



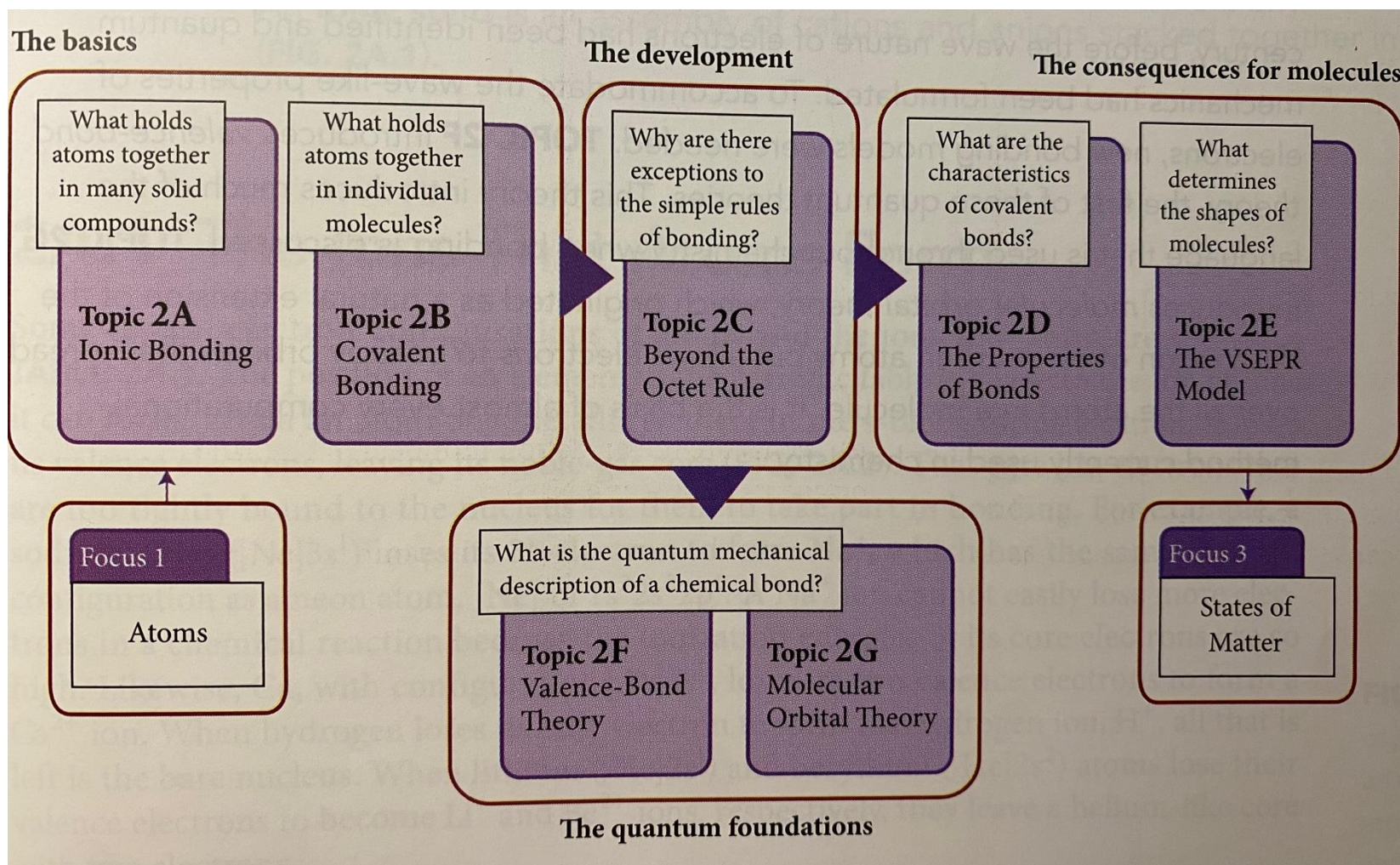
# CH-110 Chimie Générale Avancée I

Dr. Milena Schuhmacher

			H +73				18/VIII He <0	
	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	
2	Li +60	Be ≤0	B +27	C +122	N -7	O +141 -844	F +328	Ne <0
3	Na +53	Mg ≤0	Al +43	Si +134	P +72	S +200, -532	Cl +349	Ar <0
4	K +48	Ca +2	Ga +29	Ge +116	As +78	Se +195	Br +325	Kr <0
5	Rb +47	Sr +5	In +29	Sn +116	Sb +103	Te +190	I +295	Xe <0
6	Cs +46	Ba +14	Tl +19	Pb +35	Bi +91	Po +174	At +270	Rn <0

A Group 16/VI atom, such as O or S, has two vacancies in its valence-shell p-orbitals and can accommodate two additional electrons. The first electron affinity is positive because energy is released when an electron attaches to O or S. However, attachment of the second electron *requires* energy because of the repulsion by the negative charge already present in  $O^-$  or  $S^-$ . Unlike that of a halide ion, however, the valence shell of the  $O^-$  anion has only seven electrons and thus can accommodate an additional electron. Therefore, we expect that less energy will be needed to make  $O^{2-}$  from  $O^-$  than to make  $F^{2-}$  from  $F^-$ , where no such vacancy exists. In fact,  $141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  is released when the first electron adds to the neutral atom to form  $O^-$ , but  $844 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  must be supplied to add a second electron to form  $O^{2-}$ ; so the total energy required to make  $O^{2-}$  from O is  $+703 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . As we shall see in Chapter 2, this energy can be achieved in chemical reactions, and  $O^{2-}$  ions are common in metal oxides.

