

CH-110 Chimie Générale Avancée I

Prof. A. Steinauer angela.steinauer@epfl.ch

# Housekeeping notes

Quel tableau périodique à l'examen ?

Feedback indicatif : merci de le remplir.

**SESSION ID: 090543** 

# Questions des étudiants

1. Pourquoi l'énergie des orbitales 3d et 4f est-elle réduite lorsqu'elles sont occupées ? Les énergies des orbitales 3p ou 4p sont-elles également réduites lorsqu'elles sont occupées ? Pourquoi l'orbitale 4p ne devient-elle pas plus basse comparée à l'orbitale 4s lorsqu'elle est remplie, de manière similaire à comment l'énergie de l'orbitale 3d devient inférieure à celle de l'orbitale 4s lorsqu'elle est remplie ?

**Réponse**: La plupart des orbitales deviennent plus stables lorsqu'elles sont remplies d'électrons. Les orbitales 3d en particulier voient leur énergie diminuer lorsqu'elles sont remplies car les électrons ajoutés ressentent une attraction plus forte vers le noyau (**due à une charge nucléaire effective augmentée**). Cela rend les orbitales 3d de plus faible énergie que l'orbitale 4s après remplissage. La question est de savoir à quelle proximité énergétique se trouvent les orbitales vides et remplies par rapport aux autres orbitales. Les orbitales 3d sont très proches en énergie des orbitales 4s et seulement légèrement supérieures à celles-ci lorsqu'elles sont vides. Le remplissage avec des électrons stabilise les orbitales 3d et cette stabilisation fait qu'elles deviennent de moindre énergie que les orbitales 4s. La même tendance peut être observée pour les orbitales 4f comparées aux orbitales 6s. Les orbitales p ont un écart d'énergie plus grand par rapport aux orbitales s et même après les avoir remplies, elles ne seront pas proches en énergie des orbitales s.

# Questions des étudiants

2. Question d'examen : « La différence entre deux niveaux d'énergie successifs d'un électron dans une boîte unidimensionnelle diminue à mesure que n diminue. » Pourquoi est-ce faux ?

Réponse : cette affirmation est vraie, la solution en ligne était incorrecte. Nous l'avons corrigée.

3. Commentaire : Il y avait une faute de frappe dans les solutions de l'ensemble de problèmes de la semaine dernière.

**Réponse** : L'exercice 4.9 faisait référence par erreur à l'argon au lieu de l'arsenic. Nous avons corrigé cela.

4. Commentaire : La réponse à l'exercice 3.4 c) était trompeuse.

Réponse : Veuillez ignorer cette affirmation de la solution, elle est incorrecte : « Cela peut conduire à une accélération de l'électron à l'intérieur de l'atome ou potentiellement à son éjection complète de l'atome, un phénomène connu en physique atomique sous le nom d'effet photoélectrique. » Nous allons corriger cela et télécharger une nouvelle version.

# Questions des étudiants

**5. Example 1D.1,** pourquoi la probabilité est-elle calculée en prenant le rapport de  $\psi(x)^2$  et non pas le rapport de  $\psi(x)^2 \times dV$ , puisque la probabilité est donnée par  $P(x) = \psi(x)^2 \times dV$ ?

Dans l'Exemple 1D.1, nous avons calculé la probabilité de trouver un électron à un certain emplacement. La **probabilité** P(x,t) est la probabilité de trouver la particule dans une **région** spécifique de l'espace, et non simplement en un point unique. Pour obtenir la probabilité, il faut intégrer la **densité de probabilité** sur cette région.

Par exemple, la probabilité de trouver la particule dans un élément de volume très petit dV autour du point x est donnée par :

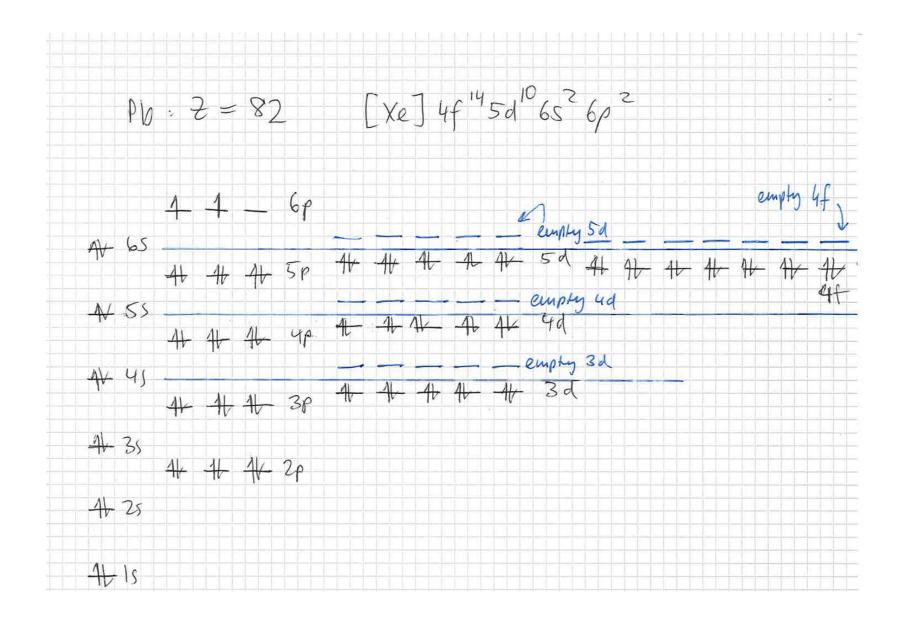
$$P(x) = \psi(x)^2 \times dV$$

En général, pour toute région R, la probabilité est calculée en additionnant (intégrant) la densité de probabilité  $\psi(x)^2$  sur toute la region R:

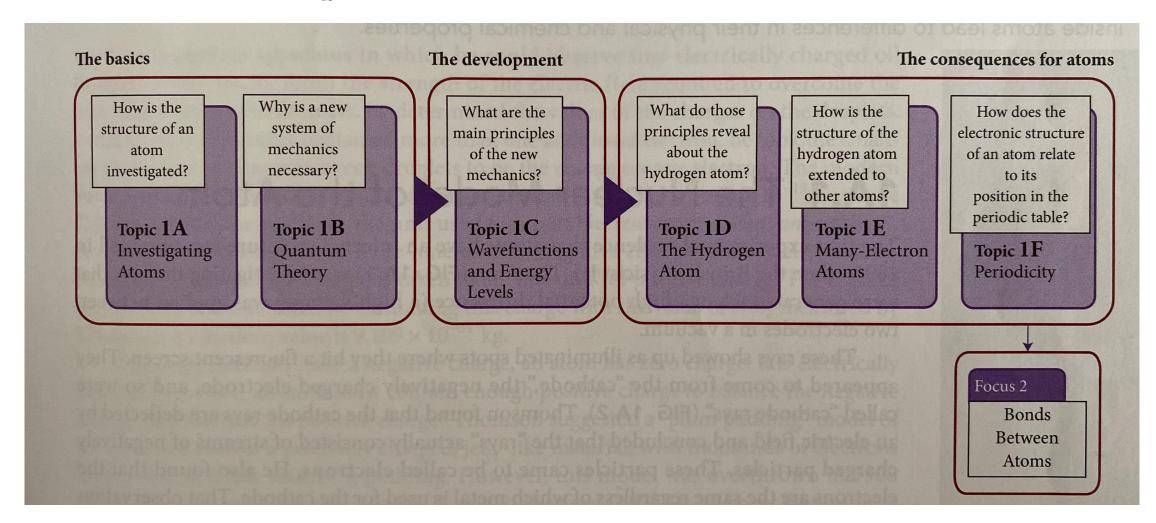
$$P(R) = \int \psi(R)^2 dV$$

Cependant, on ne s'attend pas à ce que vous résolviez des intégrales ou des dérivées à l'examen, donc cet exemple inclut une approximation qui ne nécessite pas de résoudre une intégrale : Nous nous concentrons sur <u>la probabilité relative</u> de trouver un électron dans une petite région à une distance  $a_0$  du noyau par rapport à la probabilité de le trouver dans **la même petite région** située juste à côté du noyau. Comme l'élément de volume dV est le même dans les deux cas, il s'annule et le rapport des probabilités est donné par :

$$\frac{P(r=a_0)}{P(r=0)} = \frac{\Psi^2(a_0) \times dV}{\Psi^2(0) \times dV} = \frac{\Psi^2(a_0)}{\Psi^2(0)}$$



# Overview Chapter 1 (Focus 1: Atomes)



Topic 1C

# Périodicité

La semaine dernière: Topic 1F.1 Rayon atomique

La semaine dernière: Topic 1F.2 Rayon ionique

Topic 1F.3 Énergie d'ionisation

Topic 1F.4 Affinité électronique

Topic 1F.5 Électronégativité

Topic 1F.6 Les propriétés générales des éléments

POURQUOI AVEZ-VOUS BESOIN DE CONNAÎTRE CETTE MATIÈRE ?

