

Chimie Minérale L2 (SM)

Université Abou Bakr Belkaid



Dr .BENDEDDOUCHE Wahiba

Université Abou Beker Belakid Tlemcen

Faculté des sciences

Département de chimie

Email : *wahiba.bendeddouche@univ-tlemcen.dz*

Table des matières



Objectifs	3
I - Structure de la matière et le corps covalent	4
1. La classification périodique	4
2. Description du tableau périodique	5
2.1. Le caractère métallique (χ_m)	6
2.2. Rayon atomique « r_a »	6
2.3. L'énergie d'ionisation (E_i)	7
2.4. L'affinité électronique (A_e)	8
2.5. l'électronégativité « E_n ou X »	8
3. La liaison chimique	9
3.1. Liaisons fortes	10
3.2. Liaisons faibles	11
4. polarité des liaisons et le moment dipolaire μ	11
5. TP N°1 : Structure moléculaire et propriétés des corps covalents	14
5.1. Le but	14
5.2. Manipulation	15
6. Compte rendu TP1 : structure moléculaire et propriétés des corps covalents	16
6.1. Q1 : Donnez les définitions de ce qui suit : (chaque réponse sur 0.5points)	16
6.2. Q2 : Reporter les résultats de l'expérience dans le tableau suivant : (chaque réponse sur 0.25 points) 3,75points	16
6.3. Q3 : Reporter les résultats des tests de solubilité dans le tableau suivant : (chaque réponse sur 0.25 points) 1.5 points	16
6.4. Q4 . Que peut-on déduire de ces expériences ? (2 points)	16
6.5. Q5 . Expérience (4,75 point)	16
6.6. corrigé du compte rendu TP N°1	17

Objectifs

- les principaux axes de ce module sont :
 - Comprendre la structure et les propriétés physico-chimiques de la substance chimique ;
 - Élaborer la relation entre les propriétés physique et les propriété chimique de la substance chimique ;
 - Ce module a comme objectif aussi de donner quelques approches sur **la chimie qualitative**, en utilisant quelques **méthode d'analyse qualitatives** opté dans la vie quotidienne.

Structure de la matière et le corps covalent

I

1. La classification périodique

Döbereiner (chimiste russe) fut le premier en **1817**, à établir un lien entre la **masse atomique** et les **propriétés chimiques des éléments**. Il suggéra l'existence de triades d'éléments, tels que le chlore, le brome et l'iode. En **1850**, les chimistes avaient réussi à établir une vingtaine de «triades ». Ce type de classement ne rendait pas compte d'une certaine **périodicité**. Fatiha BARKA BOUAFIEL, Nacer BEZZI

En **1865**, **Chancourtois** en collaboration avec un chimiste britannique, **Newlands**, proposa concrètement une **classification des éléments** suivant l'ordre des **masses atomiques** (nombre de masse) croissantes.

En **1869**, la classification proposée par **Mendeleïev** (chimiste russe) eut un succès considérable car il sut en tirer des prévisions. Il plaça les éléments en **lignes** et en **colonnes** de telle sorte que :

- 1: d'une ligne à l'autre et de **gauche à droite**, les **masses atomiques augmentent**.
- 2: les éléments d'une même colonne aient **des propriétés chimiques en parties semblables**.

Le **tableau de Mendeleïev** contenait **7 colonnes** (appelées groupes) et **12 lignes** (appelées périodes).

Tableau périodique des éléments

Le tableau périodique des éléments est organisé en lignes (périodes) et colonnes (groupes). Les éléments sont classés par ordre croissant de masse atomique. Les légendes indiquent les propriétés générales des groupes : métaux alcalins, alcalino-terreux, autres métaux, métaux de transition, lanthanides, actinides, métalloïdes, non-métaux, halogènes, gaz rares, et éléments inconnus. Les états d'oxydation sont également indiqués pour certains éléments.

tableau périodique des éléments

2. Description du tableau périodique

Dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, chaque élément occupe **une case** à l'intersection **d'une ligne** et **d'une colonne**.

