore aura trois paires d'électrons non participants.

La liaison covalente se produit également dans les molécules formées par des atomes identiques



(X_2).

Par exemple, dans la molécule d'hydrogène, chacun des deux atomes partage son électron, obtenant ainsi une configuration stable à deux électrons.

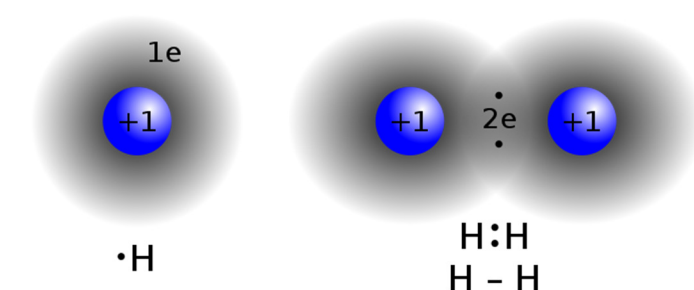


Figure 19. La liaison covalente dans la molécule H_2 [30]

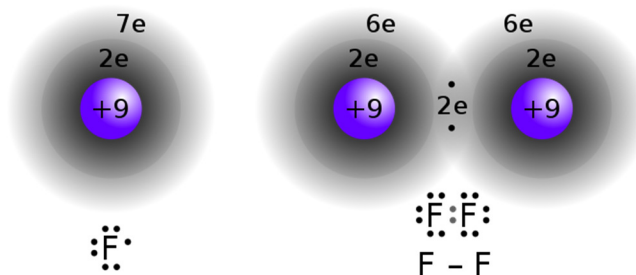


Figure 20. La liaison covalente dans la molécule F_2 [31]

De même, dans la molécule de fluor (l'atome de fluor possède sept électrons de valence), chacun des deux atomes partage un électron, obtenant ainsi une simple liaison covalente fluor-fluor (F-F). Les six électrons disponibles pour chaque atome de fluor, qui ne participent pas à la formation de la liaison simple F-F, sont des électrons non participants. Ainsi, on peut dire que chaque atome de fluor dans la molécule possède trois paires d'électrons non participants [1].

D'autres exemples de liaisons covalentes sont présentés dans les figures ci-dessous :



Figure 21. Structure de Lewis de l'ammoniac et liaisons chimiques dans NH_3 [32]

Dans le cas de la molécule d'ammoniac, trois des cinq électrons de valence disponibles de l'azote seront partagés avec l'électron de l'atome d'hydrogène ; on obtient ainsi trois liaisons simples N-H, et l'atome d'azote se retrouve avec une paire d'électrons non participants.

(a) Molécule O_2 ; chaque atome d'oxygène partage deux électrons, obtenant ainsi une double liaison entre les atomes et quatre électrons non participants par atome ;

(b) Molécule H_2O ; l'atome d'oxygène partage un électron avec les atomes d'hydrogène, formant deux liaisons simples O-H ;

(c) Molécule HCl ; chacun des deux atomes partage un électron, formant une liaison simple H-Cl ;

(d) Molécule CO_2 ; l'atome de carbone partage les quatre électrons (deux pour chaque atome d'oxygène, obtenant deux doubles liaisons $C=O$) ;

(e) Molécule N_2 ; les atomes d'azote partagent trois électrons chacun, obtenant une triple liaison $N \equiv N$;

(f) Molécule NO ; les deux atomes partagent deux électrons chacun, obtenant une double liaison $N=O$.

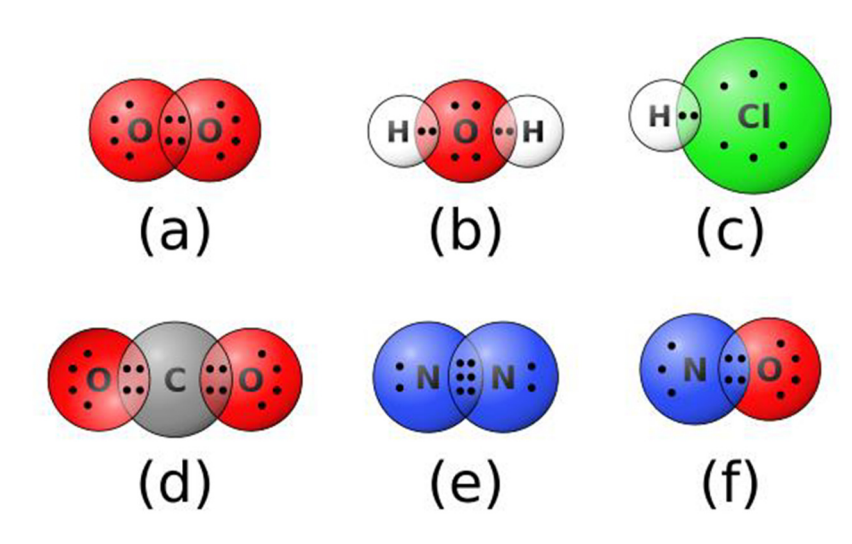


Figure 22. Liaisons covalentes [33]

Cas particulier 1 – composés hydrogénés

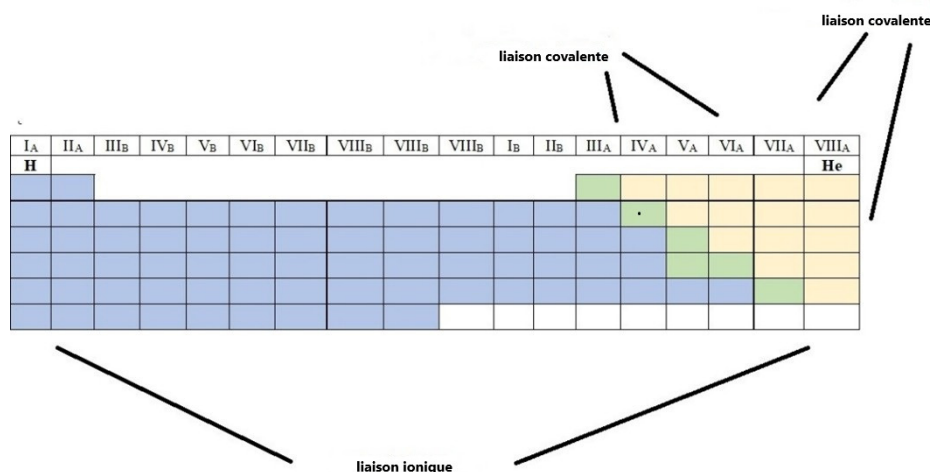
- Les composés avec des métaux (hydrures métalliques) ont un caractère ionique (NaH , MgH_2 , etc.).
- Les composés avec des non-métaux ou des semi-métaux sont covalents (BH_3 , NH_3 , H_2O , HCl , HF , H_2S , etc.)

Cas particulier 2 – Acides de Lewis et bases de Lewis

- **Acide de Lewis** : composé dont l'atome central n'obtient pas son octet d'électrons (il est **déficitaire** en électrons et a donc la capacité **d'accepter des électrons**).
Exemples : composés de type EX_3 , où E est un élément du groupe III_A .

- **Base de Lewis** : composé dont l'atome central possède au moins une paire d'électrons non participants (il est **excédentaire** en électrons, ce qui lui confère la capacité de **donner des électrons**).
Exemples : NH_3 , SF_4

La formation des liaisons ioniques ou covalentes est résumée dans la figure ci-dessous ; une liaison ionique implique un caractère opposé des deux éléments (électropositif et électronégatif), tandis que la liaison covalente implique deux éléments à caractère électronégatif [60].



Légende :

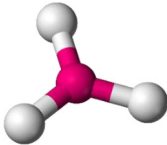
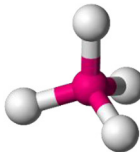
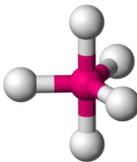
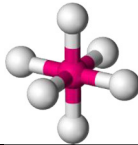
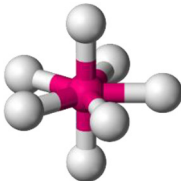
	Métal
	Semi-métal
	Non-métal

Composés ioniques	Composés covalents
- Solides cristallins composés d'ions - Points de fusion élevés - Points d'ébullition élevés - Bons conducteurs d'électricité en solution aqueuse ou à l'état fondu - Solubles dans l'eau	- Gaz, liquides ou solides composés de molécules - Faibles points de fusion - Faibles points d'ébullition - Mauvais conducteurs électriques (quelle que soit la phase) - Légèrement solubles dans l'eau

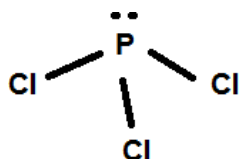
Prédiction géométrique des composés covalents

La géométrie des composés covalents est prédite à l'aide du **nombre stérique**.

Nombre stérique (SN) = nombre d'atomes liés à l'atome central + nombre de paires d'électrons non participants de l'atome central

Hybridation	Nombre stérique	Géométrie
sp	2	
sp^2	3	
sp^3	4	
$sp^3 d$	5	
$sp^3 d^2$	6	
$sp^3 d^3$	7	

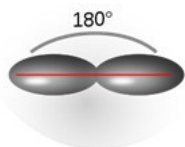
Nombre stérique (PCl_3) = 3 + 1 = 4



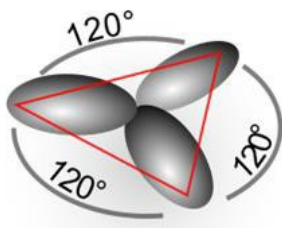
Lors de la détermination de la géométrie d'un composé, aucune distinction n'est faite entre les liaisons simples, doubles ou triples.

Exemples

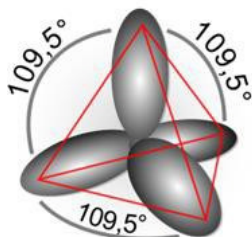
- **Géométrie linéaire** (SN = 2) : CO_2 , BeCl_2



- **Géométrie trigonale** (SN = 3) : SO_3 , BF_3



- **Géométrie tétraédrique** (SN = 4) : CH_4 , PCl_3 , H_2O



- **Géométrie trigonale bipyramidale** (SN = 5) : PCl_5 , AsF_5
- **Géométrie octaédrique** (SN = 6) : SF_6 , IF_5

III.3.1. LIAISON COVALENTE. LA MÉTHODE DE LA LIAISON DE VALENCE

La formation de la liaison chimique peut s'expliquer par :

- la méthode des liaisons de valence
- la méthode des orbitales moléculaires

La méthode des liaisons de valence

- Elle repose sur la combinaison linéaire des orbitales atomiques.
- Prémisse : une liaison chimique (simple) peut être formée par **le partage d'une paire d'électrons**.
 - L'obtention de la paire d'électrons se fait par **superposition d'une orbitale atomique de chacun des deux atomes participant** à la formation de la liaison, étant précisé que la superposition des orbitales s'effectue sans déformation de celles-ci.
 - **Le chevauchement des orbitales est conditionné géométriquement** ; les orbitales atomiques d'énergie proche et de symétrie concordante doivent se rapprocher dans une direction parfaitement définie (où se trouve le maximum de la densité de probabilité de l'électron). Ainsi, le phénomène **d'hybridation** des orbitales atomiques se produit.

! Les atomes des éléments de la 2^e période ont des électrons de valence dans des orbitales d'énergies et de formes différentes : 2s et 2p. Aucun d'entre eux ne peut atteindre un partage complet des électrons, la configuration optimale étant obtenue lorsqu'il y a une combinaison d'orbitales 2s et 2p. Les orbitales ainsi formées sont appelées **orbitales hybrides**, et le phénomène est appelé **hybridation**.

! Le phénomène d'hybridation se produit **exclusivement** lorsque des liaisons covalentes se forment.

a. Hybridation sp^3



On obtient 4 orbitales hybrides sp^3 (de même énergie). Les orbitales hybrides formées sont composées d'un quart d'orbitale s et de trois quarts d'orbitale p. L'orbitale s augmentera en énergie de trois quarts de la différence d'énergie entre les deux niveaux, et l'énergie de l'orbitale p diminuera d'un quart de la différence d'énergie entre les deux niveaux.

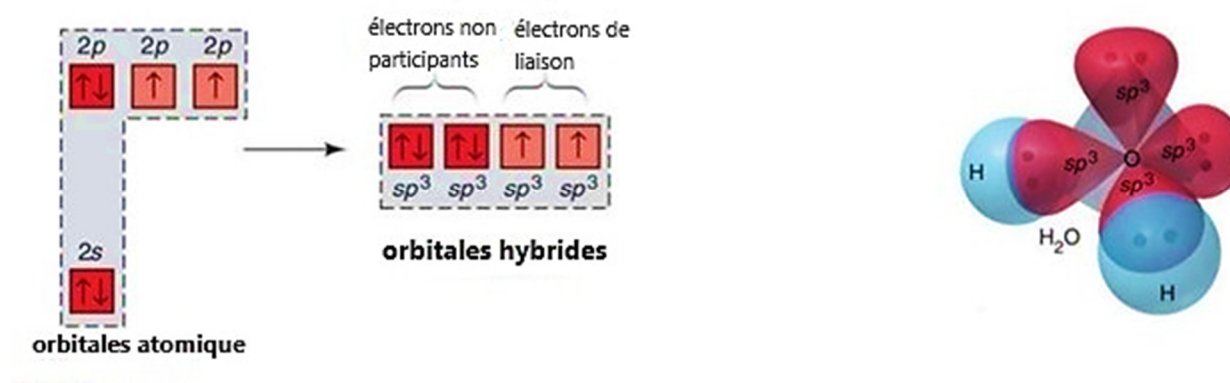
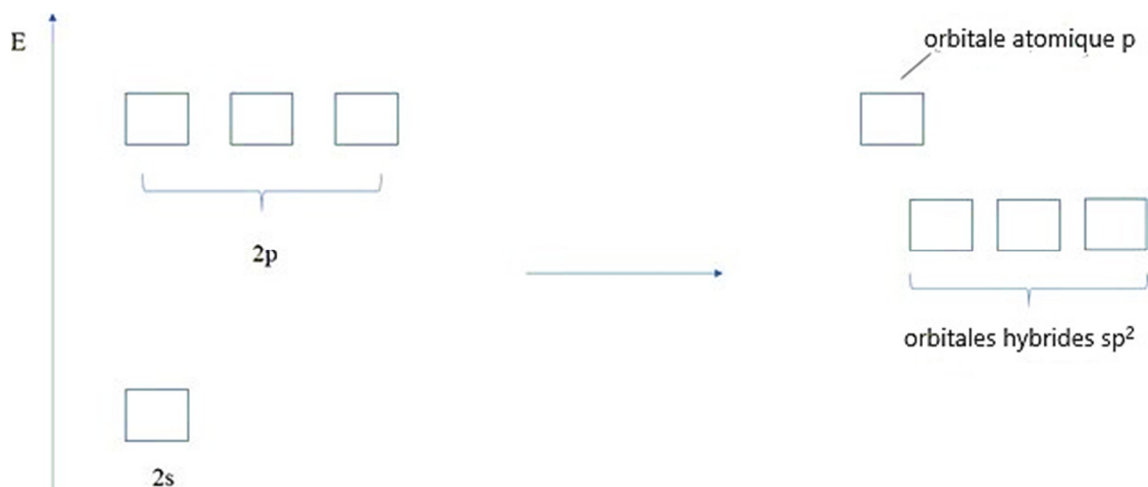