 Le tableau périodique résume les tendances des propriétés des éléments. La capacité à prédire les propriétés d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique est une compétence essentielle du chimiste. QUE DEVEZ-VOUS DÉJÀ SAVOIR ?

- La structure du tableau périodique, le principe de construction (Thème 1E)
- L'état d'oxydation (Principes fondamentaux K)
- Définition de l'énergie d'ionisation (Thème 1D)

Topic 1D

- La formation d'un **composé ionique** dépend de **la perte d'un ou plusieurs électrons d'un atome** (Na à Na+) et du transfert de ces électrons vers un autre atome (Cl à Cl-).
- L'énergie d'ionisation, I, est l'énergie minimale nécessaire pour retirer un électron d'un atome en phase gazeuse :

$$X(g) \to X^+(g) + e^-(g)$$
$$I = E(X^+) - E(X)$$

- Où E(X) est l'énergie de l'espèce X.
- Et  $E(X^+) E(X)$  est la différence d'énergie entre l'atome ionisé et l'atome neutre.
- Exprimée en quantités molaires en kilojoules par mole (kJ/mol) ou en électronvolts (eV).

13

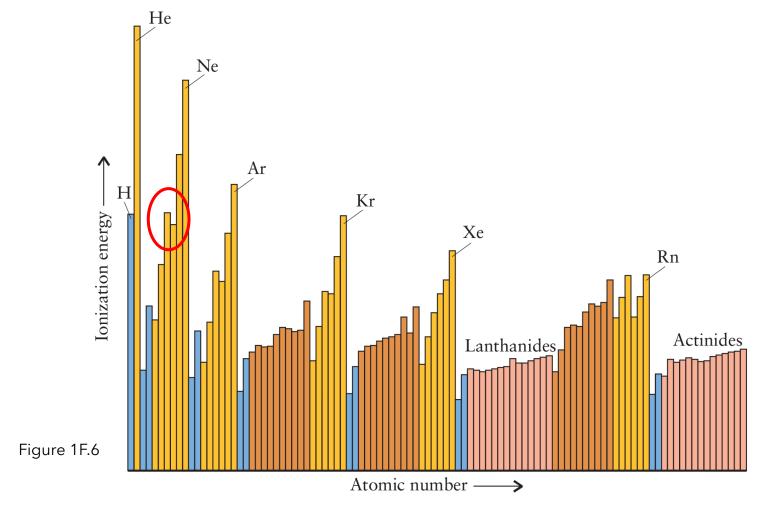
• Première énergie d'ionization  $I_1$ : énergie minimale nécessaire pour retirer un électron d'un atome neutre en phase gazeuse

$$Cu(g) \rightarrow Cu^+(g) + e^-(g)$$

énergie requise = 
$$I_1(746 \frac{kJ}{mol}, 7.73 \text{ eV})$$

- · L'énergie d'ionisation est une mesure de la difficulté à retirer un électron :
- On peut s'attendre à ce que les éléments à faible énergie d'ionisation forment facilement des cations et conduisent l'électricité (nécessite le mouvement des électrons libres)
- Les éléments à haute énergie d'ionisation sont peu susceptibles de former des cations et de conduire l'électricité

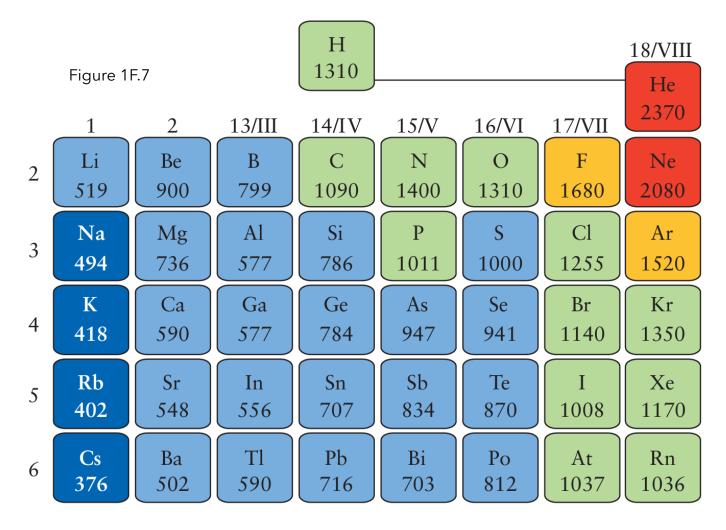
14



**TENDANCES :** Les énergies de première ionisation diminuent généralement au fur et à mesure que l'on descend dans un groupe.

Les énergies de première ionisation augmentent généralement au cours d'une période.

- Les premières énergies
  d'ionisation augmentent
  au cours de la période :
  augmentation de la charge
  nucléaire effective au
  cours de la période.
- Énergie d'ionisation de l'oxygène < azote :
  l'azote a un électron par orbitale p, l'oxygène associe le 8e électron à d'autres électrons p, l'énergie augmente



 Groupe décroissant : les électrons les plus externes sont de plus en plus éloignés du noyau et subissent une charge nucléaire moindre.

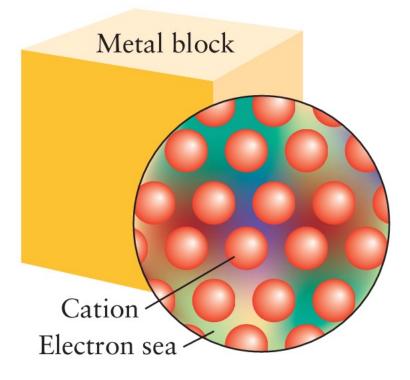
TENDANCES: Les énergies de première ionisation diminuent généralement au fur et à mesure que l'on descend dans un groupe.

Les énergies de première ionisation augmentent généralement au cours d'une période.

# Caractère métallique

- Faibles énergies d'ionisation
- · En bas à gauche du tableau périodique
- Un bloc de métal : ensemble de cations de l'élément entouré d'une mer d'électrons de valence que les atomes ont perdus
- Les blocs s, d et f, en bas à gauche du bloc p peuvent former des solides métalliques car ils peuvent perdre facilement des électrons.
- Les éléments à haute énergie d'ionisation se trouvent en haut à droite du tableau périodique

Figure 1F.8



17

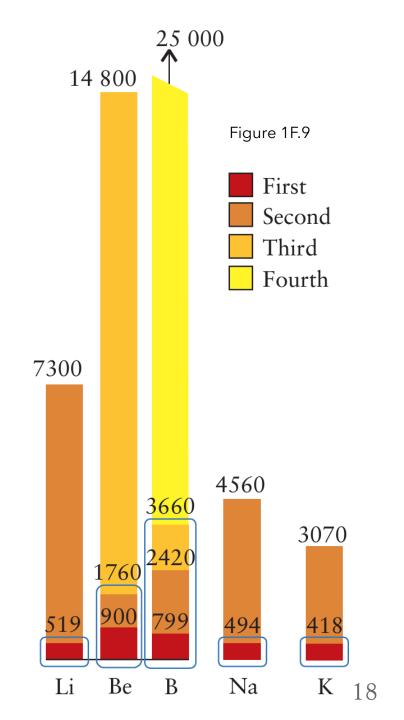
# La deuxième énergie d'ionisation, $I_2$

· L'énergie minimale nécessaire pour retirer un électron d'un cation en phase gazeuse à charge unique.

$$Cu^{+}(g) \to Cu^{2+}(g) + e^{-}(g)$$

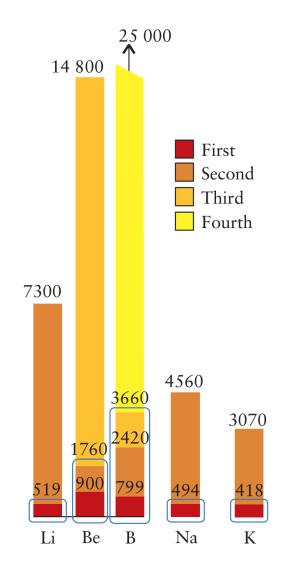
énergie requise = 
$$I_2$$
  $\left(1958 \frac{kJ}{mol}, 20.29 \text{ eV}\right)$ 

- La deuxième énergie d'ionisation est **toujours supérieure à la première**  $\rightarrow$  il faut plus d'énergie pour retirer un électron d'un atome chargé positivement que d'un atome neutre.
- Groupe 1:  $I_2 >> I_1$
- Groupe 2:  $I_2 > I_1$



# Pourquoi y a-t-il une forte diminution de l'énergie de troisième ionisation entre le béryllium et le bore ?

**Réponse :** Il y a une forte diminution de l'énergie de troisième ionisation entre le béryllium et le bore car, après avoir retiré deux électrons du béryllium, la troisième ionisation implique le retrait d'un électron d'un noyau de gaz noble stable et entièrement rempli, ce qui nécessite beaucoup plus d'énergie, tandis que le troisième électron du bore provient d'une orbitale p de plus haute énergie, ce qui le rend plus facile à retirer.