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



# 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.

# 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

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 ?

- L'un des principaux types de liaison dans les composés.

QUE DEVEZ-VOUS DÉJÀ SAVOIR ?

- 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)

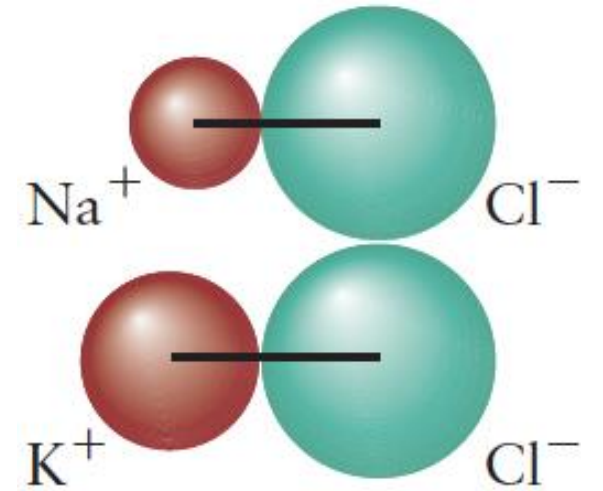
# Les ions que forment les atomes

Topic 2A.1

## 2A.1: Les ions que forment les atomes

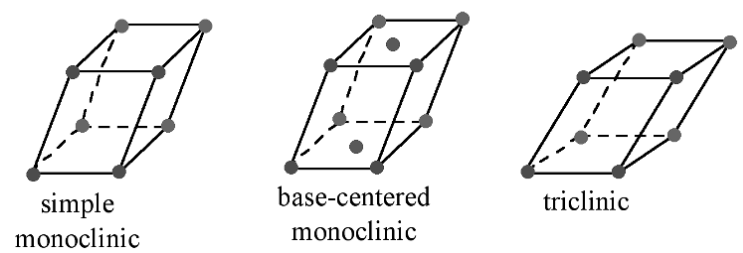
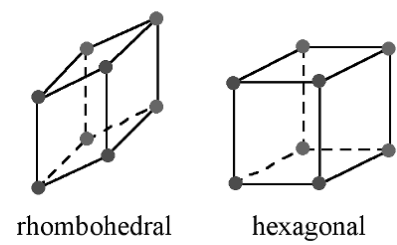
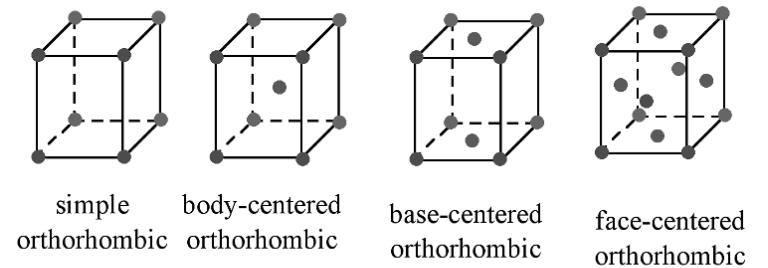
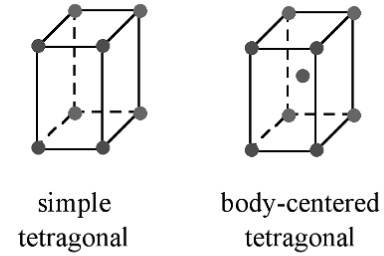
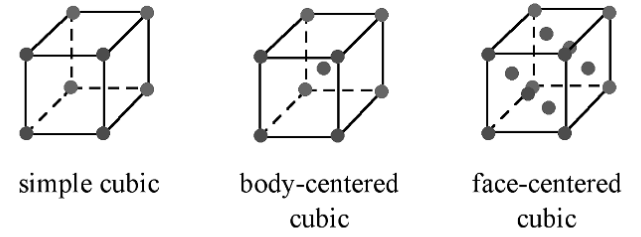
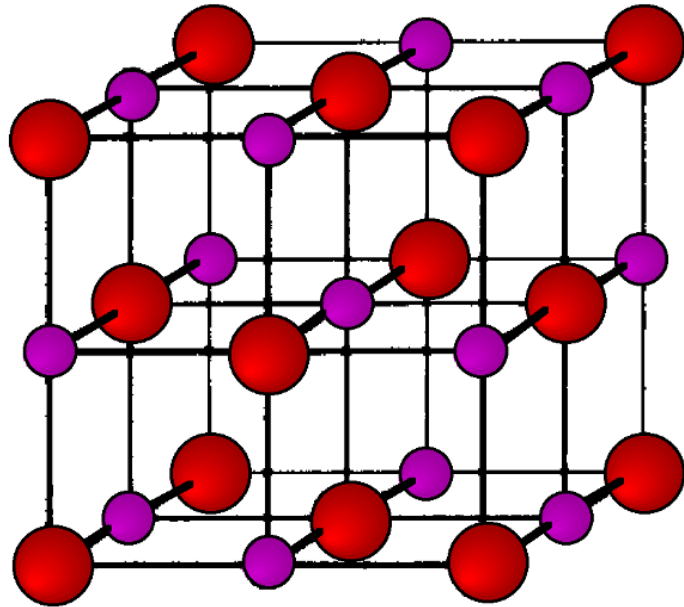
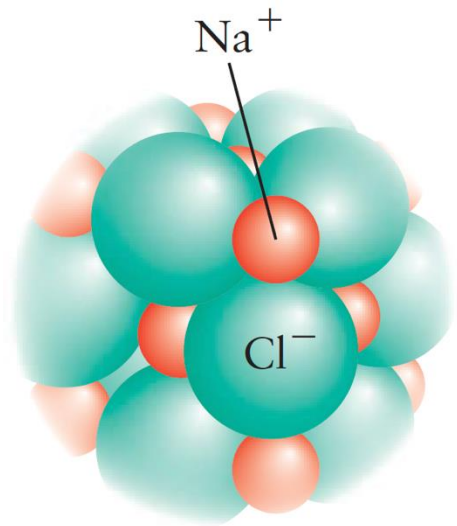
### Solides ioniques