Figure 23. Hybridation sp^3 de H_2O [34]

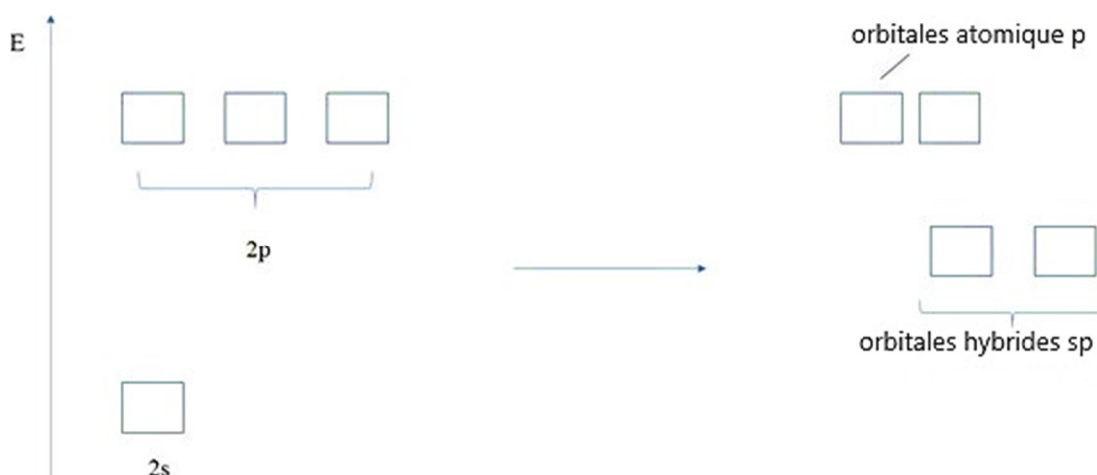
b. Hybridation sp^2



On obtient 3 orbitales hybrides sp^2 (de même énergie) et 1 orbitale atomique p non hybridée. Les orbitales hybrides formées sont composées de $1/3$ d'orbitale s et de $2/3$ d'orbitale p. L'orbitale s augmentera son énergie de $2/3$ de la différence d'énergie entre les deux niveaux, et l'énergie de l'orbitale p diminuera de $1/3$ de la différence d'énergie entre les deux niveaux.

c. Hybridation sp

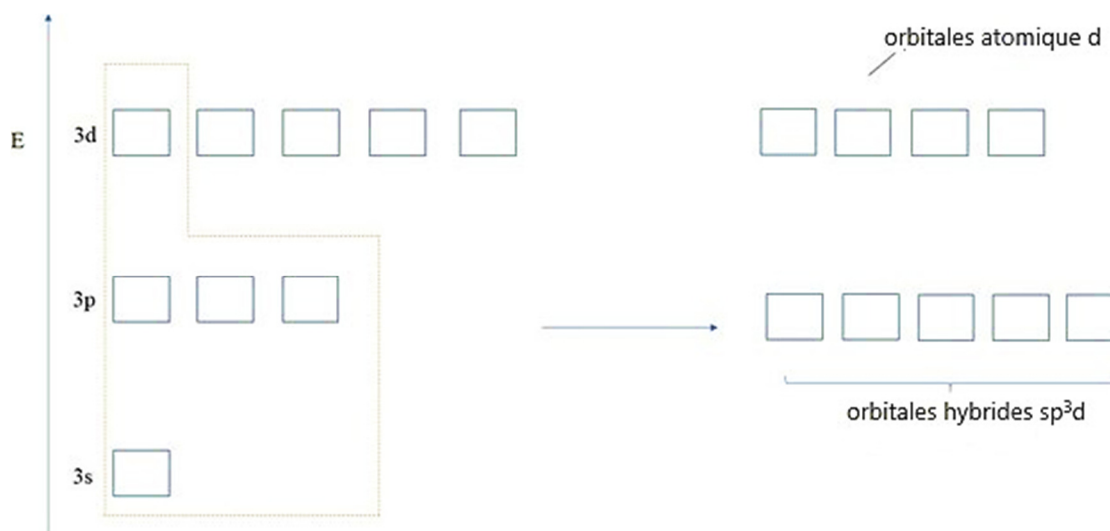
On obtient 2 orbitales hybrides sp (de même énergie) et 2 orbitales atomiques p . Les orbitales hybrides formées sont composées de $\frac{1}{2}$ orbitale s et $\frac{1}{2}$ orbitale p . L'orbitale s augmentera son énergie de $\frac{1}{2}$ de la différence d'énergie entre les deux niveaux, et l'énergie de l'orbitale p diminuera de $\frac{1}{2}$ de la différence d'énergie entre les deux niveaux.



Les éléments de la 3^e période, qui possèdent également des orbitales d , peuvent former des orbitales hybrides dans lesquelles ils sont également impliqués (maximum 3 orbitales d).

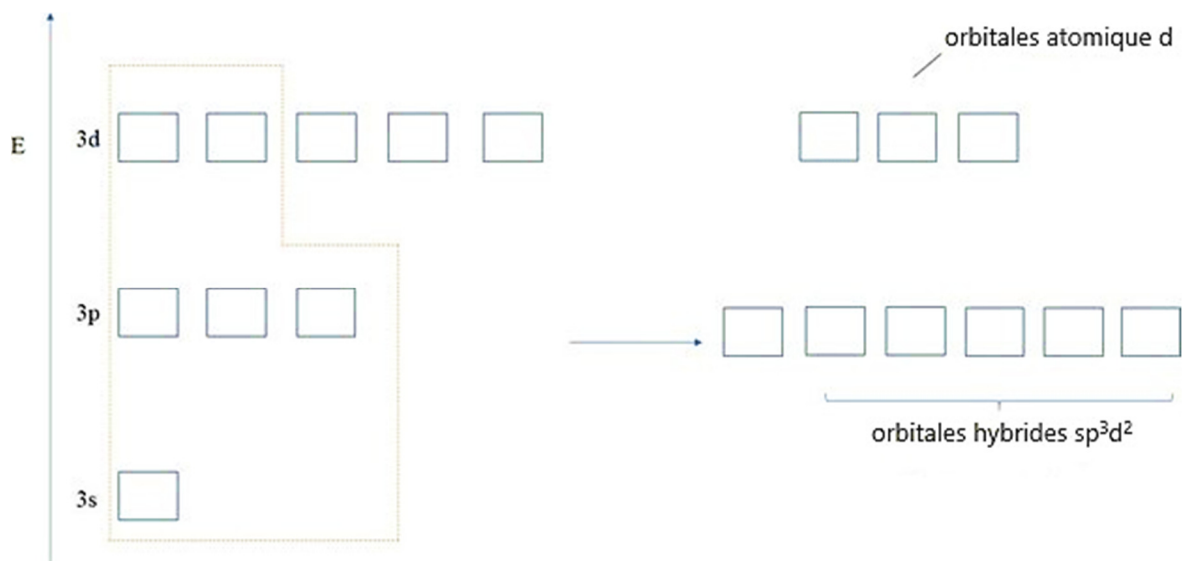
d. Hybridation sp^3d

On obtient 5 orbitales hybrides sp^3d , 4 orbitales d restent non hybridées. La géométrie obtenue est trigonale bipyramidale.

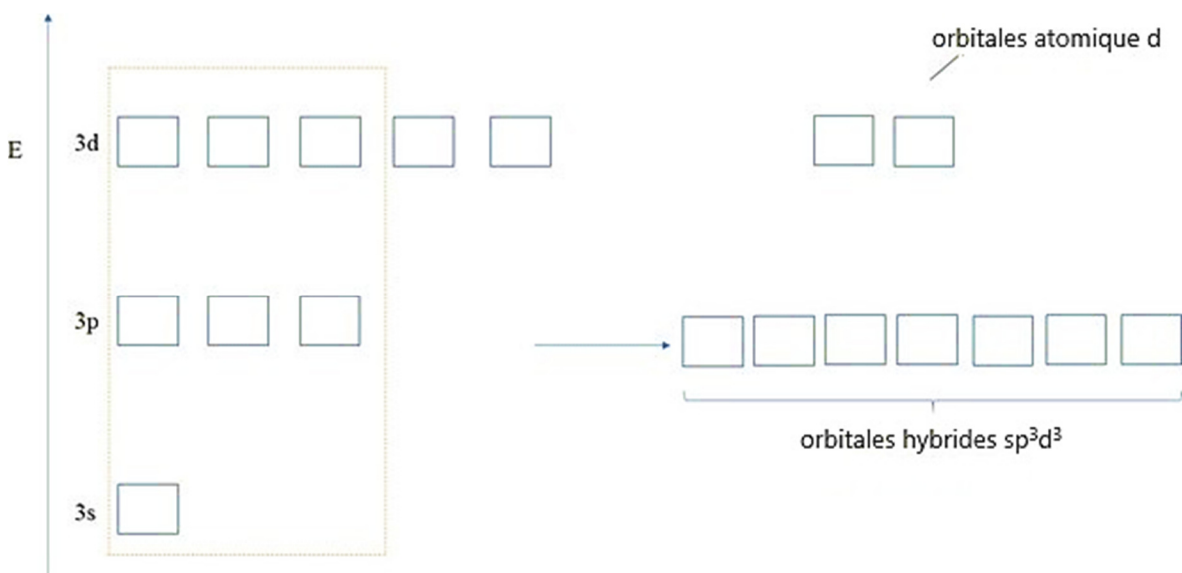


e. Hybridation $sp^3 d^2$

6 orbitales hybrides $sp^3 d^2$ sont obtenues, 3 orbitales d restant non hybridées. La géométrie résultante sera octaédrique.

**f. Hybridation $sp^3 d^3$**

7 orbitales hybrides $sp^3 d^3$ sont obtenues, 2 orbitales d restant non hybridées. La géométrie obtenue est pentagonale bipyramidale.



! Les liaisons covalentes peuvent être des liaisons σ (sigma) ou π (pi).

Liaison σ (sigma)

- Elle s'établit entre n'importe quelles orbitales atomiques, car le chevauchement d'un lobe de chaque orbitale est nécessaire.

! Les orbitales hybrides ne peuvent participer qu'à la formation de liaisons sigma (en raison de leur forme asymétrique).

La probabilité de trouver des électrons est maximale dans la direction du chevauchement orbital, qui est la direction d'orientation du lobe, de sorte que la liaison sigma est orientée dans l'espace.

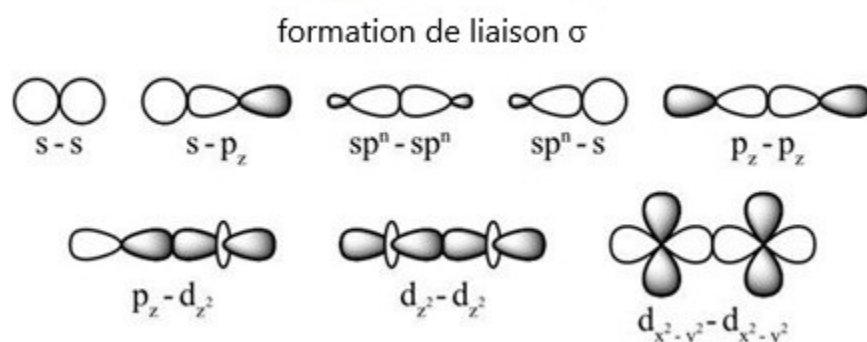


Figure 24. Formation d'une liaison sigma [35]

Liaison π (pi)

La liaison π se forme lorsque deux lobes de chaque orbitale atomique se chevauchent.

- Elle peut être formée par l'interaction des orbitales p-p, p-d et d-d.
- Pour former une liaison π , deux orbitales p doivent se rapprocher dans une direction perpendiculaire à leurs axes.
- Pour former une liaison π , deux orbitales d doivent se rapprocher dans une direction dans leur plan.
- Pour former une liaison π , une orbitale p et une orbitale d doivent se rapprocher dans une direction dans le plan de l'orbitale d et perpendiculaire à l'orbitale p.

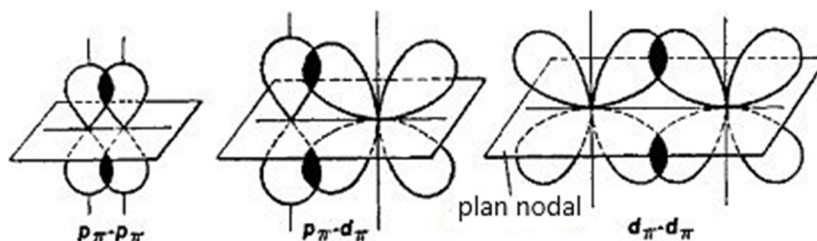


Figure 25. Formation de la liaison pi [36]

III.3.2. LIAISON COVALENTE. LA MÉTHODE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES

La formation de la liaison chimique peut s'expliquer par :

- la méthode des liaisons de valence
- **la méthode des orbitales moléculaires**

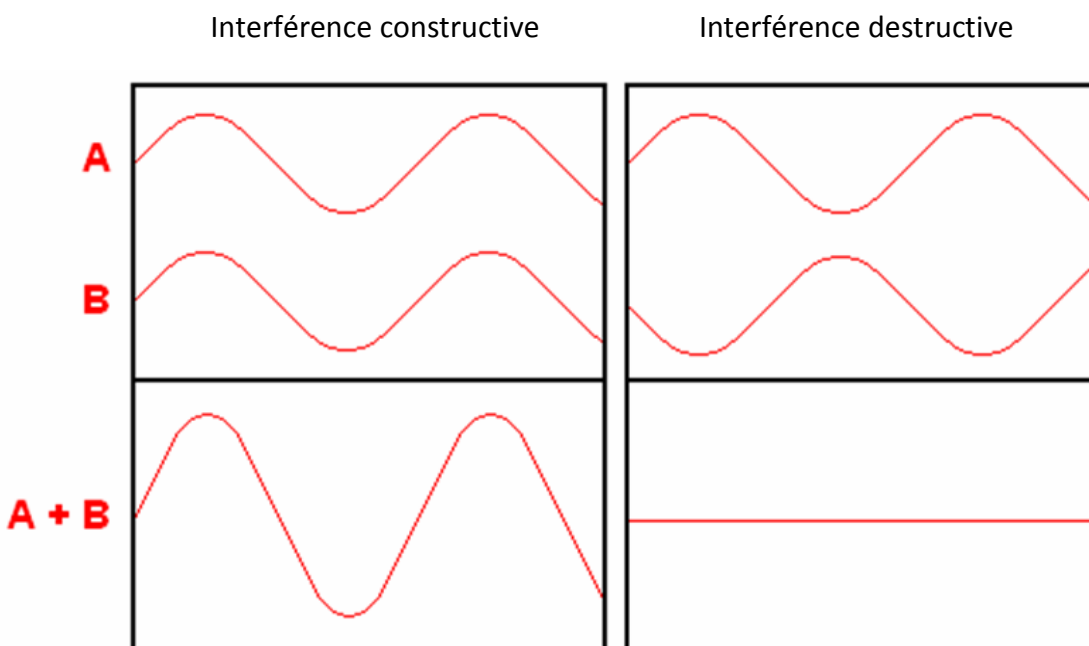
La méthode des orbitales moléculaires repose sur la description quantique-mécanique des fonctions d'onde associées aux molécules. Selon cette méthode, les électrons sont délocalisés dans la molécule, ils ne sont pas directement associés à un atome ou à une liaison spécifique. Ainsi, les orbitales atomiques (A.O.) interagissent pour former de nouvelles orbitales, appelées **orbitales moléculaires (M.O.)**.