**SESSION ID: 090543** 

#### Résumé

#### **TENDANCES:**

L'énergie de première ionisation est la plus élevée pour les éléments proches de l'hélium et la plus faible pour les éléments proches du césium.

Les énergies de seconde ionisation sont plus élevées que les énergies de première ionisation (du même élément) et beaucoup plus élevées si l'électron doit être retiré d'une couche fermée.

Les métaux se trouvent en bas à gauche du tableau périodique car ces éléments ont de faibles énergies d'ionisation et peuvent facilement perdre leurs électrons.

# Énergie d'ionisation vs. Affinité électronique

- · L'énergie d'ionisation indique la difficulté **d'extraire** un électron d'un atome.
- · Comment l'énergie change-t-elle lorsqu'un électron se **fixe** à un atome pour former un ion négatif (Cl to Cl<sup>-</sup>)?
- L'affinité électronique,  $E_{ea}$ , d'un élément est l'énergie libérée lorsqu'un électron est ajouté à un atome en phase gazeuse.
- · Pos. E<sub>ea</sub>: énergie libérée lorsqu'un électron se fixe à l'atome
- **Neg. E<sub>ea</sub>:** il faut fournir de l'énergie pour pousser un électron sur un atome

# Énergie d'ionisation vs. Affinité électronique

L'affinité électronique d'un élément X est définie comme

$$X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$$

$$E_{ea}(X) = E(X) - E(X^{-})$$

Où E(X) est l'énergie d'un atome X en phase gazeuse et  $E(X^-)$  est l'énergie de l'anion en phase gazeuse. Par exemple, l'affinité électronique du chlore est l'énergie libérée dans le processus

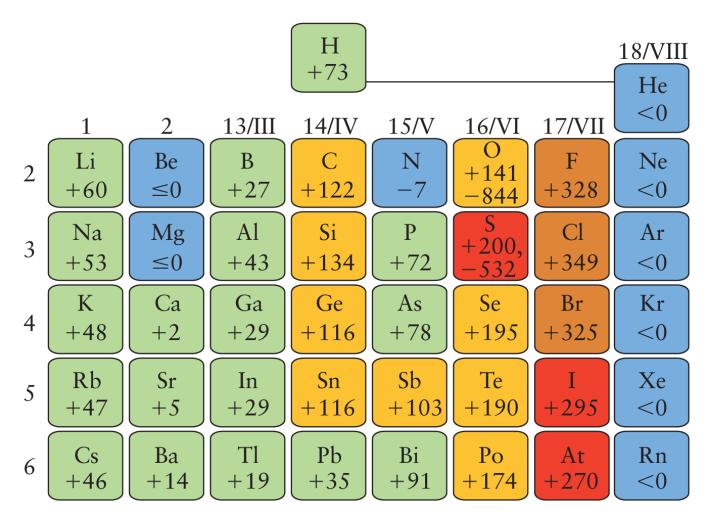
$$Cl(g) + e^-(g) \rightarrow Cl^-(g)$$

énergie libérée = 
$$E_{ea} \left( 349 \frac{kJ}{mol}, 3.63 \text{ eV} \right)$$

Étant donné que l'électron a une énergie plus faible lorsqu'il occupe l'une des orbitales de l'atome, la différence  $E(Cl) - E(Cl^-)$  est positive et l'affinité électronique du chlore est positive.

23

#### Variation de l'affinité électronique en kJ/mol des éléments du groupe principal



**TENDANCES :** Les affinités électroniques sont les plus élevées vers la droite du tableau périodique.

**Pos. E**<sub>ea</sub>: énergie libérée lorsqu'un électron se fixe à l'atome

**Neg. E<sub>ea</sub>:** il faut fournir de l'énergie pour pousser un électron sur un atome

Figure 1F.10

24

# Une note sur les affinités électroniques DANS NOTRE MANUEL

#### **Convention**:

- · Énergie positive: énergie libérée par le système
- · Énergie négative: l'énergie doit être fournie ou absorbée par le système

#### Par exemple:

Affinité électronique pour le soufre :

-  $E_{ea}(1)$  est positif (l'attachement d'un électron à S pour former S- libère de l'énergie)  $E_{ea}(2)$  est négatif (il faut de l'énergie pour que S- absorbe un autre électron)

#### **TENDANCES**

- TENDANCES : Les affinités électroniques sont les plus élevées vers la droite du tableau périodique.
- · C'est particulièrement vrai dans le coin supérieur droit du tableau périodique : oxygène, soufre, halogènes
- Dans ces atomes, un électron entrant occupe une orbitale p proche d'un noyau avec une charge effective élevée et peut subir son attraction assez fortement
- Les gaz nobles ont des affinités électroniques négatives car tout électron qui leur est ajouté doit occuper une orbitale à l'extérieur d'une couche fermée et loin du noyau : ce processus nécessite de l'énergie, l'affinité électronique est négative
- L'halogénure (groupe 17) plus l'électron forme une couche fermée (configuration de gaz noble).

  La deuxième affinité électronique pour les halogénures est fortement négative.
- · Groupe 16 (O ou S) : deux lacunes dans ses orbitales p de couche de valence, peuvent accueillir deux électrons supplémentaires. Première affinité électronique positive.

#### Résumé

**TENDANCES :** Les éléments ayant les affinités électroniques les plus élevées sont ceux des groupes 16 et 17.

# Exemple 1F.2 Prévision des tendances en matière d'affinité électronique

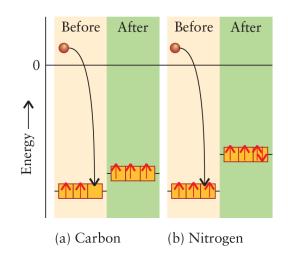
#### **EXAMPLE 1.12** Predicting trends in electron affinity

The electron affinity of carbon is greater than that of nitrogen; indeed, the latter is negative. Suggest a reason for this observation.

**PLAN** When a periodic trend is different from what is expected, we examine the electron configurations of all the species to look for clues to the observed behavior.

**SOLVE** We expect more energy to be released when an electron enters the N atom, because an N atom is smaller than a C atom and its nucleus is more highly charged: the effective nuclear charges for the outermost electrons of the neutral atoms are 3.8 for N and 3.1 for C. However, the opposite is observed, and so we must also consider the effective nuclear charges experienced by the valence electrons in the anions (Fig. 1.55). When C<sup>-</sup> forms from C, the additional electron occupies an empty 2p-orbital (see 6). The incoming electron is well separated from the other p-electrons, and so it experiences an effective nuclear charge close to 3.1. When N<sup>-</sup> forms from N, the additional electron must occupy a 2p-orbital that is already half full (see 7). The effective nuclear charge experienced by this electron is therefore much less than 3.8; so energy is required to form N<sup>-</sup>, and the electron affinity of nitrogen is lower than that of carbon.

Self-Test 1.15A Account for the large decrease in electron affinity between lithium and beryllium.



Pigure 1F.11 The energy changes taking place when an electron is added to a carbon atom and a nitrogen atom.

(a) A carbon atom can accommodate an additional electron in an empty p-orbital.

(b) When an electron is added to a nitrogen atom it must pair with an electron in a p-orbital. The incoming electron experiences so much repulsion from those already present in the nitrogen atom that the electron affinity of nitrogen is less than that of carbon and is in fact negative.