- **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).



# Différentes structures cristallines :

Un solide ionique est un assemblage de cations et d'anions empilés ensemble dans un réseau régulier



## 2A.1: Les ions que forment les atomes

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

**TABLE 2.1** Some Typical Electron Configurations of Atoms and the Ions They Form

Atom	Configuration	Ion	Configuration
Li	[He]2s <sup>1</sup>	Li <sup>+</sup>	[He] (1s <sup>2</sup> )
Be	[He]2s <sup>2</sup>	Be <sup>2+</sup>	[He]
Na	[Ne]3s <sup>1</sup>	Na <sup>+</sup>	[Ne] ([He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> )
Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>	Mg <sup>2+</sup>	[Ne]
Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	Al <sup>3+</sup>	[Ne]
N	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	N <sup>3-</sup>	[Ne] ([He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> )
O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	O <sup>2-</sup>	[Ne]
F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	F <sup>-</sup>	[Ne]
S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	S <sup>2-</sup>	[Ar] ([Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> )
Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	Cl <sup>-</sup>	[Ar]

## 2A.1: Les ions que forment les atomes

### 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 ( $[\text{Ne}]3s^1$ ) perd son électron 3s pour former  $\text{Na}^+$
- Ca ( $[\text{Ar}]4s^2$ ) perd ses deux électrons 4s pour former  $\text{Ca}^{2+}$
- L'hydrogène perd son seul électron 1s pour former  $\text{H}^+$ , un noyau nu.

	1	2	13	14
He	2	Li	Be	B
Ne	3	Na	Mg	Al
Ar	4	K	Ca	Ga
Kr	5	Rb	Sr	In
Xe	6	Cs	Ba	Tl
Rn	7	Fr	Ra	Nb

Figure 2A.2

## 2A.1: Les ions que forment les atomes

### éléments du bloc p

Groupe 13, 14 : à gauche du bloc

- Période 3 : Aluminium ( $[\text{Ne}]3s^23p^1$ ) forme  $\text{Al}^{3+}$
- Période 4: Gallium ( $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$ ) forme  $\text{Ga}^{3+}$  avec configuration  $[\text{Ar}]3d^{10}$
- Une couche en D complète est stabilisée et difficile à retirer.

	1	2	13	14
He	2 Li	Be	B	
Ne	3 Na	Mg	Al	
Ar	4 K	Ca	Ga	
Kr	5 Rb	Sr	In	Sn
Xe	6 Cs	Ba	Tl	Pb
Rn	7 Fr	Ra	Nb	Fl

Figure 2A.2

## 2A.1: Les ions que forment les atomes

### 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 ( $[\text{Ar}]3d^64s^2$ )  $\rightarrow$  Fe<sup>2+</sup> ( $[\text{Ar}]3d^6$ )  $\rightarrow$  Fe<sup>3+</sup> ( $[\text{Ar}]3d^5$ )

Le fer ( $[\text{Ar}]3d^64s^2$ ) 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 ( $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ ) forme Cu<sup>+</sup> ( $[\text{Ar}]3d^{10}$ ) et Cu<sup>2+</sup> avec la configuration  $[\text{Ar}]3d^9$ , mais pas Cu<sup>3+</sup> avec  $[\text{Ar}]3d^8$

## 2A.1: Les ions que forment les atomes

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

- Groupe 13: comparer l'aluminium ( $[\text{Ne}]3s^2p^1$ ) et l'indium ( $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$ ):
- Formes uniquement de aluminium  $\text{Al}^{3+}$
- L'indium forme  $\text{In}^+$  et  $\text{In}^{3+}$  avec  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$  et  $[\text{Kr}]4d^{10}$ , respectivement.
- À partir de la 4ème période: 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 **effet de paire inerte**. Les orbitales d (et f) intermédiaires ne protègent pas efficacement les électrons s de la couche de valence. Par conséquent, la paire inerte d'électrons ns reste plus étroitement retenue par le noyau et participe donc moins à la formation des liaisons.