- Chaque **ligne horizontale** représente **une période**; il y a en tout **7 périodes** rassemblant l'ensemble des éléments connus, naturels ou synthétiques. La période est caractérisée par **le nombre n** de la couche de valence (périphérique).
- Chaque **colonne verticale** représente **un groupe**; il y a en tout **18 groupes**. Le groupe est caractérisé par le nombre d'électrons de valence, et numéroté par un chiffre romain de **I** à **VIII**. De plus, dans chaque groupe on distingue les **sous-groupes** ou **les familles**.

*Les **sous-groupes** sont désignés par la lettre **A** ou **B** :

- **sous-groupe A** : les électrons de valence occupent les orbitales atomiques **S** et/ou **p**.
- **sous groupe B** : les électrons de valence occupent l'orbitale atomique **d**.

*Les **familles** se présentent en **famille principale (blocs s ou p)** et en **famille secondaire (blocs d ou f)**.

- **bloc «s»** rassemble les éléments à structure électronique externe **ns¹** : famille des alcalins à l'exception de l'hydrogène (groupe IA) et **ns²**: famille des alcalinoterreux à l'exception de l'hélium (**groupe IIA**)
- **bloc «p»** rassemble les éléments à structure électronique externe **ns 1np^x**, on trouve :

o les non métaux (ns2np1 → 4) : **groupe IIIA → VIA**

o les halogènes (ns1 np5) : **groupe VIIA**

o les gaz nobles (ns2np6) : **groupe VIIIA**

- **bloc «d»** rassemble les éléments à structure externe **ns²(n-1)d^y**

Les éléments sont dits métaux de transition (**groupe IIIB → VIIIB**).

Les éléments appartenant au **groupe VIIIB**, refermant 3 colonnes, sont dits **la triade** : Fe (4s2 3d6), Co (4s2 3d7), Ni (4s2 3d8) du fait de **la similitude de leurs**

propriétés chimiques

- **bloc «f»** rassemble les éléments à structure externe **ns²(n-1)d^y(n-2)f^k**

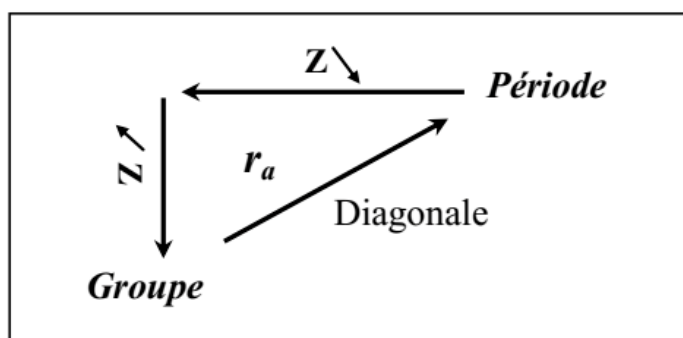
o remplissage de la sous-couche 4f : famille des **lanthanides** ou terres rares

o remplissage de la sous-couche 5f : famille des **actinides**

- Dans une **période**, le nombre de couches (niveaux : n) **est constant**, mais le nombre d'électrons **Z augmente** et ils se rapprochent d'autant plus du noyau que celui-ci exerce sur eux **une force d'attraction plus forte** et par conséquent **le rayon atomique diminue**.
- Dans un **groupe**, chaque élément possède une couche électronique de plus que celui qui est au-dessus de lui. Donc **le volume atomique augmente régulièrement avec Z**, ce qui induit **une force d'attraction noyau-électrons plus faible** avec l'augmentation du rayon atomique.

On résumé:

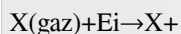
- dans une période **ra** croît quand Z décroît de droite à gauche
- dans un groupe **ra** croît quand Z croît de bas en haut



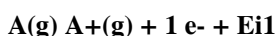
2.3. L'énergie d'ionisation (Ei)

Fondamental

On appelle **énergie d'ionisation**, l'énergie **nécessaire** pour **arracher un électron** (et l'envoyer à l'infini) à un atome pris à l'**état gazeux** pour former le cation.



Considérons l'ionisation d'un atome



Il faut fournir une énergie **Ei1** pour ioniser l'atome **A**.