Orbitaux atomiques – décrivent la position et l'énergie des électrons dans les atomes

Orbitales moléculaires : décrivent la position et l'énergie des électrons dans les molécules

Orbitales moléculaires : elles s'étendent sur la molécule et ne sont pas localisées sur un atome spécifique

La formation des orbitales moléculaires se produit par la combinaison des deux orbitales atomiques (interférence des deux fonctions d'onde).



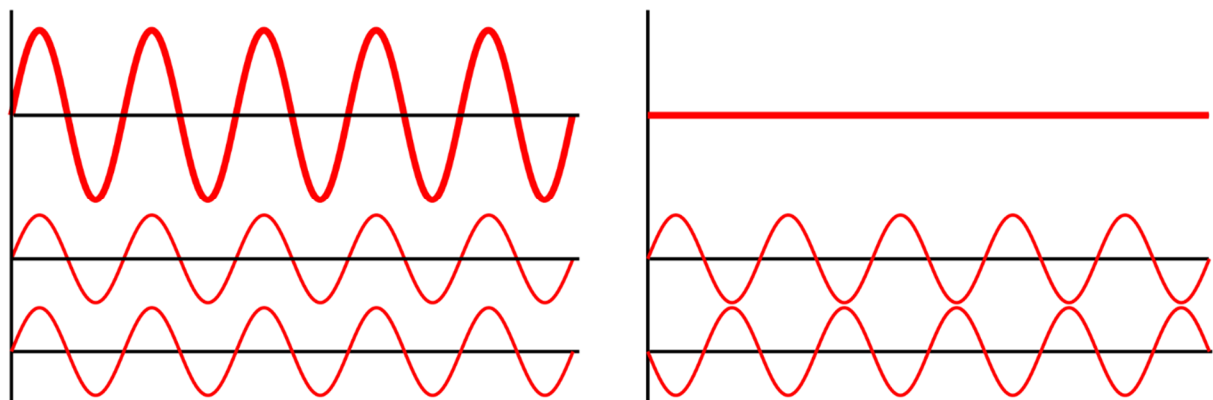


Figure 26. Interférence des ondes (constructive – à gauche ; destructive – à droite) [37]

Dans le cas d'une interférence constructive, une **orbitale moléculaire de liaison** d'énergie inférieure à celle des orbitales atomiques initiales se forme.

Dans le cas d'une interférence destructive, une **orbitale moléculaire anti-liaison** d'énergie supérieure à celle des orbitales atomiques initiales se forme.

! Le nombre d'orbitales moléculaires obtenues doit être égal à la somme des orbitales atomiques des 2 atomes.

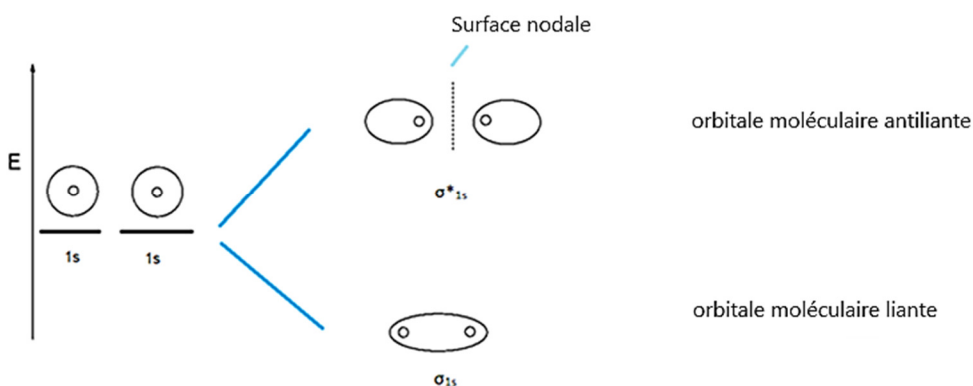
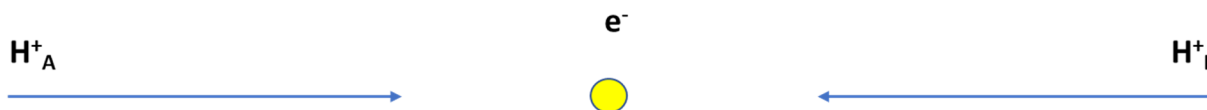


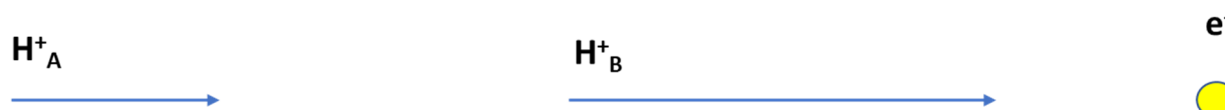
Figure 27. Formation d'orbitales moléculaires d'hydrogène [38]

L'orbitale moléculaire de liaison σ_{1s} , obtenue en additionnant les orbitales atomiques, correspond à l'interférence constructive des fonctions d'onde.



! Interférence constructive : densité électronique élevée entre les deux noyaux, ce qui entraîne une diminution de l'énergie des orbitales moléculaires. L'attraction électrostatique électron-noyau réduit les répulsions entre les deux noyaux chargés positivement.

Dans le cas de l'orbitale moléculaire anti-liaison σ^*_{1s} , les électrons se trouvent à l'extérieur de l'espace entre les deux noyaux, ce qui permet l'établissement de forces de répulsion entre les noyaux chargés positivement. Pour cette raison, l'orbitale σ^* a une énergie plus élevée que les orbitales atomiques $1s$.



Le diagramme énergétique de la molécule H_2 est représenté dans la figure suivante :

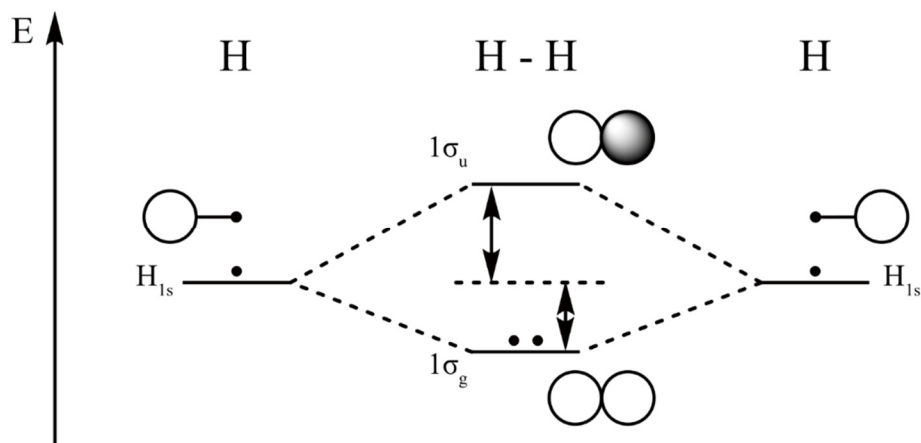


Figure 28. Diagramme des orbitales moléculaires du dihydrogène [39]

L'occupation des orbitales moléculaires par les électrons repose sur les mêmes principes que ceux qui sous-tendent l'occupation de la couche électronique :

- ✓ Les orbitales moléculaires sont occupées par **ordre croissant d'énergie**
- ✓ Une orbitale peut être occupée par un **maximum de deux électrons de spin opposé**
- ✓ Chaque orbitale d'une sous-couche est **occupée par un seul électron** avant qu'une orbitale ne soit occupée par deux électrons

Ordre de liaison

L'**ordre de liaison (multiplicité de liaison)** représente le nombre effectif de liaisons formées par les atomes dans la molécule.

$$\text{Ordre de liaison} = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

n – nombre d'électrons sur les orbitales moléculaires de liaison

n^* - nombre d'électrons sur les orbitales moléculaires anti-liaison

Les situations suivantes peuvent se présenter :

Ordre de liaison = 0 → la molécule n'existe pas

Ordre de liaison = 1, 2, 3 → molécule stable

Ordre de liaison = 0,5, 1,5, 2,5 → molécule instable

Les diagrammes énergétiques des molécules diatomiques de la période 1 sont représentés dans les figures ci-dessous :

H_2^+ (ordre de liaison 0,5)

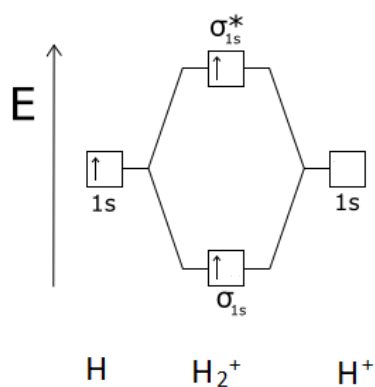


Figure 29. Diagramme énergétique de la molécule H_2^+ [39]

He₂⁺ (ordre de liaison 0,5)

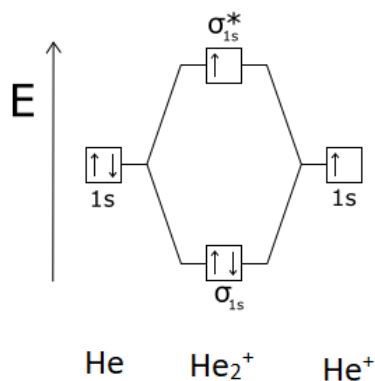


Figure 30. Diagramme énergétique de la molécule He₂⁺ [40]

He₂ (ordre de liaison 0)

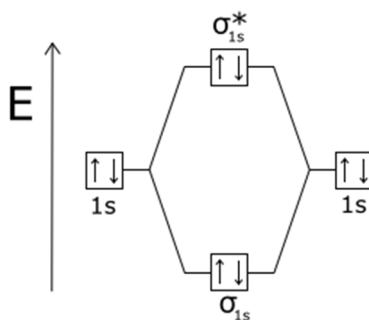


Figure 31. Diagramme énergétique de la molécule He₂ [40]

Molécules diatomiques de période 2

Par combinaison linéaire de deux orbitales atomiques 2s, on obtient deux orbitales moléculaires : σ_{2s} et σ*_{2s}.

La combinaison linéaire de six orbitales atomiques 2p donnera six orbitales moléculaires : deux orbitales sigma (σ_{2p} et σ*_{2p}) et quatre orbitales pi (deux orbitales π_{2p} et deux orbitales π*_{2p}).

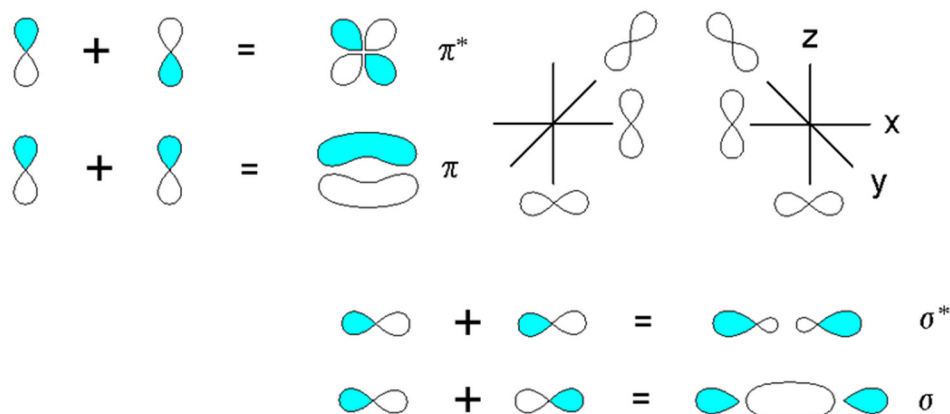


Figure 32. Formation d'orbitales moléculaires sigma et pi à partir d'orbitales atomiques de type p [41]

Le diagramme énergétique des éléments de la 2e période (bloc p) est représenté dans la figure suivante :

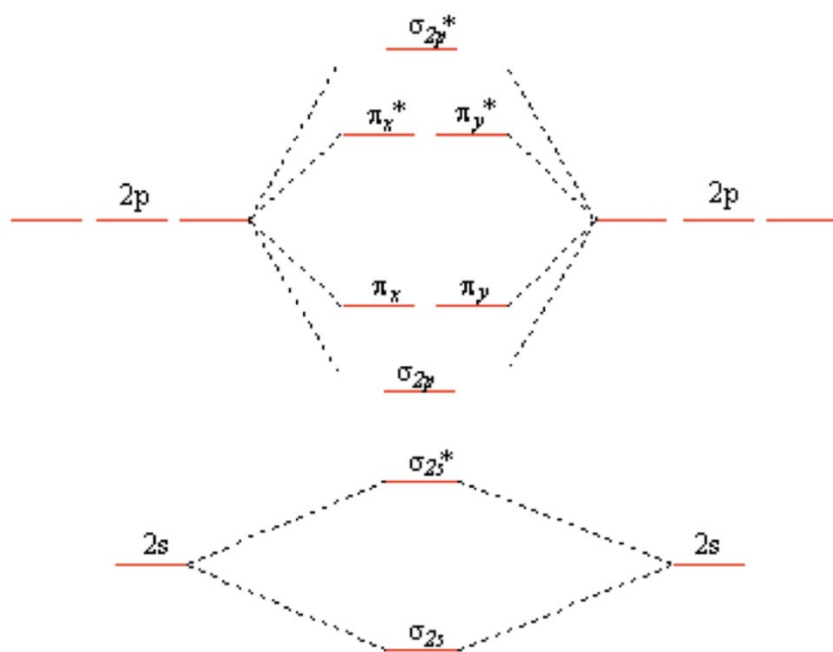
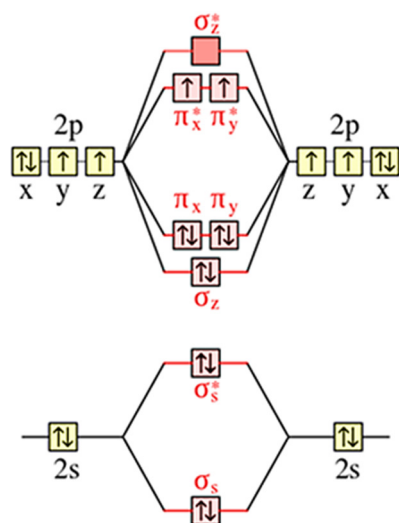


Figure 33. Diagramme énergétique des éléments du bloc p de la 2e période [42]

Considérons le diagramme O_2 . La configuration électronique de l'atome d'oxygène est $1s^2 2s^2 2p^4$; nous allons nous intéresser aux électrons de la couche de valence, $2s^2 2p^4$. Les douze électrons de la molécule O_2 seront disposés comme suit : chaque paire d'électrons occupe les orbitales moléculaires $\sigma_{(2s)}$, $\sigma_{(2s)}^*$, $\sigma_{(2p)}$ et les deux orbitales $\pi_{(2p)}$, et les deux électrons restants occuperont chacun une orbitale $\pi_{(2p)}^*$.



Orbitale atomique Orbitale moléculaire Orbitale atomique

Figure 34. Diagramme énergétique de la molécule d'oxygène [43]

Les liaisons covalentes peuvent être :

- **Non polaires** : les électrons sont répartis de manière égale entre deux atomes
- **Polaires** : les électrons sont répartis de manière inégale entre deux atomes, lorsque les électrons de liaison se déplacent vers l'atome le plus électronégatif
- **Coordonnées** : les deux électrons proviennent du même atome, qui les donne à un accepteur (une espèce déficiente en électrons).