# Pourquoi y a-t-il une forte diminution de l'affinité électronique entre le fluor et le néon ?

**Réponse :** Il y a une forte diminution de l'affinité électronique entre le fluor et le néon car le néon a une configuration électronique 2p6 complète et stable, ce qui rend énergétiquement défavorable l'ajout d'un électron, tandis que le fluor gagne facilement un électron pour compléter sa couche de valence.

**SESSION ID: 090543** 

# Électronégativité

# 1F.5 Électronégativité

# Une combinaison d'énergie d'ionisation et d'affinité électronique

- · Introduite par le chimiste américain Robert Mulliken en 1934 :
- · L'électronégativité, X (lettre grecque chi)
- "Le pouvoir d'un atome d'attirer des électrons vers lui-même lorsqu'il fait partie d'un composé." (voir Topic 2D)

#### **Définition:**

$$X = \frac{1}{2}(I + E_a)/eV$$

Avec l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique exprimées en électronvolts (donc l'électronégativité est **sans unité**).

# 1F.5 Électronégativité

# Variation des électronégativités des éléments du groupe principal

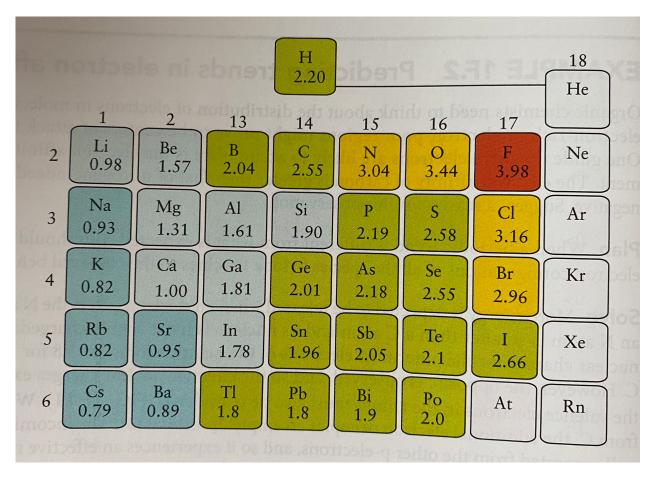


Figure 1F.12

- Éléments à haute énergie
   d'ionisation et à haute affinité
   électronique : hautement
   électronégatifs
- Éléments à faible énergie d'ionisation et à faible affinité électronique : faible électronégativité.
- Attention : électropositif est utilisé pour un concept différent et n'est PAS l'opposé d'électronégatif.

32

# 1F.5 Électronégativité

#### Résumé

**TENDANCES :** L'électronégativité d'un élément, c'est-à-dire la capacité d'un atome à attirer des électrons vers lui lorsqu'il fait partie d'un composé, est la plus élevée en haut à droite du tableau périodique.

F > O > CI > N > Br > I > S > C/Se > H > ...

33

Metallic	Nonmetallic
Physical properties	and the state of t
good conductors of electricity	poor conductors of electricity
malleable	not malleable
ductile	not ductile
lustrous	not lustrous
typically: solid; high melting point;	typically: solid, liquid, or gas; low melting
good conductors of heat	point; poor conductors of heat
Chemical properties	
react with acids	do not react with acids
form basic oxides	form acidic oxides
form cations	form anions
form ionic halides	form covalent halides

# Métaux alcalins (Groupe 1)

- Éléments du bloc S
- Faible énergie d'ionisation : électrons de valence facilement perdus
- · Métaux mous, argentés et réactifs
- Points de fusion bas
- Produisent de l'hydrogène lorsqu'ils entrent en contact avec l'eau.
- Le sodium est conservé sous huile minérale pour le protéger de l'air (Fig. 1F.13)
- Une surface fraîchement coupée se couvre rapidement d'oxyde.



Figure 1F.13

# Groupe 14 éléments

- · Éléments à gauche du **bloc p**
- Au fur et à mesure que l'on descend dans le groupe, ils ont des énergies d'ionisation suffisamment faibles pour avoir un caractère métallique.
- De gauche à droite (Fig. 1F.14):
   carbone (sous forme de
   graphite), silicium-germanium,
   étain et plomb



Figure 1F.14

# Groupe 16 à 18 éléments

- · Éléments à droite du **bloc p**
- Affinités électroniques élevées : ils ont tendance à gagner des électrons pour compléter les couches.
- À l'exception des métalloïdes tellure et polonium, les membres des groupes 16 et 17 sont des **non-métaux.**
- Ils forment généralement des composés moléculaires entre eux.
- De gauche à droite (**Fig. 1F.15**) : oxygène, soufre, sélénium et tellure (groupe 16). Notez la tendance du non-métal au métalloïde en descendant dans le groupe.
- Groupe 18 : gaz nobles, couches complétées, non réactifs (gaz inertes).

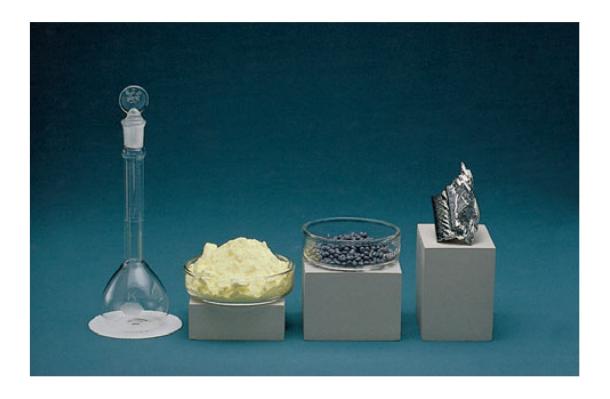


Figure 1F.15

#### éléments du bloc d

- Tous les éléments du bloc d sont des métaux
  : métaux d ou métaux de transition
- Leurs propriétés sont transitoires entre les éléments du bloc s et du bloc p (sauf le groupe 12)
- Lorsqu'un élément du bloc d perd des électrons pour former un cation, il perd d'abord ses électrons s.
- De gauche à droite (Fig. 1F.16). Rangée supérieure : scandium, titane, vanadium, chrome et manganèse. Rangée inférieure : fer, cobalt, nickel, cuivre et zinc.



Figure 1F.16

#### Les éléments du bloc d existent dans différents états d'oxydation

La plupart des éléments du bloc d forment des ions dans **différents états d'oxydation** car les électrons d ont des énergies similaires et un nombre variable d'entre eux peuvent être perdus lorsqu'ils forment des composés.

• Par exemple, le fer forme  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ , les formes de cuivre sont  $Cu^+$  et  $Cu^{2+}$ .

Le cuivre et le potassium ont tous deux un seul électron dans leur couche s la plus externe :  $4s^1$ . Cu formes  $Cu^+$  et  $Cu^{2+}$ , mais K formes uniquement  $K^+$  et non  $K^{2+}$ , pourquoi?

- Pour former Cu<sup>2+</sup>, un électron est retiré de la sous-couche d de [Ar]3d<sup>10</sup>
   (seconde énergie d'ionisation : 1958 kJ/mol)
- Pour former K<sup>2+</sup>, il faudrait retirer un électron du noyau argonique du potassium (deuxième énergie d'ionisation : 3051 kJ/mol)

#### Les éléments du bloc d sont des (bio-)catalyseurs

- La disponibilité des orbitales d et la similarité des rayons atomiques des éléments du bloc d sont importantes dans de nombreux domaines :
- Elles peuvent accélérer les réactions en tant que **catalyseurs** dans l'industrie.
  - Catalyseur : une substance qui accélère une réaction mais n'est pas ellemême consommée)
- La capacité à former des ions avec des charges différentes est importante dans la nature

#### éléments du bloc f

- Les éléments du bloc f de la même période ont des rayons et des propriétés chimiques très similaires
- La séparation et l'isolement des lanthanides ("lanthanides") ont retardé leur utilisation
- · Études intensives pour les matériaux supraconducteurs
- Les actinoids ("actinides") sont radioactifs
- Aucun des éléments suivant le plutonium n'est présent naturellement sur terre en quantité significative

Topic 1F 42

#### Résumé

Tous les éléments du bloc s sont des métaux réactifs.

Les éléments du bloc p ont tendance à gagner des électrons pour compléter les couches fermées ; ils vont des métaux aux métalloïdes en passant par les non-métaux.

Tous les éléments du bloc d sont des métaux dont les propriétés se situent entre celles des métaux du bloc s et du bloc p. De nombreux éléments du bloc d sont capables de former des cations avec plusieurs charges différentes.

Topic 1F 43

# Les compétences que vous maîtrisez sont la capacité de

- Tenir compte des tendances périodiques des rayons atomiques, des énergies d'ionisation, des affinités électroniques et des électronégativités.
- Résumer de manière générale les propriétés des éléments par rapport à leur emplacement dans le tableau périodique.