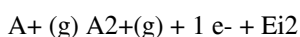
Ei1: est appelée **énergie de la première ionisation**.

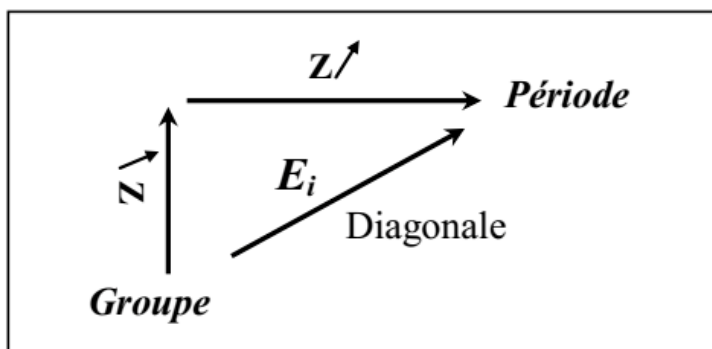
La valeur d'Ei1 varie d'une façon régulière dans le tableau périodique:

- Dans une même **période** « **Ei1 augmente** » avec le numéro atomique Z.
- Dans un même **groupe** « **Ei1 diminue** » quand Z augmente.

En effet dans une **même période**, les électrons périphériques sont d'autant plus difficiles à arracher que **Z augmente**, car **la force d'attraction** du noyau **augmente**.

De même:





Remarque

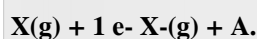
Pour un élément donné, $E_{i1} < E_{i2} < \dots < E_{in}$

Ceci s'explique par le fait que la 2, 3, ..., n I^{ème} ionisations concerne **des cations** et non **un atome neutre**. Plus le cation est chargé, plus les électrons restants sont beaucoup plus attirés par le noyau.

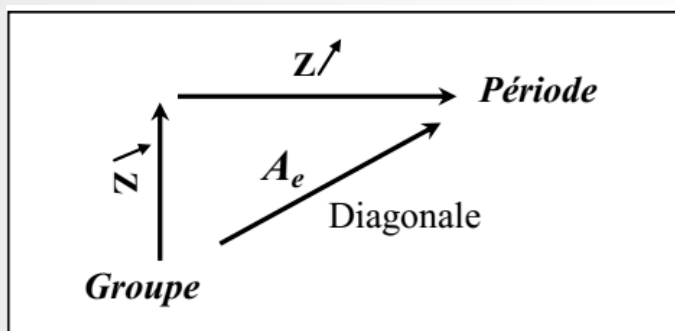
2.4. L'affinité électronique (Ae)

Fondamental

L'affinité électronique est l'énergie mise en jeu lorsqu'un électron est capté par un atome à l'état gazeux. Elle correspond à l'équation chimique:



En générale, l'affinité électronique varie en sens inverse de l'énergie d'ionisation.



Cette notion concerne les atomes liés formant des molécules et non les atomes à l'état libre.

Afin de pouvoir comparer quantitativement cette tendance chez les divers éléments de la classification périodique, plusieurs échelles d'électronégativité ont été proposées.

2.5. l'électronégativité « En ou X »

Fondamental

L'électronégativité est définie comme étant la capacité d'un atome **d'attirer** vers lui l'électron de l'atome voisin au sein d'un **édifice moléculaire**.

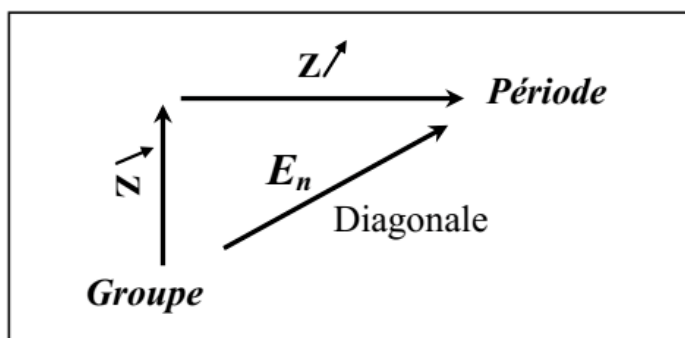
Il faut noter que l'atome qui **capte l'électron** est dit **électronégatif** et celui qui **cède l'électron** est dit **électropositif**.