Polarité des liaisons covalentes

Dans le cas d'une liaison covalente entre deux atomes du même type (qui auront la même électronégativité), les électrons seront **répartis de manière égale entre les deux atomes** (molécules non polaires).

Dans le cas d'une liaison covalente entre deux atomes ayant une électronégativité différente, **il en résulte une délocalisation des électrons**, conduisant à des charges partiellement positives et partiellement négatives pour les deux atomes (un moment dipolaire apparaît donc).

Moment dipolaire

Considérons la molécule diatomique AB, où l'atome B est plus électronégatif que l'atome A.

La molécule sera polarisée comme suit :



$\mu = \delta \cdot d(AB)$, où : μ – moment dipolaire (Debye) ; δ – charge partielle ; $d(AB)$ – longueur de la liaison AB

- Le moment dipolaire est une grandeur physique vectorielle associée à une distribution spatiale polarisée de charges électriques.
- Dans la plupart des molécules, on peut parler d'un pôle chargé positivement et d'un pôle opposé, avec une charge partielle négative.
- Le moment dipolaire d'une telle molécule est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires de toutes les liaisons de la molécule et sera symbolisé comme suit :



Observations

- Si une molécule est symétrique, les vecteurs de moment dipolaire des liaisons polaires s'annulent mutuellement → molécule non polaire.
- Si, dans une molécule caractérisée par l'un des sept types de géométries présentés précédemment, l'atome central possède au moins une paire d'électrons non participants, la molécule sera polaire.

Liaison coordonnée

- Se produit lorsque la liaison entre deux atomes est établie au moyen d'une paire d'électrons provenant d'un seul atome.

La liaison covalente qui se forme avec une paire d'électrons provenant d'un seul atome est appelée liaison de coordination. L'atome ou l'ion qui donne la paire d'électrons non participants est appelé donneur, et l'atome ou l'ion qui accepte cette paire d'électrons est appelé accepteur.

Par conséquent, la liaison de coordination apparaît lorsque le donneur possède une paire d'électrons isolée et que l'accepteur manque de deux électrons pour compléter sa couche électronique.

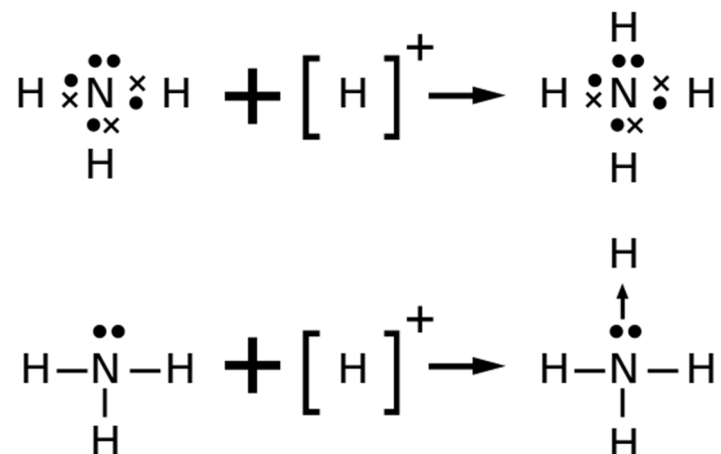


Figure 35. Liaison de coordination dans les ions ammonium NH_4^+ [44]

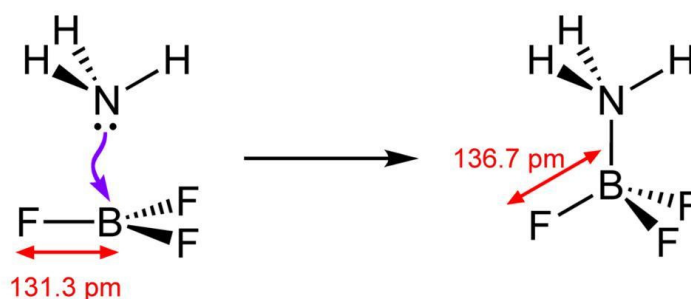


Figure 36. Liaison de coordination dans l'adduit $\text{NH}_3\text{-BF}_3$ [45]

III.4. Forces intermoléculaires

Les propriétés des systèmes chimiques sont fortement influencées par les forces agissant entre les molécules/atomes/ions de ces systèmes.

Les liaisons intermoléculaires (forces) peuvent être classées comme suit :

III.4.1. Forces ion-dipôle

Définition : la force d'attraction entre une molécule polaire et un ion situé à proximité est appelée force ion-dipôle.

Exemple : lorsque le NaCl est dissous dans l'eau, il se dissocie en ions Na^+ et Cl^- ; la force d'attraction entre Na^+ et l'atome d'oxygène de l'eau (avec une charge $-\delta$) dans l'eau est une force ion-dipôle. Ce phénomène s'explique par le fait que les molécules polaires sont également dissoutes dans un solvant du même type (polaire).

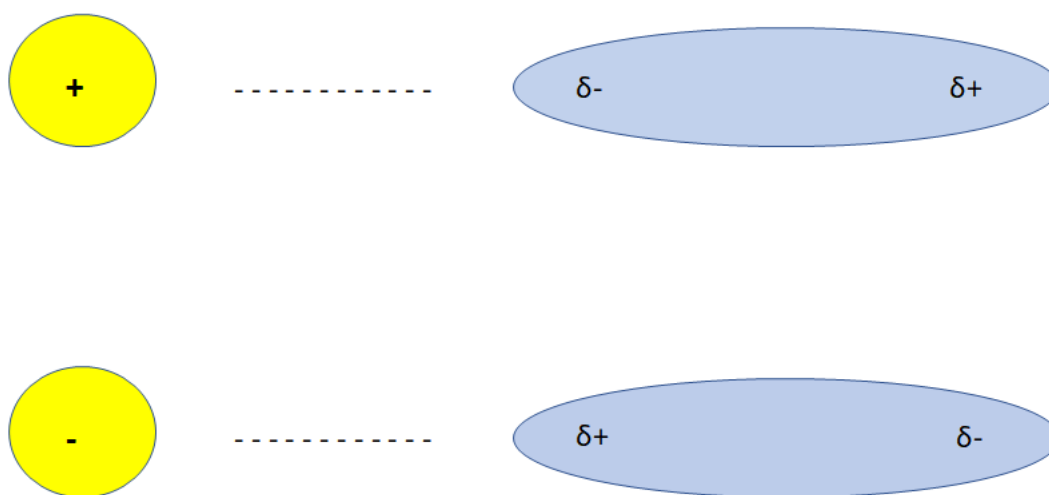


Figure 37. *Interactions ion-dipôle*

III.4.2. Forces dipôles induites par les ions

Définition : la force d'attraction entre une molécule non polaire et un ion se trouvant à proximité est appelée force dipolaire induite par un ion. Dans ce cas, l'ion peut attirer ou repousser les électrons de la molécule non polaire, induisant ainsi un dipôle temporaire dans la molécule non polaire.

Exemple : l'hémoglobine est une protéine présente dans les globules rouges, qui a pour rôle de transporter le sang oxygéné. La structure de l'hémoglobine contient l'ion Fe^{2+} , qui a pour rôle d'attirer l' O_2 grâce à une force dipolaire induite par les ions.

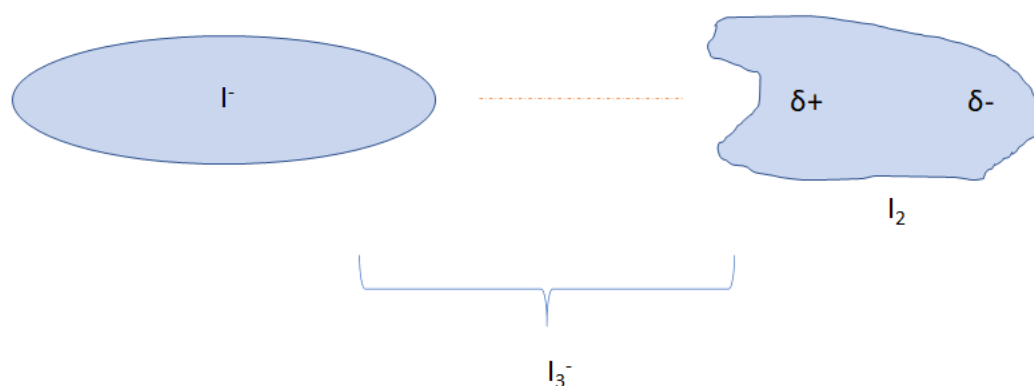


Figure 38. Interactions dipôle induites par les ions

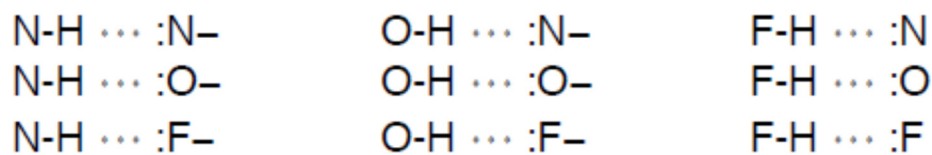
III.4.3. Liaisons hydrogène

Définition : la force d'attraction entre la paire d'électrons non participante d'un élément électronégatif et un atome d'hydrogène lié de manière covalente à l'un des atomes N, O ou F est appelée liaison hydrogène.

Les atomes N, O ou F ont une électronégativité beaucoup plus prononcée que l'atome H, ils attirent donc les électrons de liaison vers eux ; ainsi, une charge partielle négative apparaît sur ces atomes, tandis que l'atome d'hydrogène aura une charge partielle positive. Les molécules s'orientent de manière à ce que l'atome d'hydrogène (+ δ) soit à proximité immédiate de l'atome plus électronégatif (F, O, N), et la force d'attraction qui s'exerce entre la paire d'électrons non participants de l'atome plus électronégatif et l'atome d'hydrogène représente la liaison hydrogène.

Exemples : Dans H_2O , il existe une liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène d'une molécule et l'atome d'hydrogène d'une autre molécule d'eau. De manière analogue, dans NH_3 , il existe une liaison H entre l'atome d'azote d'une molécule et l'atome d'hydrogène d'une autre molécule NH_3 .

La liaison hydrogène qui se forme entre les molécules H_2O sera plus forte que celle entre les molécules NH_3 , car l'atome d'oxygène dans l'eau dispose de deux paires d'électrons non appariés pour former des liaisons hydrogène. Dans le cas du NH_3 , il n'y a qu'une seule paire d'électrons non appariés, la liaison hydrogène sera donc plus faible que dans l'eau.



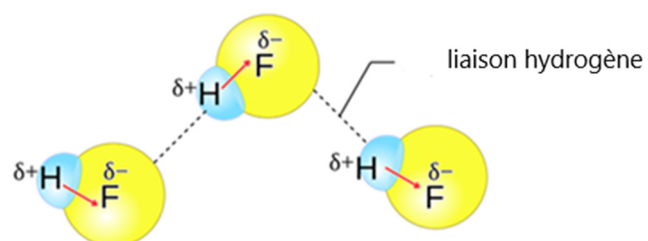


Figure 39. Liaisons hydrogène entre les molécules HF [46]

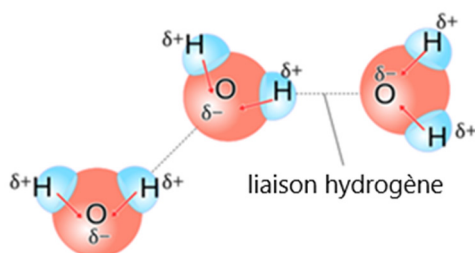


Figure 40. Liaisons hydrogène entre les molécules d'eau [47]

III.4.4. Interactions dipôle-dipôle

Les interactions dipôle-dipôle se produisent en raison d'une distribution inégale des électrons, qui entraîne une charge partiellement positive ($+\delta$) et une charge partiellement négative ($-\delta$) dans une molécule polaire qui est, dans l'ensemble, neutre. Les molécules polaires ont tendance à s'orienter dans l'espace de manière à ce que le côté avec une charge positive partielle $+\delta$ se trouve à proximité de la charge négative partielle $-\delta$ d'une autre molécule. Ainsi, les forces de répulsion entre les molécules sont minimisées et les forces d'attraction entre elles sont maximisées.



Figure 41. Interactions dipôle-dipôle [48]

III.4.5. Interactions dipôle-dipôle induit (Debye)

Ce type de forces se produit entre les molécules dotées d'un dipôle permanent et celles dotées d'un dipôle induit (entre une molécule polaire et une molécule qui peut être polarisée en présence d'un composé polaire).

Observation : les atomes et les molécules de grande taille sont plus facilement polarisables que les plus petits.

Les molécules polaires ont tendance à déplacer les électrons d'un composé non polaire, de sorte que des régions de charge partiellement négative ou négative (polarité induite) apparaissent. Les molécules s'orientent alors de manière à maximiser les forces d'attraction entre elles.

Exemple : Ar et HCl. Lorsque l'atome d'argon (non polaire) et la molécule polaire HCl sont très proches l'un de l'autre, le côté à charge partiellement négative du HCl repousse le nuage d'électrons de l'argon, qui se déplace alors dans la direction opposée, induisant un moment dipolaire temporaire dans l'argon. Les deux composés se réorganisent de manière à maximiser les forces d'attraction.

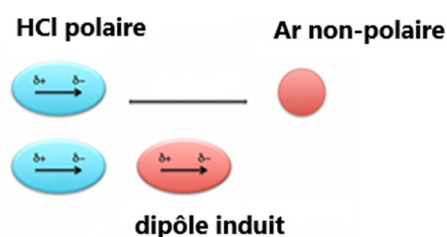


Figure 42. Interactions dipôle-dipôle induites

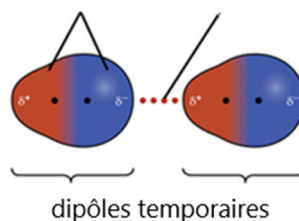
III.4.6. Forces de dispersion de London

Les forces de dispersion de London sont les forces intermoléculaires les plus faibles.

Définition : la force de dispersion de London est une force d'attraction temporaire qui se produit lorsque les électrons de deux atomes adjacents s'organisent pour former des dipôles temporaires.

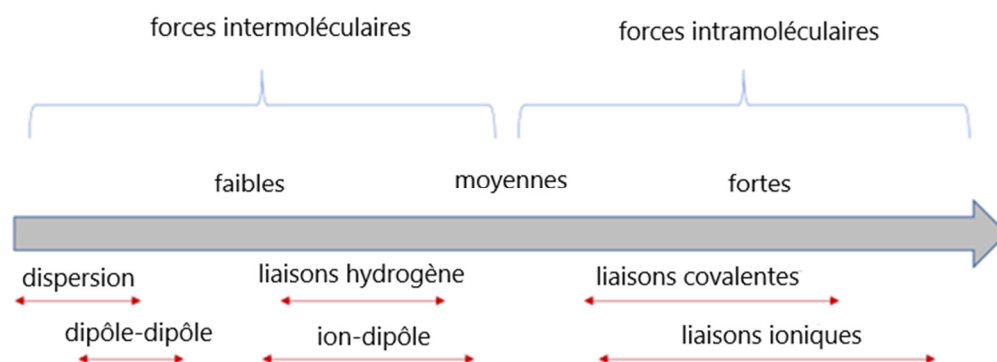
À son tour, ce dipôle temporaire peut agir sur un deuxième atome ou une deuxième molécule, entraînant l'apparition d'un autre dipôle temporaire (en raison de la répulsion entre les électrons), ce qui conduit à une attraction électrostatique entre les deux atomes ou molécules.

distribution électronique inégale forces attractives



En raison du mouvement continu des électrons, un atome ou une molécule peut développer un dipôle temporaire lorsque les électrons sont répartis de manière asymétrique autour du noyau.