Résumé: De nombreuses propriétés des éléments, en particulier leur variation périodique, peuvent être prédites grâce à l'inspection du tableau périodique et en considérant le concept de charge nucléaire effective.

# Liaisons entre les atomes

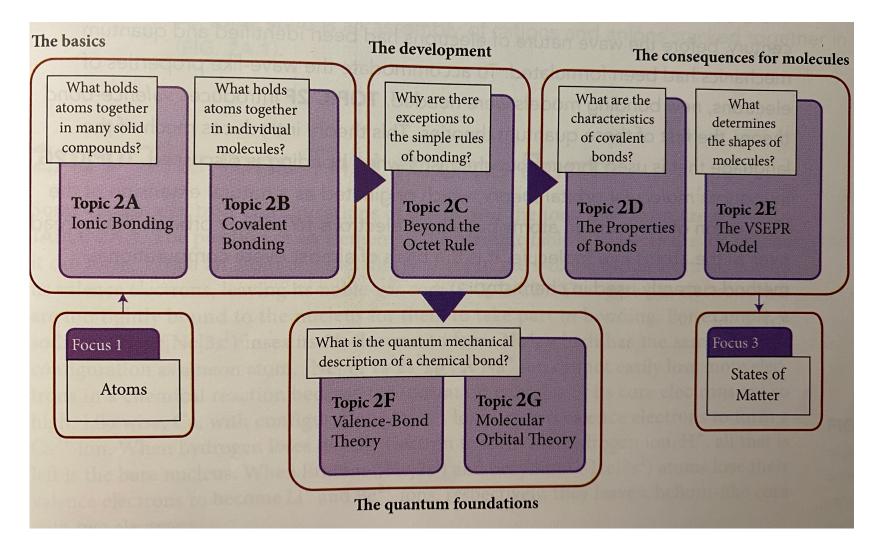
Focus 2

#### Focus 2: Liaisons entre les atomes

#### Vale!

- "Vale!" ("Sois fort!") c'est ce que disaient les Romains au moment de se séparer. La valence est une question de force des liens entre les atomes.
- Une *liaison chimique* est le lien entre les atomes qui se produit lorsque les électrons de valence de deux ou plusieurs atomes se déplacent vers de nouveaux emplacements et s'installent dans des arrangements à plus faible énergie.

# Overview Chapter 2 (Focus 2: Liaisons entre les atomes)



#### Focus 2: Liaisons entre les atomes

#### Aperçu du focus 2

- Transfert complet d'électrons entre atomes : formation d'ions et de composés ioniques (Thème 2A).
- Transfert incomplet d'électrons : formation de liaisons covalentes (Thème 2B).
- Exceptions à la règle de l'octet (Thème 2C).
- Le thème 2D explore comment les propriétés des liaisons peuvent être expliquées.
- Le thème 2E montre comment **les formes des molécules** peuvent être prédites.
- Pour tenir compte des propriétés ondulatoires des électrons, un nouveau modèle de liaison, la théorie de la liaison de valence, a été développé (Thème 2F).
- Le thème 2G introduit **la théorie des orbitales moléculaires**, une théorie qui explique comment les électrons occupent les orbitales dans les molécules.

# Liaison ionique

Topic 2A.1 Les ions que forment les atomes

Topic 2A.2 Symboles de Lewis

Topic 2A.3 L'énergétique de la formation des liaisons ioniques

Topic 2A.4 Interactions entre ions

POURQUOI AVEZ-VOUS BESOIN DE CONNAÎTRE CETTE MATIÈRE ?

QUE DEVEZ-VOUS DÉJÀ SAVOIR ?

- · L'un des principaux types de liaison dans les composés.
- Configurations électroniques des atomes à plusieurs électrons (Thème 1E)
- Énergie potentielle, nature de l'interaction coulombienne entre charges (Fondamentaux A)
- Rayon ionique, énergie d'ionisation et affinité électronique (Thème 1F)

#### Solides ioniques

- Le modèle ionique est une description de la liaison chimique en termes d'interactions électrostatiques entre ions.
- Il est particulièrement adapté à la description de composés binaires formés entre des éléments métalliques et non métalliques, tels que le chlorure de sodium (NaCl).
- Un **solide ionique** est un assemblage de cations et d'anions empilés ensemble dans un réseau régulier (Fig. 2A.1).

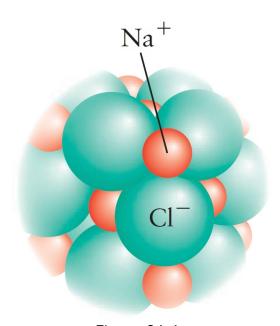


Figure 2A.1

#### Configurations électroniques typiques des atomes et des ions qu'ils forment

TABLE 2.1	Some Typical Electron Cor	nfigurations of Atoms	and the Ions They Form
Atom	Configuration	Ion	Configuration
Li Be Na Mg Al	[He]2s <sup>1</sup> [He]2s <sup>2</sup> [Ne]3s <sup>1</sup> [Ne]3s <sup>2</sup> [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	Li <sup>+</sup> Be <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup>	[He] (1s <sup>2</sup> ) [He] [Ne] ([He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> ) [Ne] [Ne]
N O F S Cl	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup> [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	N <sup>3-</sup> O <sup>2-</sup> F <sup>-</sup> S <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>	[Ne] ([He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> ) [Ne] [Ne] [Ar] ([Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ) [Ar]

#### éléments du bloc s

- Les éléments du bloc s perdent leurs électrons de valence pour obtenir un noyau de gaz noble (Fig. 2A.2).
- Le noyau a des électrons qui sont **trop étroitement liés** au noyau pour qu'ils puissent participer à la liaison.
- Le sodium([Ne]3s¹) perd son électron 3s pour former
   Na⁺
- · Ca ([Ar]4s²) perd ses deux électrons 4s pour former Ca²+
- L'hydrogène perd son seul électron 1s pour former H+, un noyau nu.

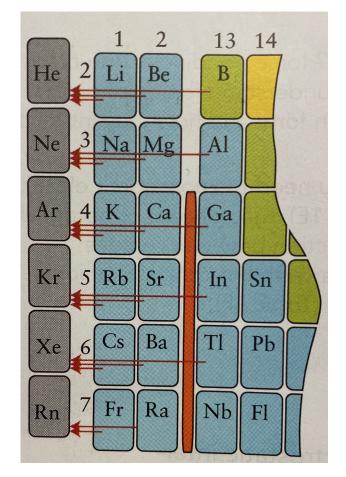


Figure 2A.2

#### éléments du bloc p

Groupe 13, 14 : à gauche du bloc

- Période 3 : Aluminium ([Ne]3s²3p¹) formes Al³+
- Période 4: Gallium ([Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>1</sup>) formes Ga<sup>3+</sup> avec configuration [Ar]3d<sup>10</sup>
- Une couche en D complète est stabilisée et difficile à retirer.

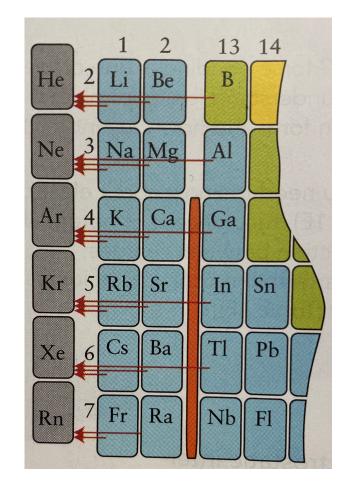


Figure 2A.2

#### éléments du bloc d

- · les éléments du bloc d peuvent perdre un nombre variable d'électrons : valence variable.
- Lorsque les éléments du bloc d forment des ions, les électrons ns sont perdus en premier, suivis d'un nombre variable d'électrons (n-1)d

E.g. Fe ([Ar]3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>)  $\rightarrow$  Fe<sup>2+</sup> ([Ar]3d<sup>6</sup>)  $\rightarrow$  Fe<sup>3+</sup> ([Ar]3d<sup>5</sup>)

Le fer ([Ar]3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>) perd rarement plus de trois électrons pour former un cation Fe<sup>4+</sup>

· Le comportement du bloc D n'est pas toujours facile à prévoir :

E.g. le cuivre ([Ar] $3d^{10}4s^1$ ) forme Cu<sup>+</sup> ([Ar] $3d^{10}$ ) et Cu<sup>2+</sup> avec la configuration [Ar] $3d^9$ , mais pas Cu<sup>3+</sup> avec [Ar] $3d^8$ 

#### Valence variable dans le bloc p inférieur : effet de paire inerte

- Groupe 13: comparer l'aluminium ([Ne]3s<sup>2</sup>p<sup>1</sup>) et l'indium ([Kr]4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>1</sup>):
- Formes uniquement de aluminium Al<sup>3+</sup>
- · L'indium forme In+ et In<sup>3+</sup> avec [Kr]4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup> et [Kr]4d<sup>10</sup>, respectivement.
- La capacité des éléments à former des ions dont la charge est deux unités inférieure à celle attendue à partir du numéro de groupe est appelée <u>effet de</u>

  <u>paire inerte</u> car la paire d'électrons 5s reste sur l'ion dans le premier cas et est donc relativement "inerte".