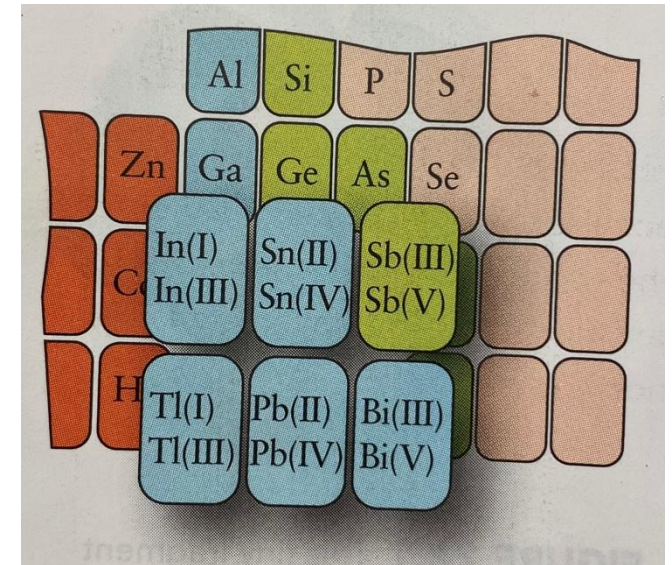


Figure 2A.3

## 2A.1: Les ions que forment les atomes

### 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,  $1s^2$ ) ou **octet** (configuration à huit électrons de valence,  $ns^2np^6$ )
- E.g. l'hydrogène devient l'ion hydrure,  $H^-$
- L'azote devient l'ion nitrure,  $N^{3-}$  ( $[He]2s^22p^6$ )

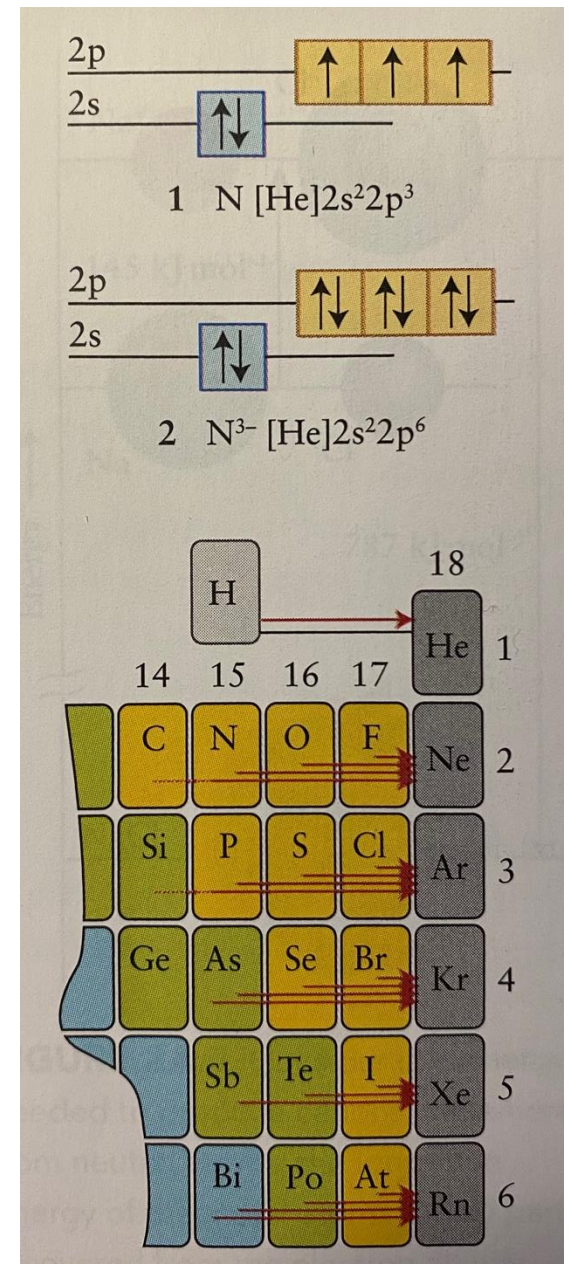


Figure 2A.4

## 2A.1: Les ions que forment les atomes

### 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 ( $[\text{Ne}]3s^23p^6$ ) a une énergie inférieure à celle d'un atome de chlore ( $[\text{Ne}]3s^23p^5$ ) plus un électron libre.
- L'ajout d'un deuxième électron au chlorure pour former  $\text{Cl}^{2-}$  nécessite de l'énergie.
- Ajoutez **juste assez d'électrons pour compléter un octet** dans une couche de valence, mais pas plus.