Plusieurs définitions avaient été proposées pour cette mesure de **l'électronégativité**. Parmi celles-ci, la définition proposée par **Mulliken** est la plus fondamentale et la plus usuelle.

Selon **Mulliken** l'**électronégativité X** est mesurée par la moyenne algébrique de l'énergie de **première ionisation** et de l'**affinité électronique** :

$$X = (E_1 + A_e) / 2$$

De ce fait l'électronégativité **X** d'un élément évolue dans le même sens que **E_i** et/ou **A_e** dans le tableau périodique :



3. La liaison chimique

Les chimistes font constamment appel à la notion de **liaisons** pour expliquer et prévoir les réactions. De façon élémentaire **la liaison chimique** est définie comme **une interaction électromagnétique des électrons de valence des atomes en présence**, assurant ainsi une cohésion entre les molécules qui constituent la matière. D'un point de vue énergétique la molécule formée est d'autant plus stable si les atomes mettent en commun, donnent ou reçoivent des électrons dans le but d'être entouré de **huit électrons** : c'est **la règle de l'octet**. Cette règle, introduite en **1904** par **Abegg**, énonce que les atomes qui rentrent dans la formation d'un édifice moléculaire ont tendances à acquérir la configuration la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche (ns^2np^6).

Par ailleurs, il faut signaler, que l'hydrogène fait exception à cette règle de sorte qu'il évolue dans le sens à acquérir la structure électronique de l'hélium = 2 électrons, ainsi la règle est dite : **règle de Duet**

Donc, les molécules existent parce qu'il existe **des forces intramoléculaires** attractives entre les atomes que l'on appelle **les liaisons**.

Différents types de liaisons

Généralement on distingue **les liaisons fortes** et **les liaisons faibles**. Parmi les premières, on trouve les **liaisons ioniques, covalentes et métalliques**. Les **liaisons faibles** sont principalement les liaisons par **forces de Van der Waals** et les **liaisons hydrogène**.

3.1. Liaisons fortes

Ce type de liaison, dit aussi **liaison intramoléculaire**, dépend de la **différence d'électronégativité**, plus l'électronégativité est **importante**, plus l'électron est attiré par un atome particulier et plus la liaison a un **caractère ionique**. Si l'électronégativité est **faible**, la liaison est **covalente**.

3.1.1. Liaison ionique

La **liaison ionique** se caractérise par le fait que deux atomes ne partagent pas mais **échangent des électrons**. Il s'agit au fait d'un type de liaison chimique qui peut être constitué par une paire d'atomes possédant **une grande différence d'électronégativité**, typiquement entre un métal et un non-métal. De sorte que le métal donne un ou plusieurs électrons pour former un cation et le non-métal capte ces électrons pour former un anion

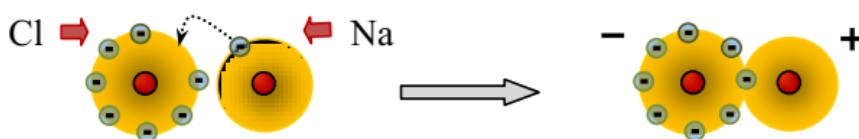
Ainsi, les deux ions formés acquièrent souvent la configuration du gaz noble (**ils respectent la règle de l'octet**) et la stabilité de la liaison est assurée par l'interaction électrostatique entre le cation et l'anion.

Exemple

Le chlorure de sodium NaCl (Sel de cuisine) :



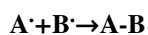
Lors de l'échange d'électrons entre ces deux atomes, l'atome Na libère son électron de valence ($3s^1$) pour prendre une charge positive ($\text{Na}^+ : [\text{Ne}]$). L'atome Cl quant à lui prend l'électron que Na vient de libérer, ce qui lui donne une charge négative ($\text{Cl}^- : [\text{Ar}]$). Une attraction s'exerce alors entre Na^+ et Cl^- , permettant la formation de la molécule.



a) Liaison covalente et de coordinence

Liaison covalente

Une **liaison covalente** est une liaison dans laquelle chacun des atomes liés **met en commun un électron d'une de ses couches externes** (e^- de valence) afin de former un doublet d'électrons liant les atomes. On symbolise ce type de liaison par **un tiret**.