La force des forces intermoléculaires est illustrée dans la figure suivante :



Phénomènes qui dépendent des forces intermoléculaires :

- Points d'ébullition et de fusion (les points d'ébullition et de fusion augmentent avec la force des liaisons intermoléculaires)
- Solubilité dans les solvants polaires/non polaires (les composés polaires se dissolvent dans les solvants polaires, les composés non polaires se dissolvent dans les solvants non polaires).

IV. CALCULS STOÉCHIOMÉTRIQUES

CONCEPTS DE BASE

Calculs basés sur les équations chimiques

La notion de réactif limitant

Calcul du rendement d'une réaction chimique

OBJECTIFS D'APPRENTISSAGE

Écrire et équilibrer correctement les réactions chimiques

Utilisation des équations chimiques pour calculer le nombre de moles de réactifs/produits

Identifier le réactif limitant dans une réaction

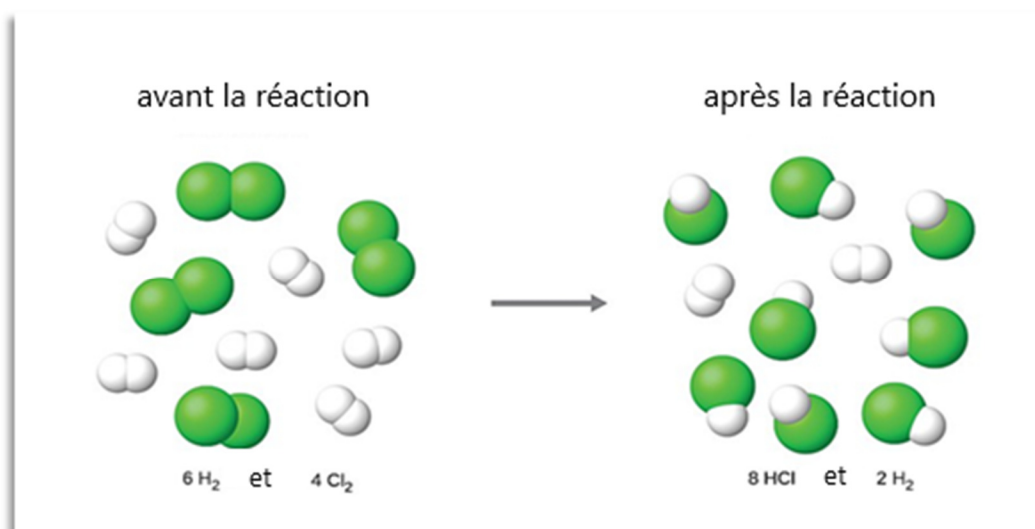


Illustration du concept de réactif limitant : Cl₂, dans la réaction entre 6 moles de H₂ et 4 moles de Cl₂ [49]

La stœchiométrie traite de l'étude des relations quantitatives entre les substances et leurs réactions.

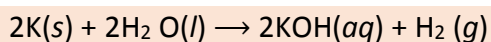
Lorsque nous écrivons l'équation d'une réaction chimique, nous utilisons les règles générales suivantes [50] :

1. Les substances qui subissent la réaction sont appelées réactifs, et leurs formules sont placées à gauche de l'équation.

2. Les substances générées lors de la réaction sont appelées produits de réaction et leurs formules se trouvent à droite de l'équation.
3. Les signes (+) séparent les formules individuelles des réactifs et des produits de réaction, et une flèche ($\rightarrow$) sépare les réactifs et les produits respectivement à gauche et à droite de l'équation.
4. Le nombre relatif d'espèces de réactifs et de produits de réaction est représenté par des coefficients (chiffres placés immédiatement à gauche de chaque formule). Un coefficient de 1 est généralement omis.

! Il est d'usage d'utiliser les coefficients (entiers) les plus petits possibles dans une équation chimique.

L'état physique des réactifs et des produits dans les équations chimiques est très souvent indiqué par une abréviation ; les abréviations courantes sont **s** pour les solides, **l** pour les liquides, **g** pour les gaz et **aq** pour les substances dissoutes dans l'eau. Ces notions sont illustrées dans la réaction suivante :



Cette équation représente la réaction qui se produit lorsque le potassium réagit avec l'eau. Le potassium (solide) réagit avec l'eau (liquide) pour produire de l'hydrogène (gaz) et de l'hydroxyde de potassium (composé ionique, solide à l'état pur, soluble dans l'eau).

La stœchiométrie consiste à établir le rapport quantitatif entre les composants des combinaisons chimiques ou des réactions chimiques. Ainsi, à partir des équations chimiques des réactions, il est possible de calculer les proportions entre les réactifs et les produits de la réaction.

Pour résoudre les problèmes de stœchiométrie, il faut :

- écrire correctement l'équation de la réaction chimique ;
- l'établissement des rapports massiques ou molaires entre les substances participant à la réaction ;
- la formulation des proportions nécessaires à partir desquelles calculer les quantités requises.

1. Calcul du nombre de moles

Le nombre de moles (v) est calculé comme le rapport entre la masse d'un composé (m, en grammes) et sa masse moléculaire (μ , g/mole).

$$v = \frac{m}{\mu} \text{ (moles)}$$

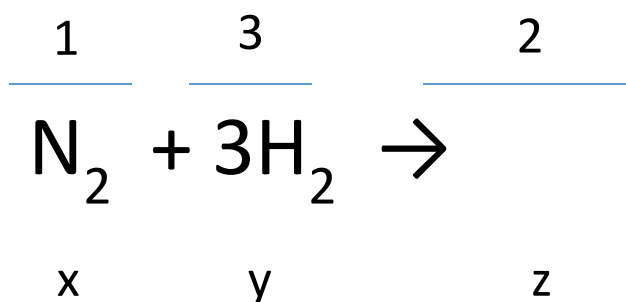
Si l'on connaît le volume d'un gaz, le nombre de moles peut être calculé à l'aide de la formule suivante :

$$v_{gas} = \frac{V}{22.4}, \text{ où } V \text{ est le volume du gaz concerné (en litres)}$$

2. Réactif limitant et réactif en excès

Définition : Le **réactif limitant** d'une réaction chimique est le réactif qui est complètement consommé lorsque la réaction chimique est terminée. La quantité de produit formé dans cette réaction est limitée par ce réactif, car la réaction ne peut se poursuivre sans lui. Si un ou plusieurs autres réactifs sont présents en quantités supérieures à celles nécessaires pour réagir avec le réactif limitant, ils sont considérés comme **des réactifs en excès**.

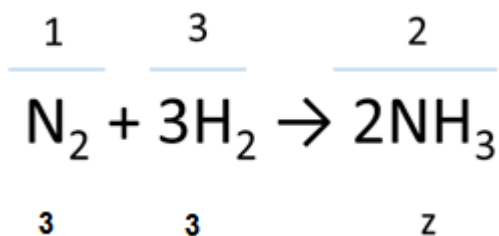
Considérons la réaction suivante : $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$



Les situations suivantes se présentent :

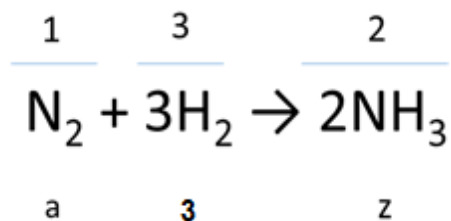
	<u>N_2</u>		<u>H_2</u>	
Si :	$\frac{x}{1}$	>	$\frac{y}{3}$	N_2 – excès de réactif H_2 – réactif limitant
Si :	$\frac{x}{1}$	<	$\frac{y}{3}$	N_2 – réactif limitant H_2 – réactif en excès
Si :	$\frac{x}{1}$	=	$\frac{y}{3}$	Nous n'avons ni réactif limitant ni réactif en excès, la réaction est terminée

Supposons que 3 moles de N_2 et 3 moles de H_2 réagissent.



$N_2 \left(\frac{3}{1}\right) > H_2 \left(\frac{3}{3}\right) \rightarrow N_2$ - excès, H_2 – réactif limitant.

Nous calculons la quantité de N_2 qui réagira en fonction du réactif limitant :

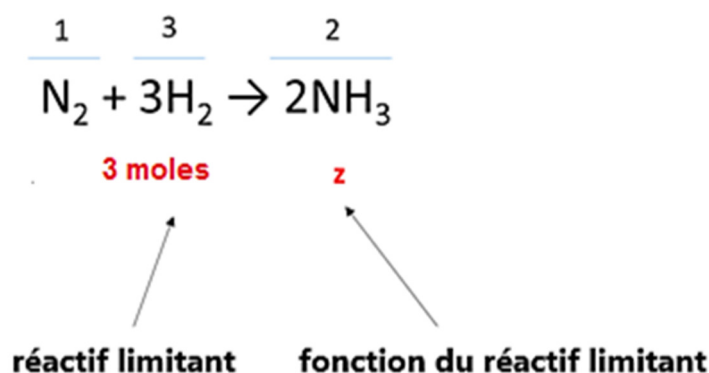


$$a = \frac{3 \cdot 1}{3} = 1 \text{ mole } N_2$$

Nous calculons la quantité de N_2 en excès :

$$v_{N_2}(\text{exces}) = v_{\text{initial}} - v_{\text{necessaire}} = 3 - 1 = 2 \text{ moles}$$

! La quantité de produit de réaction obtenue est toujours calculée en fonction du réactif limitant.



$$z = \frac{3 \cdot 2}{3} = 2 \text{ moles } NH_3$$

3. Rendement de la réaction

Le rendement (η) d'une réaction est calculé comme le rapport entre la quantité pratique de produit obtenu dans la réaction et la quantité qui aurait dû être obtenue théoriquement, si la transformation s'était produite complètement.

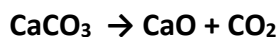
$$\eta = \frac{c_p}{c_t} \cdot 100 (\%)$$

Exemple : en décomposant 50 g de $CaCO_3$, on a obtenu 6,72 l de CO_2 . Calculez le rendement de la réaction de décomposition.

$$\mu_{CaCO_3} = 100 \text{ g/mole}$$

Réponse

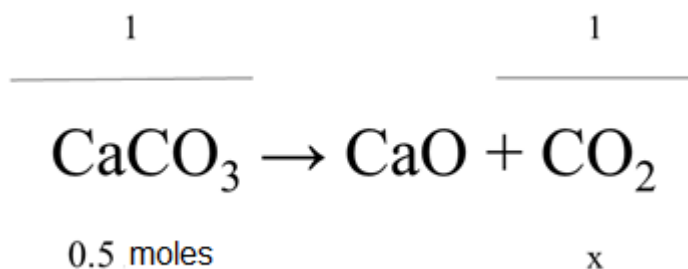
1. Nous écrivons l'équation de la réaction de décomposition :



2. Nous calculons le nombre de moles de CaCO_3 entrant dans la réaction de décomposition :

$$v_{\text{CaCO}_3} = \frac{50}{100} = 0.5 \text{ moles}$$

3. Nous calculons le nombre de moles de CO_2 que nous devrions obtenir (théoriquement) à partir de la réaction de décomposition :



$$x = \frac{0.5 \cdot 1}{1} = 0.5 \text{ moles}$$

$$v_{\text{CO}_2}(\text{theorique}) = 0.5 \text{ moles}$$

4. Nous calculons le nombre de moles de CO_2 qui a été obtenu dans la réalité lors de la réaction :

$$v_{\text{CO}_2}(\text{pratique}) = \frac{6.72}{22.4} = 0.3 \text{ moles}$$

5. Nous calculons le rendement de la réaction de décomposition :

$$\eta = \frac{v_{\text{pratique}}}{v_{\text{theorique}}} \cdot 100 = \frac{0.3}{0.5} \cdot 100 = 60\%$$

V. NOTIONS DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

La thermodynamique chimique étudie les conditions de stabilité des systèmes chimiques et les lois selon lesquelles ils se transforment pour atteindre l'état de stabilité maximale, c'est-à-dire l'état d'équilibre chimique.

Notions de thermodynamique

L'énergie d'un système peut prendre différents aspects, tels que l'énergie cinétique, l'énergie potentielle, l'énergie chimique ou l'énergie électrique. Les transformations physiques et chimiques s'accompagnent toujours de transformations énergétiques, dont l'étude fait l'objet de la thermodynamique.

L'énergie des atomes et des molécules qui composent les substances est donnée par la somme de l'énergie cinétique de translation des molécules en mouvement, de l'énergie de rotation et de vibration des atomes, et de l'énergie potentielle interne influencée par la position des noyaux et des électrons.

D'un point de vue thermodynamique, ce n'est pas la valeur absolue de l'énergie qui importe, mais les variations d'énergie qui accompagnent un processus.

Un système chimique est défini comme une portion de matière contenant une quantité définie d'une ou plusieurs substances dans des conditions données.

La thermodynamique chimique traite de l'étude des conditions de stabilité des systèmes chimiques et des lois selon lesquelles ils se transforment pour atteindre l'état de stabilité maximale, celui de l'équilibre chimique.

Le premier principe de la thermodynamique

Variations de l'énergie totale d'un système

La quantité d'énergie contenue dans un système chimique dépend de sa masse, de sa nature chimique et de ses paramètres physiques (température, pression, volume) ; cette quantité d'énergie est constante tant que le système ne subit aucune transformation. Cette énergie totale est appelée énergie interne et est désignée par E . L'énergie interne d'un système chimique est constituée : de l'énergie cinétique des molécules, des atomes et des électrons ; de l'énergie potentielle ; de l'énergie des champs électriques et magnétiques. La valeur absolue de l'énergie interne d'un système n'est pas connue ; ce qui intéresse, c'est la variation de l'énergie totale lorsque le système subit un changement. Ainsi, il n'existe aucun processus physique ou chimique dans lequel l'énergie peut être créée ou détruite, les différents types d'énergie ne peuvent être

que transformés (par exemple, dans le processus d'électrolyse, l'énergie électrique est transformée en énergie chimique).

La variation de l'énergie interne d'un système lorsque la transformation de l'état A à l'état B se produit est :

$$\Delta E = E_B - E_A$$

La première loi de la thermodynamique stipule que l'énergie totale reste la même lorsqu'elle passe d'un état à un autre ; ainsi, la variation d'énergie interne ΔE sera égale à la différence entre l'énergie q absorbée de l'environnement (sous forme de chaleur) et l'énergie W perdue sous forme de travail mécanique :

$$\Delta E = q - W$$

$$dE = dq - dW$$

La première loi de la thermodynamique peut être reformulée comme suit : la variation de l'énergie interne est égale à la somme des énergies fournies ou retirées au système sous forme de travail mécanique ou de chaleur.

La loi de conservation de l'énergie stipule que, bien que l'énergie puisse être transformée d'une forme à une autre, elle ne peut être ni créée ni détruite ; en d'autres termes, lorsqu'une quantité d'un type d'énergie est produite, une quantité exactement équivalente d'un autre type d'énergie doit disparaître. Ainsi, l'équivalence entre le travail mécanique et la chaleur est une conséquence directe de la loi de conservation de l'énergie.