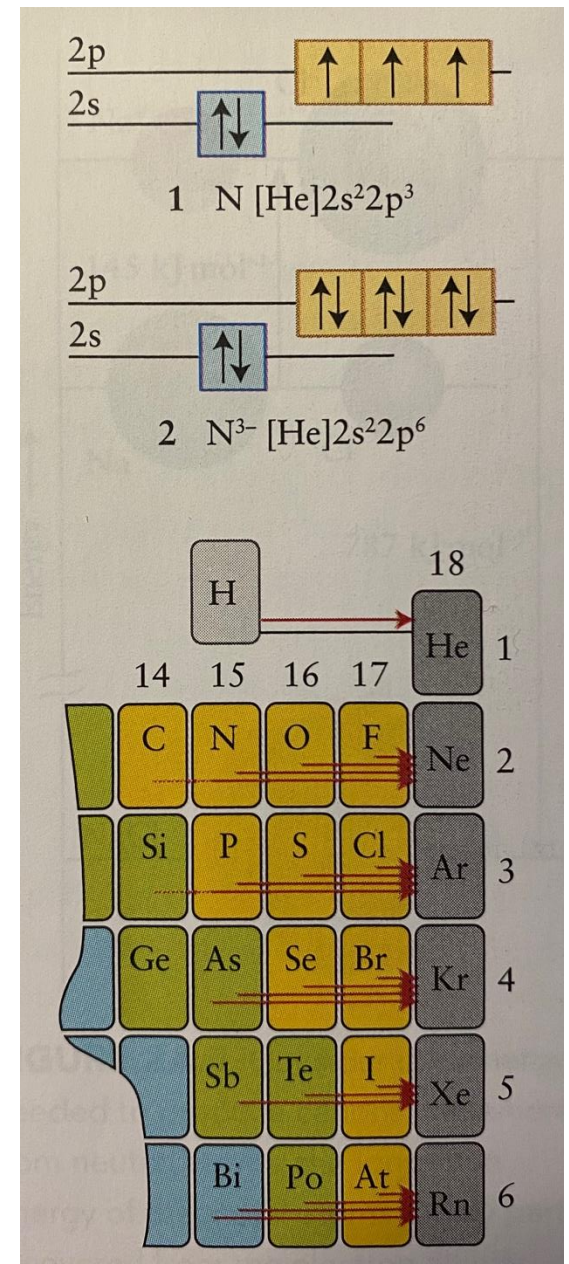


Figure 2A.4

## 2A.1: Les ions que forment les atomes

### 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 doublet) d'électrons dans la couche de valence de chacun des ions.

# Symboles de Lewis

Topic 2A.2

## 2A.2: 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.**



## 2A.2: Symboles de Lewis

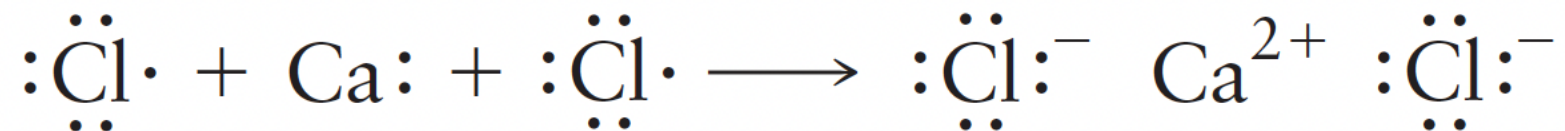
### Règles du symbole de Lewis pour les solides ioniques

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

## 2A.2: Symboles de Lewis

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

- L'atome de calcium perd deux électrons de valence :  $\text{Ca}^{2+}$
- Le chlorure gagne un électron :  $\text{Cl}^-$
- Le rapport de deux ions chlorure pour chaque ion calcium donne la formule  $\text{CaCl}_2$ .
- **Remarque** : cette formule désigne une **unité de formule** et non une molécule. Il n'existe pas de molécules individuelles de  $\text{CaCl}_2$  un cristal de chlorure de calcium est constitué d'un grand nombre de ces ions en matrices 3D, avec deux ions  $\text{Cl}^-$  pour chaque ion  $\text{Ca}^{2+}$ .



## 2A.2: 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 doublet dans le cas de H, Li et Be.

# L'énergétique de la formation des liaisons ioniques

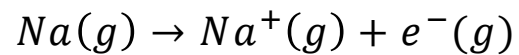
Topic 2A.3

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

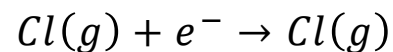
### Un cristal de NaCl

- 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.



Énergie requise = 494 kJ/mol



Énergie libérée = 349 kJ/mol

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

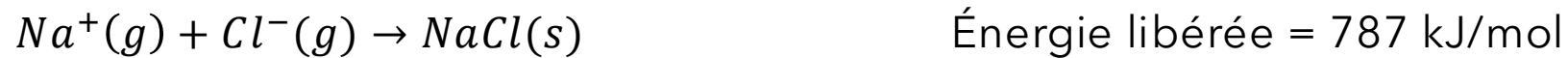
Un gaz composé d'ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  largement séparés a une énergie plus élevée qu'un gaz composé Na et Cl.