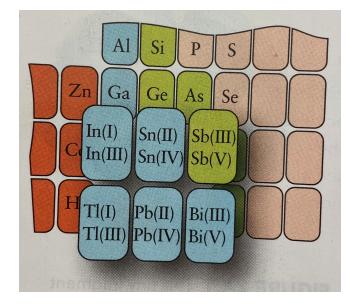


Figure 2A.3

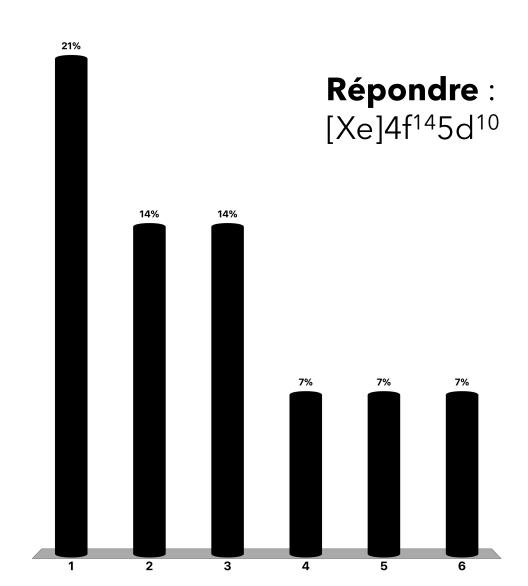
# Écrivez la configuration électronique de l'ion plomb (IV).

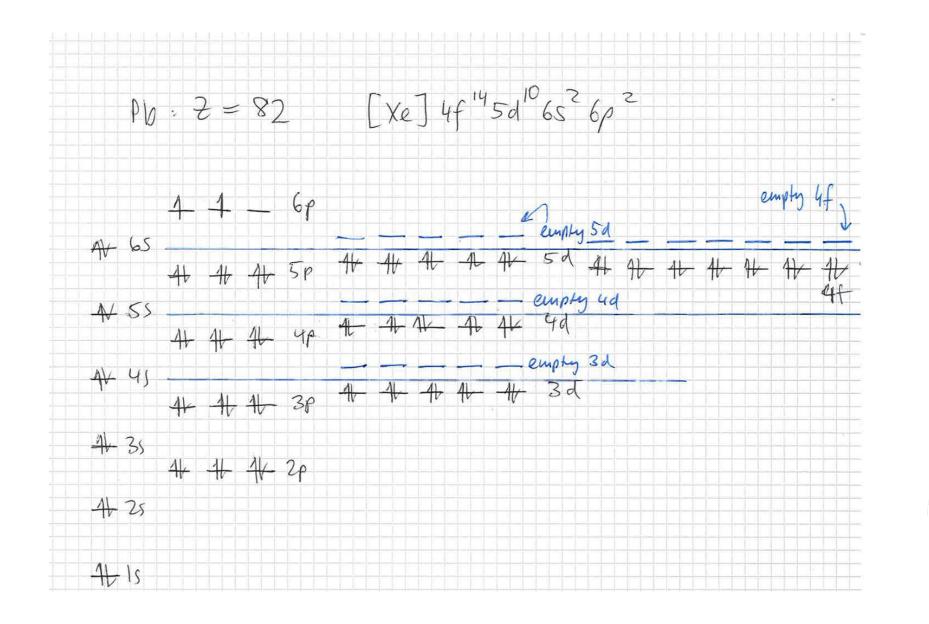
Rank	Responses
1	[XE] 4F14 5D10
2	[XE]5D^10
3	XE 4F14 5D10
4	[XE]4F145D10
5	[XE]5D10
6	[XE]6S(2)5D(8)

**Keyword:** 

**Keyword Matches: 0** 

**SESSION ID: 090543** 





#### Les non-métaux gagnent des électrons

- · Énergies d'ionisation trop élevées :
- Les non-métaux sont susceptibles de gagner des électrons et de former des anions
- Anions avec des configurations de gaz nobles :
   duplet (configuration de type hélium, 1s²) ou octet
   (configuration à huit électrons de valence, ns²np6)
- E.g. l'hydrogène devient l'ion hydrure, H-
- · L'azote devient l'ion nitrure, N<sup>3</sup>- ([He]2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>)

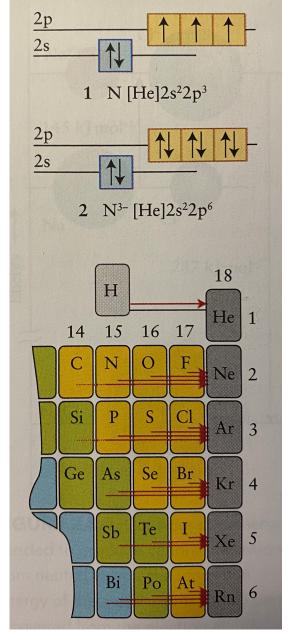


Figure 2A.4

#### Les non-métaux gagnent des électrons

- Lorsque l'affinité électronique est positive, comme pour les halogènes, de l'énergie est libérée lorsqu'un électron est ajouté à la couche de valence.
- Un ion chlorure ([Ne]3s²3p⁶) a une énergie inférieure à celle d'un atome de chlore ([Ne]3s²3p⁶) plus un électron libre.
- · L'ajout d'un deuxième électron au chlorure pour former Cl<sup>2-</sup> nécessite de l'énergie.
- Ajoutez juste assez d'électrons pour compléter un octet dans une couche de valence, mais pas plus.

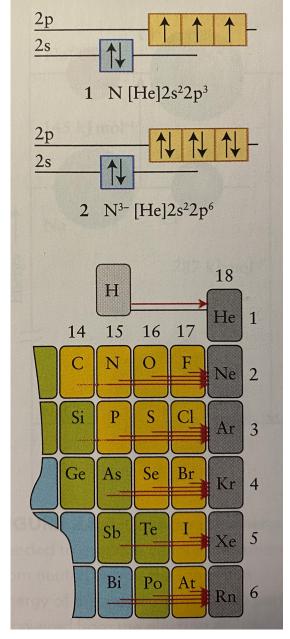
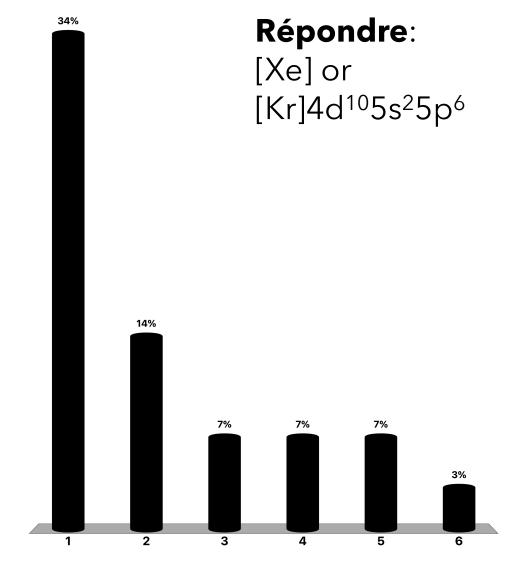


Figure 2A.4

# Prédire la configuration électronique de l'ion iodure.

Rank	Responses
1	[XE]
2	[KR] 4D10 5S
3	[KR]4D10 5S2
4	I-
5	XE
6	(KR) 4D10 5S
	Keyword:
	<b>Keyword Matches: 0</b>



**SESSION ID: 090543** 

#### Résumé

Pour prédire la configuration électronique d'un **cation** monoatomique, retirez les électrons les plus externes **dans l'ordre np, ns et (n-1)d.** 

Les éléments du bloc d et les éléments situés plus bas dans le bloc p présentent souvent une valence variable.