La validité universelle de la loi de conservation de l'énergie sous-tend la première loi de la thermodynamique, qui stipule que l'énergie totale d'un système isolé reste constante tant qu'aucun changement ne se produit dans le système.

Concepts de thermochimie

Chaleur de réaction

Toute réaction chimique est liée à une modification de l'énergie interne des substances qui y participent. Étant donné que différentes substances contiennent différentes quantités d'énergie, l'énergie totale des produits d'une réaction chimique peut être différente de l'énergie totale des réactifs, de sorte que le processus peut s'accompagner d'une absorption ou d'un dégagement d'énergie sous forme de chaleur.

Le processus sera exothermique si la réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

Le processus sera endothermique si la réaction s'accompagne d'une absorption de chaleur.

Le changement de chaleur qui se produit lors d'une réaction chimique est appelé chaleur de réaction.

L'enthalpie standard de formation (notée ΔH_f^0) représente la variation d'enthalpie lors de la formation d'une mole de substance à partir des éléments constitutifs dans leur état standard. Par convention, l'enthalpie standard de formation des éléments est considérée comme nulle.

La chaleur de formation d'une substance correspond à l'augmentation de la teneur calorique, ΔH , lorsqu'une mole de substance est formée à partir des éléments constitutifs. Pour la définition exacte de la chaleur de formation, on considère les états standard, à savoir une température de - 25 °C et une pression de 1 atm.

Première loi fondamentale de la thermochimie :

- La quantité de chaleur nécessaire pour décomposer une combinaison chimique en ses éléments constitutifs est égale à la quantité de chaleur libérée lorsque cette combinaison est formée à partir de ses composants.

Par exemple, si 22,3 kcal sont nécessaires pour former une mole de sulfure de plomb, la décomposition de la même quantité de PbS libérera également 22,3 kcal.

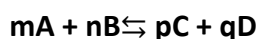
Deuxième loi de la thermochimie :

- L'effet thermique d'une réaction chimique qui se produit à pression constante ou à volume constant est le même, que la réaction chimique se produise en une ou plusieurs étapes.

V.1. ÉQUILIBRE CHIMIQUE

Dans la plupart des réactions chimiques, la conversion des réactifs en produits de réaction n'est pas totale/complète. Ainsi, lorsque les réactifs sont mélangés en quantités stœchiométriques, ils ne se transforment pas complètement en produits de réaction. Les réactions dans lesquelles les réactifs ne se transforment pas complètement en produits de réaction et peuvent se dérouler dans les deux sens sont appelées réactions réversibles.

Une réaction réversible peut être représentée comme suit :



La double flèche indique que la réaction est réversible, c'est-à-dire que les réactions directes et inverses se produisent simultanément. Dans les discussions sur l'équilibre chimique, les

substances qui apparaissent à gauche de l'équation chimique équilibrée sont appelées « réactifs » et celles qui apparaissent à droite sont appelées « produits de réaction ». En réalité, la réaction peut se produire dans les deux sens. Lorsque A et B réagissent pour former C et D à la même vitesse que C et D réagissent pour former A et B, le système est en équilibre.

L'équilibre chimique existe lorsque deux réactions opposées se produisent simultanément à la même vitesse de réaction.

Les équilibres chimiques sont des équilibres dynamiques, c'est-à-dire que les molécules réagissent en permanence, même si la composition globale du mélange réactionnel ne change pas. Dans un système en équilibre, on dit que l'équilibre est décalé vers la droite s'il y a une plus grande proportion de composés C et D que de composés A et B ; de manière analogue, l'équilibre est décalé vers la gauche s'il y a une plus grande proportion de composés A et B par rapport aux composés C et D.

Les réactions qui se produisent simultanément dans les deux sens, de sorte que les réactifs et les produits sont tous deux présents, conduisent à un état final sans transformation chimique : un équilibre chimique.

Dans une réaction chimique, non seulement son déroulement est important, mais aussi le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Ce problème est particulièrement important en technologie ; plus une réaction est rapide, plus la quantité de produits finaux obtenus dans un temps donné est importante.

Pour une réaction générale :

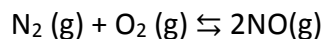
$mA + nB \leftrightarrow pC + qD$, la constante d'équilibre s'exprime comme suit :

$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

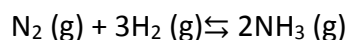
À l'équilibre, le rapport entre le produit des concentrations des composés finaux et le produit des concentrations des composés initiaux est constant à une température donnée.

La constante d'équilibre K est définie comme le produit des concentrations d'équilibre (mol/litre) des produits de la réaction, chacune élevée à la puissance correspondant à son coefficient dans la réaction équilibrée, divisé par le produit des concentrations d'équilibre des réactifs, chacun élevé à la puissance correspondant à son coefficient dans la réaction équilibrée.

Les valeurs numériques des constantes d'équilibre sont déterminées expérimentalement.

Exemples :

$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]} = 4.5 \times 10^{-31}$$



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = 3.6 \times 10^8$$

La définition thermodynamique de la constante d'équilibre implique des activités plutôt que des concentrations. L'activité d'un composant d'un mélange idéal est le rapport entre sa concentration ou sa pression partielle et la concentration standard (1 M) ou la pression standard (1 atm).

Nous pouvons considérer l'activité de chaque espèce comme une quantité sans dimension dont la valeur numérique peut être déterminée comme suit :

1. Pour tout liquide pur ou solide pur, l'activité est considérée comme égale à 1.
2. Pour les composants de solutions idéales, l'activité de chaque composant est considérée comme le rapport entre sa concentration molaire et la concentration standard de 1 M, de sorte que les unités s'annulent.
3. Pour les gaz dans un mélange idéal, l'activité de chaque composant est considérée comme le rapport de sa pression partielle à une pression standard de 1 atm, de sorte que les unités s'annulent à nouveau.

L'ordre de grandeur de la constante d'équilibre est une mesure de l'étendue de la réaction. Pour toute réaction chimique équilibrée, la valeur de la constante d'équilibre K est **(1)** constante à une température donnée, **(2)** varie avec la température, **(3)** ne dépend pas des concentrations initiales.

Une valeur de la constante d'équilibre K bien supérieure à 1 indique que les « concentrations du numérateur » (produits de la réaction) sont bien supérieures aux « concentrations du dénominateur » (réactifs) ; il s'ensuit qu'à l'équilibre, la plupart des réactifs ont été convertis en produits de réaction.

En revanche, si la valeur de la constante K est relativement faible, l'équilibre est établi lorsque la plupart des réactifs restent sans réaction et que seules de petites quantités de produits de réaction sont formées.

Facteurs influençant l'équilibre chimique

La position de l'équilibre chimique peut être modifiée sous l'influence de la pression, de la température et de la concentration.

Variation de pression : si, dans une réaction en phase gazeuse, la pression est augmentée, l'équilibre se déplace vers le côté où un plus petit nombre de molécules est formé, et vice versa. Lorsque les deux côtés de l'équation chimique ont le même nombre total de molécules, le changement de pression n'affecte pas l'équilibre chimique.

Variation de température : lorsque l'on chauffe un système en équilibre, l'équilibre se déplace vers la réaction endothermique ; lors du refroidissement, il se déplace vers la réaction exothermique.

Variation de concentration : si la concentration de l'une des substances participant à la réaction augmente, l'équilibre se déplace vers la consommation de cette substance.

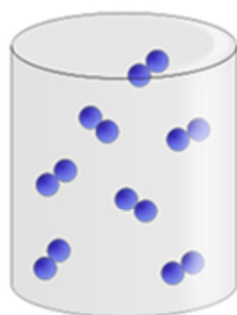
VI. ÉTATS D'AGRÉGATION

OBJECTIFS D'APPRENTISSAGE

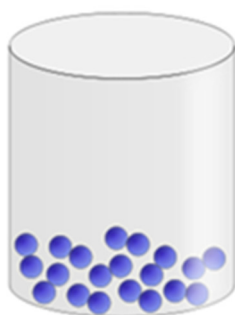
Connaître les principales différences entre les états d'agrégation

Connaître le concept de transformation de phase

Connaître les notions de fusion, sublimation, évaporation



Gaz



Liquide



Solide

États d'agrégation

Les gaz, les liquides et les solides sont constitués de particules microscopiques, mais le comportement de ces particules diffère dans les trois phases.

Structure d'un solide cristallin	Structure d'un liquide monoatomique classique. Les atomes ont de nombreux voisins proches en contact, mais ils se trouvent dans un ordre particulier.	Les espaces entre les molécules de gaz sont très grands. Les molécules peuvent se déplacer librement et rapidement.

Les particules dans un :

- Gaz : elles sont séparées, sans disposition particulière.
- Liquide : elles sont proches, sans disposition particulière.
- Solide : elles sont proches, disposées selon un schéma bien défini.

Le tableau suivant résume les propriétés des gaz, des liquides et des solides et identifie le comportement microscopique responsable de chaque propriété [51].

Gaz	Liquide	Solide
prend la forme et le volume du récipient ; les particules peuvent se déplacer librement ;	il prend la forme de la partie du récipient qu'il occupe ; les particules peuvent se déplacer/glisser les unes sur les autres ;	conserve un volume et une forme fixes les particules ne se déplacent pas
compressible ;	peu compressibles	difficilement compressibles
s'écoule facilement	s'écoule facilement	ne s'écoule pas facilement

VI.1. DIAGRAMMES DE PHASES

Si l'on modifie la température et la pression de manière appropriée, toute substance peut être amenée à l'un des trois états d'agrégation suivants : gazeux (G), liquide (L) ou solide (S). Le quatrième état d'agrégation, le plasma, n'est pas caractéristique des substances dans des conditions normales.

En suivant la dépendance de la pression de vapeur d'une substance en fonction de la température et en négligeant les transformations qui peuvent se produire à l'état solide, on obtient le diagramme d'équilibre des transformations de l'état de la matière. La forme générale de la courbe est représentée sur la figure 43.

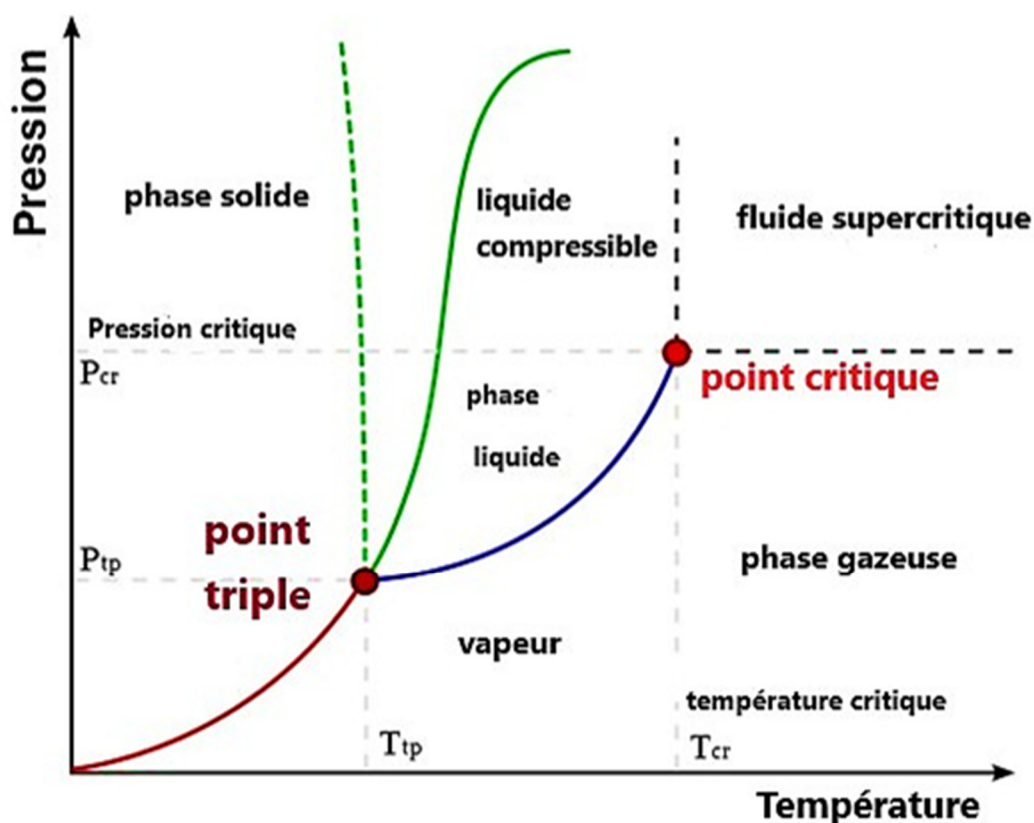


Figure 43. Diagramme de phase [52]

Les trois courbes divisent le plan en trois zones. Chaque domaine définira l'existence d'un état d'agrégation. Ainsi :

- toute substance se trouve à l'état solide (S) à une température suffisamment basse, mais à une pression élevée ;
- à haute température et basse pression, la substance se trouve à l'état gazeux d'agrégation (G) ;
- l'état liquide (L) ne peut être atteint que dans une plage réduite de pression et de température.

Les courbes du diagramme définissent la coexistence en équilibre de deux états d'agrégation, donc les conditions de transformation d'état.

La courbe représentée en rouge définit respectivement la sublimation ($S \rightarrow G$) et la désublimation ($G \rightarrow S$).

La courbe verte définit respectivement la fusion ($S \rightarrow L$) et la solidification ($L \rightarrow S$).

La courbe bleue définit respectivement la vaporisation ($L \rightarrow G$) et la condensation ($G \rightarrow L$).

Le point où les trois courbes se rejoignent (T) est une caractéristique de la substance et est appelé **point triple**. Pour la pression et la température correspondant au point triple, les trois états d'agrégation de la substance coexistent en équilibre. Si l'on observe le diagramme d'équilibre des transformations d'état, on constate qu'à une pression inférieure à celle correspondant au point triple, la substance ne peut pas passer à l'état liquide, quelle que soit l'augmentation de température.

La courbe de vaporisation se termine à un point appelé point critique, qui est également une caractéristique de la substance. À des températures supérieures à celle correspondant au point critique, la substance ne peut pas être amenée à l'état liquide, quelle que soit la pression. Il est ainsi confirmé que l'état liquide est un état intermédiaire entre l'état solide et l'état gazeux, ayant un domaine d'existence strictement délimité.

La forme du diagramme d'équilibre des transformations d'état correspond à la plupart des substances. Il existe quelques exceptions (H_2O , Ge, Bi, etc.) pour lesquelles la courbe de fusion (T) a une pente négative (ligne pointillée dans le diagramme). Ces substances ont un comportement anormal, elles réduisent leur volume lors du processus de fusion, ayant une disposition ordonnée plus raréfiée à l'état solide.

Comme la composition des substances reste constante au cours du processus de transformation d'état, celui-ci est considéré comme un processus physique. Souvent, cette affirmation n'est pas justifiée car, une fois l'état d'agrégation modifié, la nature des liaisons entre les particules qui composent la substance change.

2. Brève caractérisation de l'état gazeux

Tous les états d'agrégation peuvent être caractérisés par une équation d'état, c'est-à-dire par une relation entre les grandeurs thermodynamiques qui les définissent. Pour établir l'équation d'état, il est nécessaire de développer un modèle mathématique capable de décrire cet état d'agrégation.