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

### L'énergie du réseau

- Ce qui se passe lorsque  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  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



- La variation nette d'énergie pour le processus global est de  $145 - 787 \text{ kJ/mol} = \mathbf{-642 \text{ kJ/mol}}$



- **Conclusion:** Un solide composé d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  a une énergie bien plus faible qu'un ensemble d'atomes Na et Cl largement séparés.

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

### L'énergie du réseau

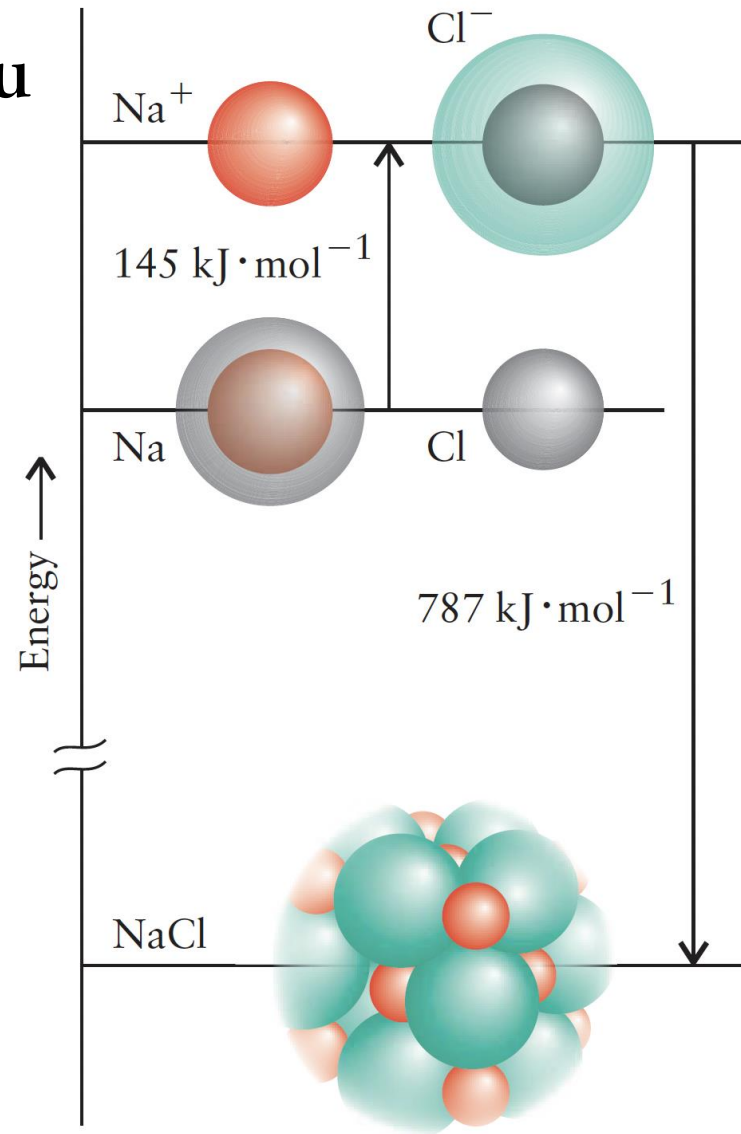


Figure 2A.6

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

### 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.

# Interactions entre les ions

Topic 2A.4

## 2A.4 Interactions entre les ions

### 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

## 2A.4 Interactions entre les ions

### Pourquoi les solides ioniques sont cassants

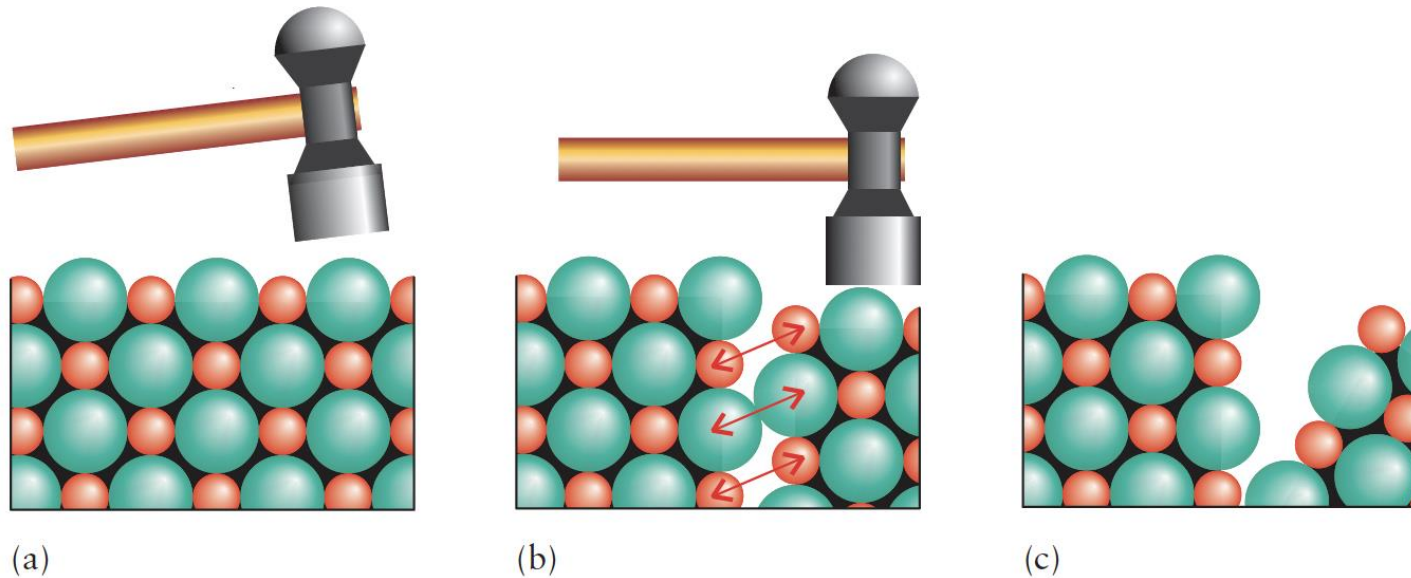