Pour un anion monoatomique, ajoutez des électrons jusqu'à ce que la configuration de gaz noble suivante soit atteinte.

Le transfert d'électrons entraîne la formation d'un octet (ou duplet) d'électrons dans la couche de valence de chacun des ions.

# Symboles de Lewis

#### G. N. Lewis

- G. N. Lewis a été parmi les premiers à reconnaître que l'électron récemment découvert était la clé de la liaison chimique.
- Il a conçu une méthode simple pour suivre les électrons de valence lorsque les atomes forment des ions.
- · Chaque électron de valence est représenté par un point
- · Disposé autour de l'élément
- · Interprétation moderne : un seul point est un électron dans une orbitale, une paire de points représente deux électrons appariés partageant une orbitale.

H• He: 
$$\dot{N}$$
•  $\dot{O}$ •  $\dot{C}$ l• K• Mg:

#### G. N. Lewis

- Azote:  $2s^22p_x^{1}2p_y^{1}2p_z^{1}$  : N •
- · Un composé ionique est constitué d'ions chargés, électriquement neutres.
- · Les électrons retirés des atomes d'éléments métalliques doivent trouver un logement dans les orbitales des éléments non métalliques.

#### Règles du symbole de Lewis pour les solides ioniques

- Représentez le cation en supprimant le nombre approprié de points du symbole de l'atome de l'élément métallique.
- Représentez **l'anion** en transférant ces points sur le symbole de Lewis de l'atome de l'élément non métallique pour **compléter sa couche de valence.**
- Si nécessaire, **ajustez le nombre d'atomes** de chaque type de sorte que tous les points supprimés des atomes de l'élément métallique soient pris en compte par les atomes de l'élément non métallique.

67

· Écrivez la **charge** de chaque ion en exposant.

## Règles du symbole de Lewis avec le chlorure de calcium comme exemple

- · L'atome de calcium perd deux électrons de valence : Ca<sup>2+</sup>
- · Le chlorure gagne un électron : Cl-

$$:Cl \cdot + Ca: + :Cl \cdot \longrightarrow :Cl: Ca^{2+}:Cl: C$$

- Le rapport de deux ions chlorure pour chaque ion calcium donne la formule  $CaCl_2$ .
- **Remarque**: cette formule désigne une **unité de formule** et non une molécule. Il n'existe pas de molécules individuelles de CaCl<sub>2</sub> un cristal de chlorure de calcium est constitué d'un grand nombre de ces ions en matrices 3D, avec deux ions Cl<sup>-</sup> pour chaque ion Ca<sup>2+</sup>.

Auto-test : Dessinez l'unité de formule du bromure de magnésium à l'aide des symboles de Lewis.

#### Résumé

Les formules des composés constitués d'ions monoatomiques d'éléments du groupe principal peuvent être prédites en supposant que les cations ont perdu tous leurs électrons de valence et que les anions ont gagné des électrons dans leurs couches de valence jusqu'à ce que chaque ion ait un octet d'électrons, ou un duplet dans le cas de H, Li et Be.

#### Un cristal de NaCl

- · Un cristal de NaCl a une énergie inférieure à celle des atomes Na et Cl séparés.
- La formation du solide est imaginée comme se déroulant en **trois étapes hypothétiques**, en commençant par les atomes de sodium et de chlore gazeux :
- 1. Les électrons sont retirés des atomes de sodium gazeux.
- 2. Ces électrons retirés se fixent aux atomes de chlore gazeux.
- 3. Les cations et anions gazeux résultants s'agglutinent pour former un cristal solide.

$$Na(g) \rightarrow Na^{+}(g) + e^{-}(g)$$
 Énergie requise = 494 kJ/mol

$$Cl(g) + e^- \rightarrow Cl(g)$$
 Énergie libérée = 349 kJ/mol

Variation nette de l'énergie : +145 kJ/mol

Un gaz composé d'ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> largement séparés a une énergie plus élevée qu'un gaz composé Na et Cl.

#### L'énergie du réseau

- · Ce qui se passe lorsque Na+ et Cl- se réunissent pour former un solide cristallin :
- La différence d'énergie entre les ions d'un composé lorsqu'ils sont largement séparés et lorsqu'ils sont regroupés dans un solide est appelée **l'énergie du réseau**, qui est **généralement très grande.**
- "Lattice": disposition ordonnée des ions dans un cristal

$$Na^{+}(g) + Cl^{-}(g) \rightarrow NaCl(s)$$
 Énergie libérée = 787 kJ/mol

La variation nette d'énergie pour le processus global est de 145 - 787 kJ/mol = **-642 kJ/mol** 

$$Na(g) + Cl(g) \rightarrow NaCl(s)$$
 Énergie libérée = 642 kJ/mol

• **Conclusion**: Un solide composé d'ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> a une énergie bien plus faible qu'un ensemble d'atomes Na et Cl largement séparés.



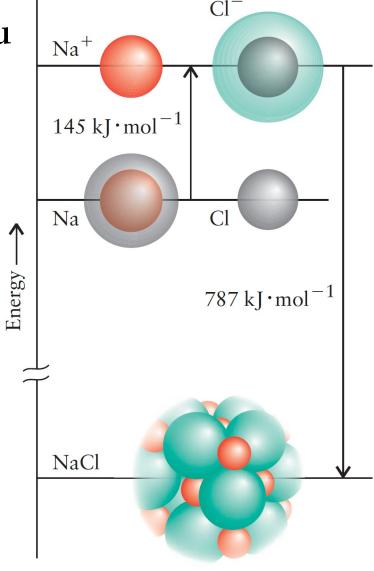


Figure 2A.6

#### Résumé

La diminution d'énergie qui accompagne la formation d'un solide ionique est due en grande partie à l'attraction entre les ions de charges opposées.

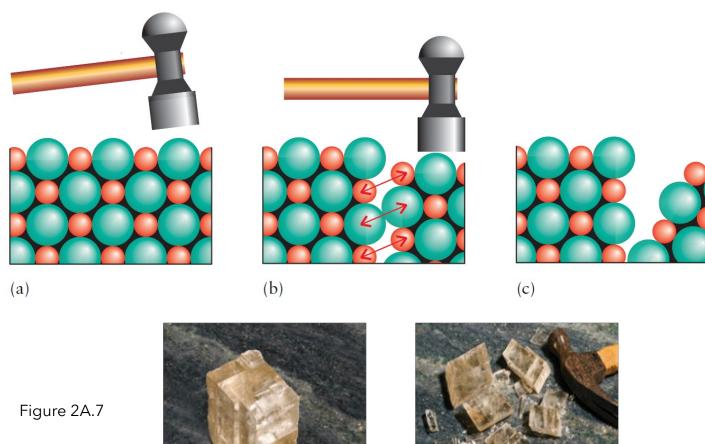
Topic 2A.4

#### Propriétés d'un solide ionique

- Dans un solide ionique, il n'y a pas de liaisons spécifiques.
- · Tous les cations sont attirés par tous les anions dans une certaine mesure.
- Tous les cations se repoussent, tous les anions se repoussent dans une certaine mesure.
- Une liaison ionique est **une interaction "globale" caractéristique** de l'ensemble du cristal, une diminution nette de l'énergie de l'ensemble du cristal par rapport aux atomes neutres largement séparés.
- Les solides ioniques ont **un point de fusion élevé** : une température élevée est nécessaire avant que les ions aient suffisamment d'énergie pour se déplacer les uns par rapport aux autres et que le solide fonde pour former un liquide.
- **Fragilité** : lorsqu'un solide ionique est frappé par une force mécanique, comme un marteau, les ions ayant les mêmes charges entrent en contact et se repoussent, le solide se brise en fragments

Topic 2A 77

#### Pourquoi les solides ioniques sont cassants



- Le solide d'origine est constitué d'un arrangement ordonné de cations et d'anions.
- Un coup de marteau peut pousser des ions de même charge dans des positions adjacentes; cette proximité de charges similaires entraîne de fortes forces de répulsion (flèches).
- (c) En raison de ces forces de répulsion, le solide se brise.
- Les faces lisses de ce cristal de (d) calcite résultent de l'arrangement régulier d'ions calcium et carbonate.
- Le coup de marteau a brisé le cristal, laissant des surfaces plates et régulières constituées de plans d'ions



(e)

(d)

# Énergie potentielle de Coulomb de deux ions individuels

$$E_{p,12} = \frac{(z_1 e) \times (z_2 e)}{4\pi \varepsilon_0 r_{12}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{12}}$$