Le modèle qui décrit l'état gazeux est celui d'un gaz parfait :

- les particules qui constituent un gaz sont ponctuelles (sans volume) et se déplacent librement (il n'y a pas d'interactions entre elles, donc l'énergie potentielle est nulle) dans tout le volume dans lequel se trouve le système étudié.
- les particules entrent en collision élastique entre elles et avec les parois du récipient (leur énergie cinétique est donc conservée et sa valeur dépend uniquement de la valeur absolue de la température).

L'homogénéité d'un système gazeux est une homogénéité statistique ; c'est-à-dire que la probabilité d'occuper un point du système est la même pour tous ses points et dépend du degré d'occupation de l'espace donné par les particules.

La loi qui définit l'état gazeux est donnée par l'**équation de Mendeleïev-Clapeyron** :

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$$

p = pression du gaz (atm)

V = volume (L)

T = température absolue (K)

R = constante universelle des gaz

ν = nombre de moles de la substance, qui peut être déterminé à l'aide de la relation suivante:

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M} = \frac{V_0}{V_{0M}}$$

N = nombre de particules (atomes, ions, molécules)

N_A = nombre d'Avogadro ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ particules/mol)

m = masse de la substance (g)

M = masse molaire de la particule ayant une individualité cinétique (g/mol)

V_0 = volume occupé par le gaz (L)

V_{0M} = volume occupé par une mole de gaz dans des conditions normales ($p_0 = 1$ atm, $T_0 = 273$ K) ; $V_{0M} = 22,4$ L

3. Brève caractérisation de l'état liquide

Il n'existe aucun modèle permettant de décrire l'état liquide. En fonction de la température, les liquides ont des propriétés comparables à celles des solides ou des gaz réels. Ainsi, à proximité de la température de fusion, les liquides ont une structure ordonnée à courte portée et une force de liaison entre les particules comparable à celle de l'état solide.

Les liquides diffèrent des solides par deux propriétés : *la fluidité* et *l'isotropie*.

La fluidité représente la propriété des liquides à s'écouler, c'est-à-dire l'existence d'un mouvement de translation de certains fragments ordonnés du système, les uns par rapport aux autres. Cela signifie que les liquides n'ont pas de forme propre, mais qu'ils ont leur propre volume. L'équation d'état des liquides est donc la suivante :

$$V = f(T)$$

Cela prouve que les liquides sont pratiquement **incompressibles**. En principe, avec l'augmentation de la température, la fluidité du liquide augmente (la viscosité est la mesure quantitative de la fluidité ; étant inversement proportionnelle à la fluidité, la viscosité diminue). On observe une variation inverse de la viscosité avec la température.

L'**isotropie** est la caractéristique d'un système d'avoir la même valeur pour une propriété dans toutes les directions. À l'inverse, l'**anisotropie** montre que le système a des valeurs différentes pour une propriété si sa détermination a été faite pour différentes directions. L'absence d'ordre à longue distance dans les liquides rend le système dans son ensemble statistiquement homogène, de sorte que son comportement est isotrope.

Au voisinage de la température critique, les valeurs des propriétés d'un liquide sont comparables à celles du gaz qui se forme à partir du liquide. L'état liquide est intermédiaire entre les états solide et gazeux. Cet état (liquide) n'est pas non plus caractéristique des substances minérales. Parmi les substances élémentaires, seules deux sont liquides : $\text{Br}_{(2)}$ et Hg . Parmi les autres substances, dans des conditions normales, celles qui ont une faible masse moléculaire et des molécules polaires sont à l'état liquide ($\text{HNO}_{(3)}$, $\text{H}_{(2)}$, $\text{SO}_{(4)}$ etc.).

4. Brève caractérisation de l'état solide

C'est l'état d'agrégation caractéristique des substances minérales. Environ 95 % des substances minérales connues sont des solides.

L'équation d'état montre que les solides sont non seulement incompressibles (comme les liquides), mais qu'ils ont également leur propre forme : à température constante, la distance entre deux points d'un corps solide est constante.

4.1. Solides amorphes

Il existe des composés qui, bien qu'ils satisfassent l'équation d'état, ne sont pas considérés comme des solides car ils n'ont pas de température de fusion fixe. On les appelle des solides amorphes. Les solides amorphes qui satisfont l'équation d'état des solides représentent un état thermodynamiquement métastable. À l'état amorphe, le degré d'ordre est plus élevé qu'à l'état liquide, mais il ne s'agit pas d'un ordre à longue portée.

4.2. Solides cristallins

Le solide cristallin est le solide qui présente une distribution ordonnée des particules constitutives, dont les propriétés peuvent être décrites à l'aide d'un modèle : le modèle du cristal idéal. L'état solide correspond à une homogénéité physique réelle et non statistique comme dans le cas de l'état gazeux. En d'autres termes, pour l'état solide, pour tout point du système, la probabilité d'occupation ne peut avoir que les valeurs suivantes :

$P = 1$ – point occupé par une particule

et

$P = 0$ - point « vide » (inoccupé)

La distribution ordonnée des particules dans l'espace tridimensionnel constitue le réseau cristallin de la substance.

La plus petite partie du réseau cristallin, qui, par translation dans les trois directions de l'espace, forme le réseau, est appelée **unité de réseau**.

L'unité d'un réseau cristallin ne peut être qu'un polyèdre convexe régulier, avec des faces parallèles deux par deux et des angles occupés par des particules du même type.

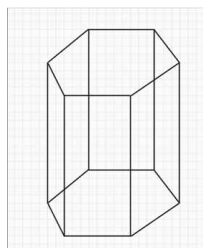
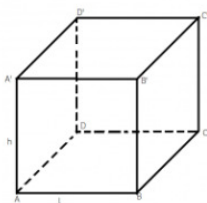
En fonction des relations géométriques imposées, il existe sept systèmes cristallographiques : cubique, carré, rhombique, hexagonal, trigonal, monoclinique et triclinique. Tous ces systèmes peuvent être obtenus par la déformation de deux polyèdres fondamentaux :

- le cube dont les propriétés géométriques sont :

$$a = b = c \text{ et } \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

- le prisme hexagonal dont les relations géométriques sont :

$$a = b \neq c \text{ et } \alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ$$



cubique Prisme hexagonal

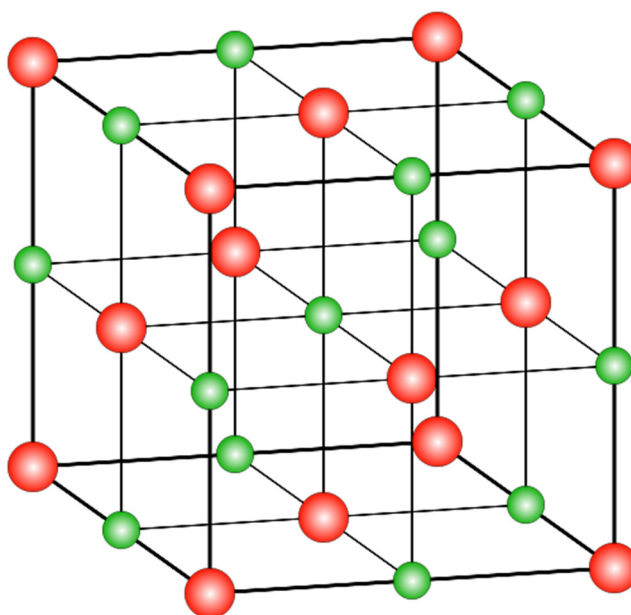
VII. LE SOLIDE CRISTALLIN

OBJECTIFS D'APPRENTISSAGE

Description de la liaison métallique

Connaissance des notions de conducteur, semi-conducteur

Connaissance des types de réseaux cristallins



VII.1. LIAISON MÉTALLIQUE

Propriétés générales des métaux

Les métaux possèdent plusieurs qualités uniques, telles que la capacité à conduire l'électricité et la chaleur, une faible énergie d'ionisation et une faible électronégativité (ils cèdent des électrons pour former des cations). Leurs propriétés physiques comprennent l'éclat métallique, la malléabilité et la ductilité.

La plupart des métaux ont des structures cristallines très compactes comprenant soit des réseaux cubiques à faces centrées, des réseaux à faces centrées ou des réseaux hexagonaux. Ainsi, chaque

atome d'un métal est généralement entouré de 8 ou 12 atomes voisins équivalents. Une information importante concernant la nature de la liaison chimique dans les métaux est fournie par leur capacité à conduire l'électricité. Les électrons peuvent traverser un fil métallique sans provoquer de changement notable dans les propriétés physiques et chimiques du métal. Ainsi, les théories modernes de la liaison métallique supposent que les électrons de valence sont complètement délocalisés, c'est-à-dire qu'ils occupent des orbitales moléculaires appartenant à l'ensemble du cristal métallique. Ces électrons délocalisés sont souvent appelés « gaz d'électrons ». Les ions métalliques positifs obtenus par la perte d'électrons de valence se trouvent dans ce gaz d'électrons. Chaque ion est maintenu en place par l'attraction exercée par le gaz d'électrons chargés négativement et par les forces de répulsion entre les ions positifs.

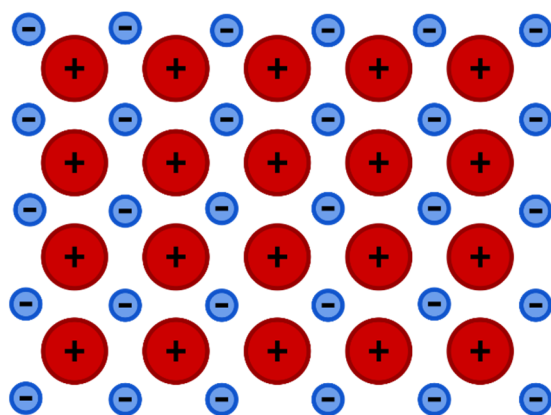


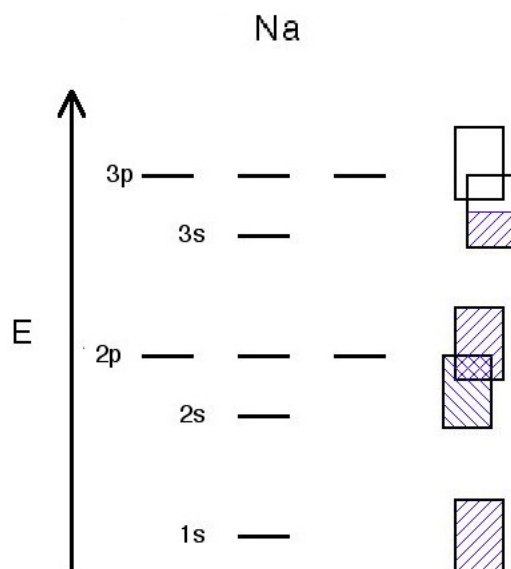
Figure 44. *Liaison métallique* [53]

Grâce à l'interaction de deux orbitales atomiques, par exemple les orbitales 3s de deux atomes de sodium, on obtient deux orbitales moléculaires, une orbitale de liaison et une orbitale anti-liaison (similaire à la formation d'une liaison covalente selon la méthode des orbitales moléculaires). Si N orbitales atomiques interagissent, N orbitales moléculaires sont formées.

Par exemple, dans un cristal métallique unique contenant une mole d'atomes de sodium, le chevauchement de $6,022 \times 10^{23}$ orbitales atomiques 3s donnera $6,022 \times 10^{23}$ orbitales moléculaires. L'énergie séparant les orbitales moléculaires de liaison et anti-liaison diminue à mesure que le chevauchement entre les orbitales atomiques diminue.

Les interactions entre les atomes de sodium présents dans une mole donnent lieu à une série d'orbitales moléculaires très rapprochées (σ_{3s} et σ_{3s}^*). Elles forment une bande d'orbitales presque continue qui appartient au cristal dans son ensemble. Une mole d'atomes de Na contribue à $6,022 \times 10^{(23)}$ électrons de valence, de sorte que les $6,022 \times 10^{(23)}$ orbitales moléculaires sont occupées à moitié.

La capacité du sodium métallique à conduire l'électricité est due à la capacité de n'importe quel électron de plus haute énergie dans l'orbitale 3s à se déplacer vers une orbitale vacante de légèrement plus haute énergie dans la même bande lorsqu'un champ électrique est appliqué. Le flux net d'électrons qui en résulte est dans la direction du champ électrique appliqué.



Structure de bande du sodium

La bande inoccupée de plus faible énergie est appelée **bande de conduction** et la bande occupée par les électrons ayant la plus forte énergie est appelée **bande de valence**.

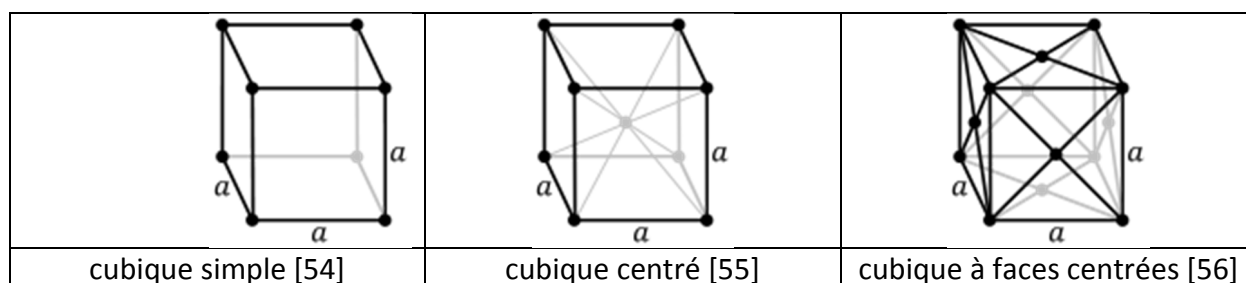
VII.2. STRUCTURES IONIQUES

La plupart des ions monoatomiques se comportent comme des particules sphériques chargées positivement ou négativement, et l'attraction exercée sur les ions de charge opposée est la même dans toutes les directions. Par conséquent, les composés ioniques ont des structures stables (1) lorsque les ions sont entourés d'autant d'ions de charge opposée que possible et (2) lorsque les cations et les anions sont en contact les uns avec les autres. Les structures sont déterminées par deux facteurs principaux : la taille relative des ions et le rapport entre le nombre d'ions positifs et négatifs dans le composé.

Dans les structures ioniques simples, les anions (qui sont plus grands que les cations) sont disposés selon un agencement de type matrice. Les cations occupent généralement l'un des deux types d'espaces laissés entre les anions. Le plus petit espace se trouve entre trois anions dans un

plan et un anion dans un plan adjacent. Les quatre anions entourant cet espace sont disposés aux coins d'un tétraèdre, c'est pourquoi cet espace est appelé **espace tétraédrique**. Le type d'espace le plus grand se trouve au centre de six anions (trois dans une seule couche et trois dans une couche adjacente) situés aux coins d'un octaèdre ; il est appelé **espace octaédrique**.

Système de cristallisation cubique : l'unité de base a la forme d'un cube. On connaît trois types de cristaux cubiques : cubique simple, cubique à corps centré, cubique à faces centrées.