Figure 2A.7



(d)



(e)

- (a) Le solide d'origine est constitué d'un arrangement ordonné de cations et d'anions.
- (b) 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.
- (d) Les faces lisses de ce cristal de calcite résultent de l'arrangement régulier d'ions calcium et carbonate.
- (e) Le coup de marteau a brisé le cristal, laissant des surfaces plates et régulières constituées de plans d'ions

## 2A.4 Interactions entre les ions

### Énergie potentielle de Coulomb de deux ions individuels

$$E_{p,12} = \frac{(z_1e) \times (z_2e)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

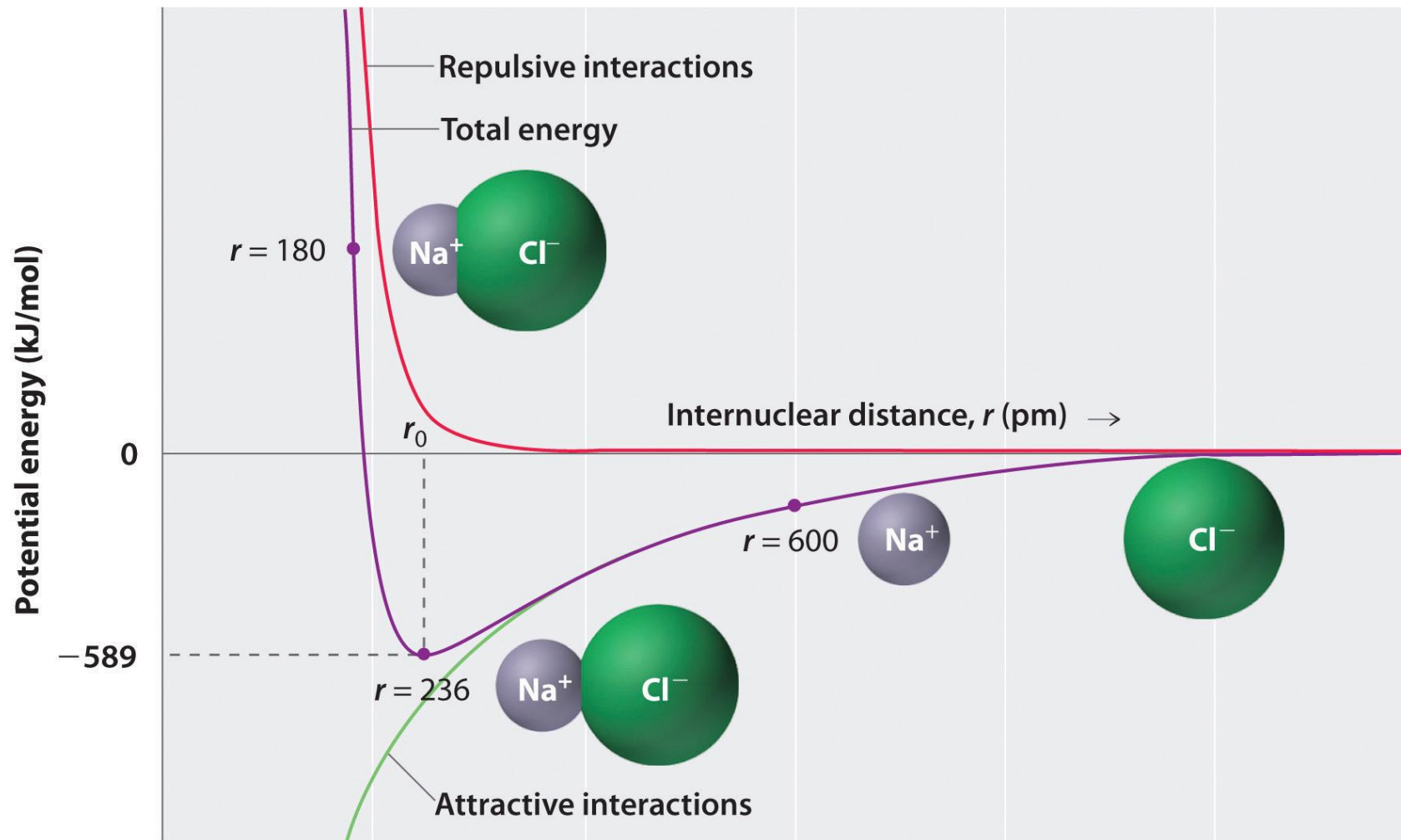
- $z_1e$ : charge de l'ion 1 avec  $e$ , la charge fondamentale
- $z_2e$ : charge de l'ion 2
- $r_{12}$ : distance entre les centres des deux ions
- $\epsilon_0$ : la constante diélectrique