- $z_1e$ : charge de l'ion 1 avec e, la charge fondamentale
- $z_2e$ : charge de l'ion 2
- $r_{12}$ : distance entre les centres des deux ions
- $\epsilon_0$ : la constante diélectrique

**Remarque** : le nombre de charge, z, est positif pour les cations et négatif pour les anions, et la charge d'un ion est ze, où e est la charge fondamentale. Cependant, les chimistes se réfèrent presque toujours à z lui-même comme étant la charge et parlent d'une charge de +1, -1, etc. En d'autres termes, les chimistes se réfèrent généralement à la charge comme à des **multiples de la charge fondamentale.** 

### Energie potentielle dans un réseau 3D d'ions avec différentes charges

· Chaque ion d'un solide ionique est attiré par tous les ions de charge opposée et repoussé par tous les autres ions de charge identique.

$$E_p = A \times \frac{N_A z_1 z_2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 d}$$

- Notez que  $z_1z_2$  est **négatif**, car les ions ont des charges opposées.
- Le facteur A est un coefficient numérique appelé **constante de Madelung**, sa valeur dépend de la façon dont les ions sont disposés les uns par rapport aux autres (voir **le sujet 3G**)
- L'énergie potentielle est **fortement négative** lorsque les ions sont fortement chargés (grandes valeurs de z) et lorsque la séparation entre eux est faible (petites valeurs de d)

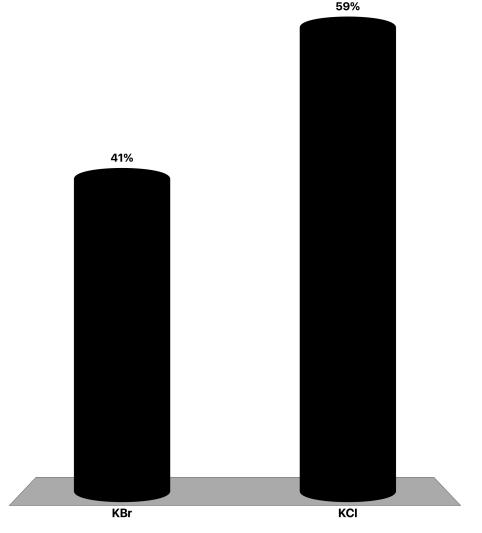
Les solides ioniques KBr et KCl cristallisent pour former des structures du même type. Dans quel composé les interactions entre ions sont-elles les plus fortes ?

A. KBr

B. KCI

**Réponse**: Étant donné que KCl et KBr sont tous deux constitués d'ions K+ et d'ions Cl<sup>-</sup> ou Br<sup>-</sup>, les charges sont les mêmes. La réponse est principalement déterminée par les **rayons ioniques** des anions. **L'ion chlorure (Cl<sup>-</sup>)** est **plus petit que l'ion bromure (Br<sup>-</sup>)**. Selon **la loi de Coulomb**, plus la distance entre les ions est petite, plus l'attraction électrostatique entre eux est forte, et donc plus l'énergie du réseau est forte.

**SESSION ID: 090543** 

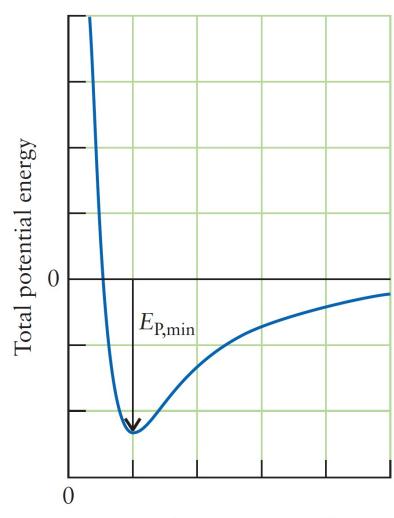


#### Energie potentielle d'interaction

- L'énergie potentielle devient plus négative lorsque la séparation(d) diminue
- Dès que les ions entrent en contact : les effets répulsifs entre voisins deviennent importants : l'énergie augmente rapidement à nouveau.
- La contribution répulsive à l'énergie potentielle augmente rapidement lorsque la séparation diminue :

$$E_p^* \propto e^{-\frac{d}{d^*}}$$
 avec  $d^*$  une constante (généralement 34.5 pm)

L'énergie totale est la somme de  $E_p$  et  $E_p^*$  et passe par un minimum lorsque les ions se rapprochent, puis augmente brusquement à nouveau lorsqu'ils sont très proches (**Fig. 2A.10**).



Lattice parameter, d

# 2A.3: L'énergétique de la formation de liaisons ioniques

#### Résumé

Les solides ioniques ont généralement des points de fusion élevés et sont cassants. L'énergie du réseau d'un solide ionique est élevée lorsque les ions sont petits et fortement chargés.

# Les compétences que vous maîtrisez sont la capacité de

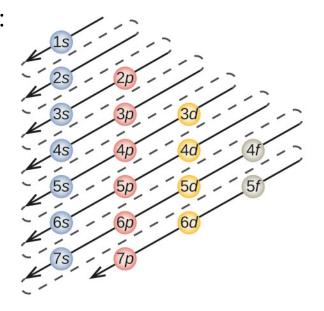
- Écrire la configuration électronique d'un ion.
- Rendre compte de la formation des ions en termes d'énergie d'ionisation, d'affinité électronique et d'interactions électrostatiques entre eux.
- Prédire la formule chimique d'un composé ionique et dessiner son unité de formule en utilisant les symboles de Lewis
- Rendre compte de l'origine et de la grandeur de l'énergie du réseau.

Résumé: Vous avez appris que dans la liaison ionique, les électrons sont transférés d'un atome à un autre et que les modèles de formation de liaison ionique peuvent être représentés par des unités de formule basées sur des symboles de Lewis. Vous avez vu que plus la charge est élevée et plus l'ion est petit, plus l'énergie diminue lorsqu'un solide ionique se forme à partir d'atomes largement séparés.

# Questions des étudiants

# Existe-t-il un moyen simple de se souvenir de l'ordre des orbitales dans le principe de construction ?

- 1. Regardez le tableau périodique
- Suivez cette astuce :



#### Figure source:

https://wisc.pb.unizin.org/minimisgenchem/chapter/electron-configurations-orbital-box-notation-m7q7/

### Questions des étudiants

Voici une autre image pour vous montrer les énergies relatives des orbitales vides.

Soyez conscient que les énergies changent après le remplissage des orbitales. Par exemple, les orbitales nd seront plus basses que leurs orbitales (n+1)s après le remplissage.

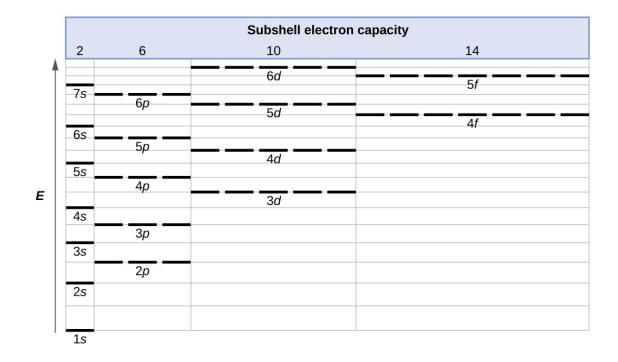


Figure source:

https://wisc.pb.unizin.org/minimisgenchem/chapter/electron-configurations-orbital-box-notation-m7q7/

## Questions des étudiants

Quelle est la définition des "électrons de valence" ? Par exemple, quels sont les électrons de valence de l'iodure ? Incluons-nous les orbitales 4d remplies dans la couche de valence ?

Définition dans notre manuel "les électrons de la couche la plus externe".

Une définition plus précise :

Pour les éléments du groupe principal, les électrons de valence sont définis comme les électrons résidant dans la couche électronique de nombre quantique principal le plus élevé n.

- L'iodure, I<sup>-</sup>, avec la configuration électronique [Kr]4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup> a huit électrons de valence, les électrons 4d ne comptent pas.

Pour les **métaux de transition**, un électron de valence est défini comme un électron qui réside à **l'extérieur d'un noyau de gaz noble**. Dans le bloc de métaux de transition, les orbitales d sont très proches en énergie des orbitales s et donc, les deux sont importantes pour la réactivité de ces métaux et sont toutes deux considérées comme des électrons de valence.

- Par exemple, le manganèse, Mn, avec la configuration électronique [Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>5</sup> possède sept électrons de valence.