Lacunes tétraédriques Lacune octaédrique

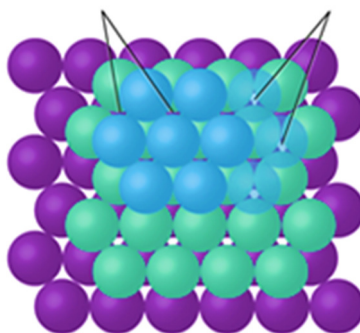


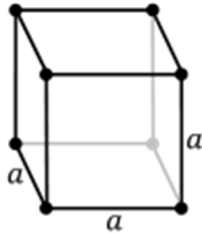
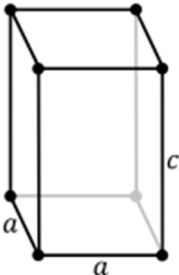
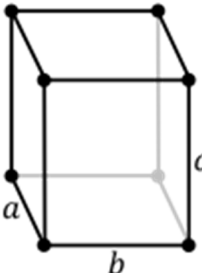
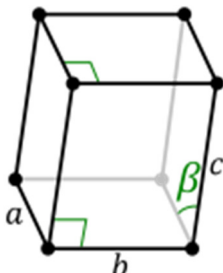
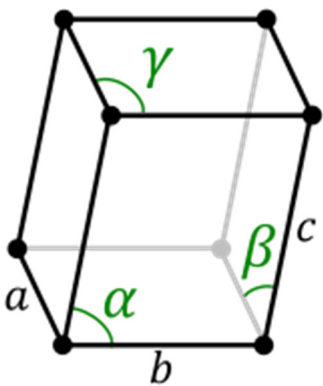
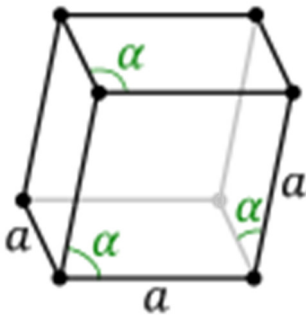
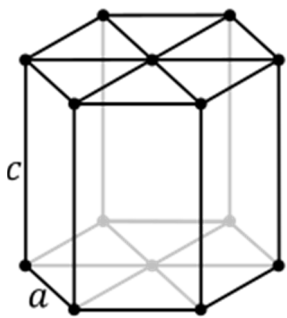
Figure 45. Lacunes tétraédriques et octaédriques [57]

Système cubique simple : la disposition des atomes correspond aux coins du cube. Chaque atome est ensuite divisé de manière égale entre huit cubes adjacents, et la maille élémentaire ne contient donc qu'un seul atome au total ($1/8 \times 8$).

Système cubique centré : la disposition des atomes correspond aux coins du cube et au centre du cube. Ainsi, la maille élémentaire contiendra deux atomes ($1/8 \times 8 + 1$).

Système cubique à faces centrées : la disposition des atomes correspond aux coins du cube et aux faces du cube. Ainsi, la maille élémentaire contiendra quatre atomes ($1/8 \times 8 + \frac{1}{2} \times 6$).

Les systèmes de cristallisation connus sont : cubique, tétragonal, rhombique, monoclinique, triclinique, rhomboédrique et hexagonal.

	
Système cristallin cubique	Système cristallin tétragonal [58]
	
Système cristallin rhombique [59]	Système cristallin monoclinique [60]
	
Système cristallin triclinique [61]	Système cristallin rhomboédrique [62]
	
Système cristallin hexagonal [63]	

Caractéristiques géométriques :

Système	Côtés	Angles
Cubique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma$
Tétragonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta \neq \gamma$
Rhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta \neq \gamma$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma \neq 90, \beta \neq 90$
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Rhomboédrique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90$
Hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta \neq 90, \gamma=120$

La notion d'état solide des substances cristallines fait référence à l'état caractérisé par une **certaine régularité dans la distribution des atomes ou des molécules**.

Ainsi, le cristal peut être considéré comme l'élément structurel de base de la matière à l'état solide. Chaque substance solide forme des cristaux ayant une forme spécifique, caractéristique de cette substance. Les cristaux sont classés en fonction de leur symétrie. Cette symétrie dépend de certains éléments de symétrie : le centre, les plans et les axes de symétrie. Chaque substance cristalline possède son propre réseau spatial, caractérisé par la position des particules et les distances qui les séparent. La plus petite partie d'un réseau qui possède toutes les caractéristiques de la structure du réseau est appelée une maille élémentaire.

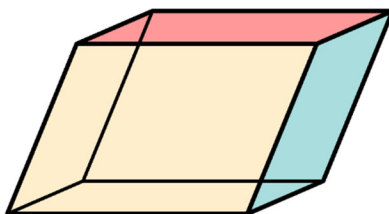


Figure 46. Cellule élémentaire [64]

Dans le cas des réseaux hétéroatomiques, l'ordre des ions dans le réseau tient compte de deux facteurs :

- Principe d'électroneutralité (le nombre de charges positives doit être égal au nombre de charges négatives)
- Rapport de rayon $r_{\text{cation}} / r_{\text{anion}}$

Le réseau cristallin AB

a. Le réseau CsCl ($r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} \approx 1$) est un réseau cubique simple.

Les anions se trouvent aux coins du cube :

$$8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \text{ ion } (\text{Cl}^{-})$$

L'ion de signe opposé occupera le centre du cube :

$$1 \cdot 1 = 1 \text{ ion } (\text{Cs}^{+})$$

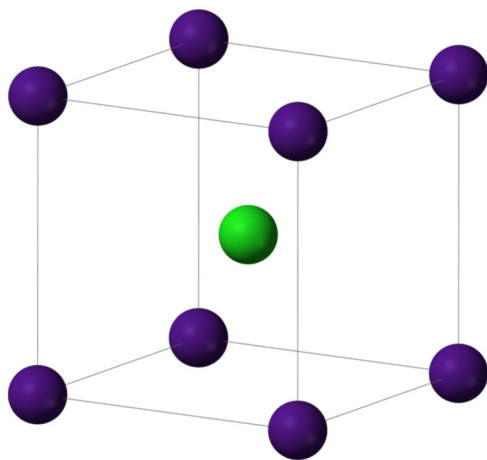


Figure 47. Cellule élémentaire du chlorure de césium [65]

b. Le réseau cristallin du NaCl ($r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} < 0,7$) est un réseau cubique à faces centrées. L'anion et le cation de la substance respective peuvent tous deux être choisis comme référence. Les ions se trouvent aux coins et aux faces du cube :

Exemple : les cations sont situés à :

$$\text{Coins : } 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$$

$$\text{Faces : } 6 \cdot \frac{1}{2} = 3$$

Au total, il y aura 4 cations Na^{+} . Les anions seront répartis dans :

$$\text{Arêtes : } 12 \cdot \frac{1}{4} = 3$$

$$\text{Centre : } 1 \cdot 1 = 1$$

Il y a quatre anions Cl^{-} . La formule empirique est $(\text{NaCl})_4$.

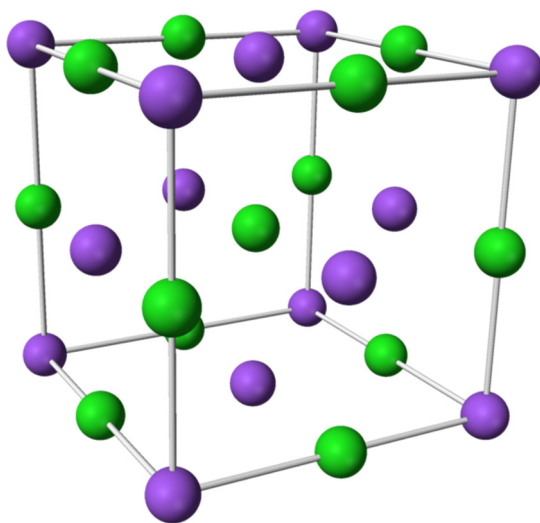


Figure 48. Cellule élémentaire du chlorure de sodium [66]

c. Le réseau cristallin du ZnS ($r_{\text{cation}} / r_{\text{anion}} < 0,414$) est un réseau cubique à faces centrées. L'anion et le cation de la substance respective peuvent tous deux être choisis comme référence. Les ions se trouvent aux coins et aux faces du cube. Les quatre anions sulfure S^{2-} se trouvent :

$$\begin{aligned} \text{Coins} : 8 \cdot \frac{1}{8} &= 1 \\ \text{Faces} : 6 \cdot \frac{1}{2} &= 3 \end{aligned}$$

Les cations se trouvent dans les espaces tétraédriques de la maille élémentaire :

$$4 \cdot 1 = 4 \text{ cations } \text{Zn}^{2+}$$

La formule empirique est $(\text{ZnS})_4$.

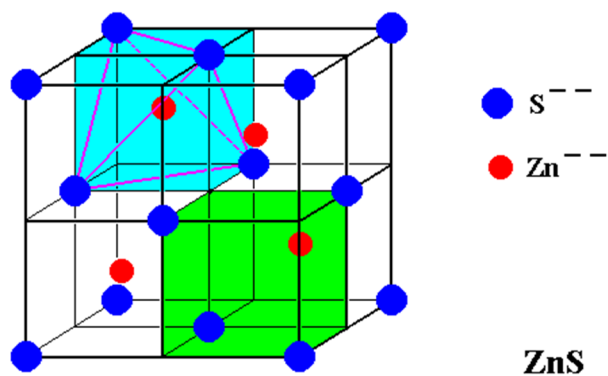


Figure 49. Cellule élémentaire du sulfure de zinc [67]

RÉFÉRENCES

1. Raluca Pop, Mihaiela Andoni. Cours de chimie générale pour les étudiants pharmaciens. Editura V. Babeș, Timișoara, **2021**.
2. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bohr_Atom_Structure.jpg (CNX OpenStax, CC BY 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
3. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atomic_number_depiction.jpg (en:User:Materialschemist, CC0, via Wikimedia Commons)
4. <https://courses.lumenlearning.com/chemistryformajors/chapter/nuclear-equations-2/>
5. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Isotopes_and_half-life.svg (BenRG, domaine public, via Wikimedia Commons)
6. https://chem.libretexts.org/Courses/City_College_of_San_Francisco/Chemistry_101B/10%3ANuclear_Chemistry/10.3%3ARadioactive_Decay
7. <https://wou.edu/chemistry/courses/online-chemistry-textbooks/ch103-allied-health-chemistry/ch103-chapter-3-radioactivity/>
8. E. Beral, M. Zapan. Chimie anorganică (troisième édition). Ed. Tehnică București, 1968.
9. <https://www.britannica.com/science/beta-decay>
10. [2.4 Réactions nucléaires - Chimie LibreTexts](#)
11. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Table_isotopes_en.svg
12. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Alpha-decay.png> (PerOX, CC0, via Wikimedia Commons)
13. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Beta-decay.png> (PerOX, CC0, via Wikimedia Commons)
14. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Evolution_of_atomic_models_infographic.svg (Ville Takanen, CC BY 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
15. K. Whitten, R. Davis, M. Peck. Chimie générale 6e édition. Saunders College Pub. 2000
16. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bohr_atom_model_Polish.svg (version PNG basée sur l'image en anglais : Kimbar (discussion · contributions) version SVG : Holek (discussion · contributions), CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
17. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen_transitions.svg (OrangeDog ; <https://creativecommons.org/licenses/by/2.5/>> , via Wikimedia Commons)
18. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen_spectrum.svg (OrangeDog, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)

19. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BS-states-1.jpg> (Phidus, CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
20. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orbital_s1.png (RjHall, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
21. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:S_orbitals.png (Fondation CK-12, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
22. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Px_py_pz_orbitals.png (Fondation CK-12, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
23. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:P_orbital_electron_density.png (Fondation CK-12, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
24. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:D_orbitals.png (Fondation CK-12, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
25. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:F-orbitals.png> (Fondation CK-12, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
26. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Single_electron_orbitals.jpg (haade, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
27. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen_diagonal_rule.svg (Fondation CK-12 (raster), Adrignola (vecteur), CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
28. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atomic_%26_ionic_radii.svg (Popnose, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
29. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IonicBondingRH11.png> (Rhannosh, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
30. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Covalent_bond_hydrogen.svg (Jacek FH, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
31. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Covalent_bond_fluorine.svg (Jacek FH, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
32. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ammonia_Lewis_structure.jpg (Tem5psu, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
33. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Covalent-bond-examples.svg> (MikeRun, CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
34. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sp3_hybridization_of_H2O.jpg (Attribution : Holmescallas, CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
35. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7b/Sigma-bonds-2D_DE.svg/1000px-Sigma-bonds-2D_DE.svg.png
36. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sigma-pi_bonding.png (Tem5psu, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)

37. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Interference_of_two_waves.svg (version originale : Haade ; vectorisation : Wjh31, Quibik, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
38. [Fichier : Dihydrogen-MO-Diagram.svg - Wikimedia Commons](#) Par CCoil (discussion) - Travail personnel, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=6083186> (V8rik sur Wikipédia en anglais , CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
39. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:H2modiagramCR.jpg> (TCReuter, CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
40. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:He2_antibonding_orbital.png (Helvet, CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
41. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:MO_diagram_pi_orbitals.png (V8rik sur en.wikipedia, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
42. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diatomic_MO2.jpg (Tem5psu, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
43. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Valence_orbitals_of_oxygen_atom_and_dioxygen_molecule_\(diagram\).svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Valence_orbitals_of_oxygen_atom_and_dioxygen_molecule_(diagram).svg) (Original par Hati, vectorisé par Snubcube, CC0, via Wikimedia Commons)
44. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Coordinate_Coalent_Bonding.svg (EliseEtc / vectorisé à partir du fichier : Coordinate Coalent Bonding.gif, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons) www.SnappyGoat.com
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/1a/HF_Hydrogen-bonding_illust_ip.svg
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen-bonding-of-water_illust_ip.svg
48. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dipole_interactions.png (Danielchemik, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
49. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNX_Chem_04_04_limiting.jpg (OpenStax, CC BY 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
50. 4.1 : Équations de réactions chimiques - Chemistry LibreTexts
<https://www.chem.purdue.edu/gchelp/liquids/character.html>
52. [Fichier : Phase-diag.png - Wikimedia Commons](#)
https://en.wikipedia.org/wiki/File:Metallic_Bonding_Example.svg
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic.svg>, PNG originaux par Daniel Mayer, tracés dans Inkscape par Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons
55. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic-body-centered.svg>, Original : Daniel Mayer, DrBobVector : Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons

56. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic-face-centered.svg>, PNG originaux par Daniel Mayer et DrBob, tracés dans Inkscape par User:Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons
57. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNX_Chem_10_06_TetOctHole.png (OpenStax, CC BY 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>>, via Wikimedia Commons)
58. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tetragonal.svg> (PNG originaux par Daniel Mayer, tracés dans Inkscape par User:Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
59. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orthorhombic.svg> (PNG originaux par Daniel Mayer, tracés dans Inkscape par l'utilisateur : Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
60. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Monoclinic.svg> (PNG originaux par Daniel Mayer, tracés dans Inkscape par l'utilisateur : Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
61. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Triclinic.svg> (PNG originaux par DrBob, tracés dans Inkscape par l'utilisateur : Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
62. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rhombohedral.svg> (Créé par Daniel Mayer, tracé par User:Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
63. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hexagonal_lattice.svg (PNG originaux par Daniel Mayer, tracés dans Inkscape par l'utilisateur : Stannered, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
64. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Parallelepiped_2013-11-29.svg (Startswithj, CC BY-SA 3.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons)
- <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Caesium-chloride-unit-cell-3D-balls.png> Benjah-bmm27, domaine public, via Wikimedia Commons
66. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sodium-chloride-unit-cell-3D-balls.png> Benjah-bmm27, domaine public, via Wikimedia Commons
- https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_sulfide