**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**.

## 2A.4 Interactions between ions

Figure 2A.10

### Energie potentielle d'interaction



## 2A.4 Interactions entre les ions

### 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.

$$E_p = A \times \frac{N_A z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

- Notez que  $z_1 z_2$  est **négalif**, 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  $d$ )

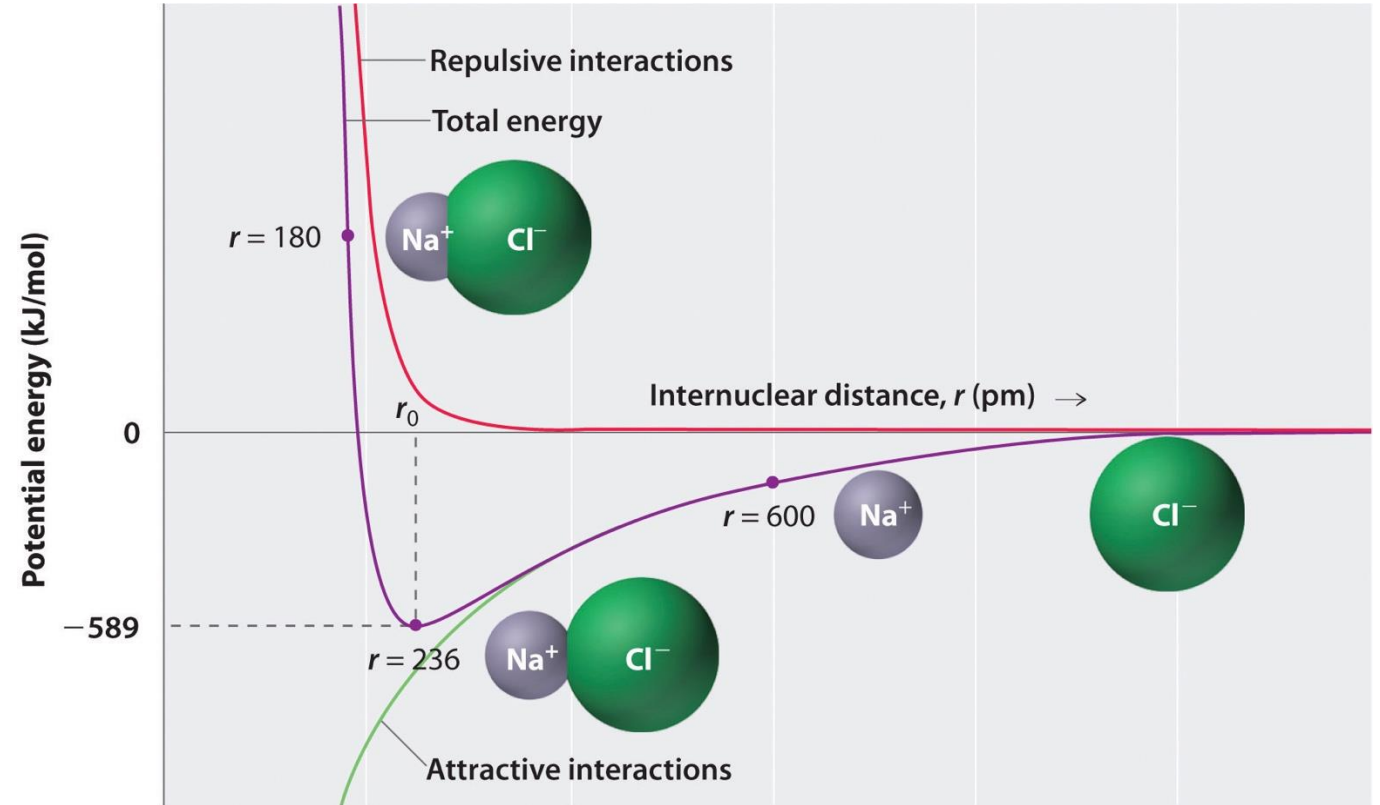
## 2A.3: The energetics of ionic bond formation

### Summary

Les solides ioniques présentent généralement :

- un point de fusion élevé et sont fragiles.
- une énergie de réseau élevée lorsque les ions sont petits et fortement chargés.

Leur interaction peut être décrite par le potentiel de Coulomb.



# 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.