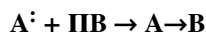


i Liaison covalente de coordinence ou dative

La **liaison dative** est une liaison dans laquelle le **doublet liant** mis en commun est apporté par **un seul des atomes donneur de doublet** à l'autre qui joue le **rôle d'accepteur**.

- le donneur doit posséder un doublet libre.
- l'accepteur doit posséder une **case ou orbitale atomique** vide (lacune électronique).

On symbolise une liaison dative par **une flèche dirigée du donneur vers l'accepteur**.



3.2. Liaisons faibles

La **liaison intermoléculaire** est une liaison qui unit les molécules. On la définit comme **une force électrostatique résiduelle faible** s'établissant entre les dipôles des molécules. Le plus souvent cette force est appelée **Force de Van der Waals (F.V.W)**, du nom **Hollandais Johannes Diderik Van der Waals**, (prix Nobel de physique 1910).

3.2.1. Liaison hydrogène

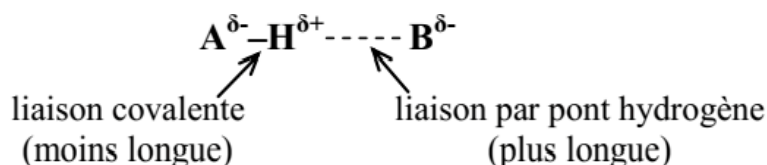
cette liaison est souvent présente dans toute la chimie de la vie. Par définition une **liaison hydrogène** se forme lorsqu'un atome d'hydrogène, **déjà uni à un premier atome (A) très électronégatif**, peut établir **un second lien avec un autre atome (B), également très électronégatif** et porteur d'un ou plusieurs doublets non liants.

L'origine de la liaison hydrogène est **essentiellement électrostatique et de type dipôle-dipôle**. L'hydrogène lié à un atome électronégatif porte une fraction de charge positive localisée qui interagit fortement avec le dipôle produit par l'autre atome électronégatif fonctionnant comme accepteur.

Les trois atomes **A-H** et **B** sont alors alignée.

Généralement les atomes (A) et (B) qui interviennent sont : l'azote, l'oxygène, le fluor et le chlore. Il faut retenir que le second lien établit, entre H et (B), est

souvent représenté par **des pointillés** (trait discontinu) pour le distinguer de la liaison covalente établit entre H et (A).



4. polarité des liaisons et le moment dipolaire μ

Le **moment dipolaire électrique μ** est due principalement à **la différence d'électronégativité** entre deux atomes (l'atome le plus électronégatif a une densité électronique plus importante).

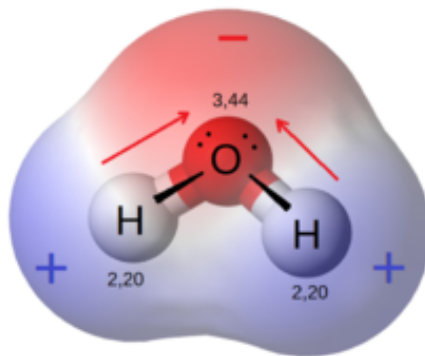
μ : moment dipolaire électrique s'exprime en Debye (D) ou Coulomb Mètre (C.m) ($1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$) ;

d: distance qui sépare les deux charges.

q: c'est la charge de l'électron en Coulomb

Rappel

En chimie, **l'électronégativité** d'un atome est une **grandeur physique** qui caractérise sa capacité à **attirer** le doublet d'électrons partagés lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre atome. **La différence d'électronégativité** entre ces deux atomes détermine la nature de la liaison.



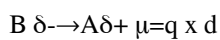
Liaison polaire et apolaire

Le système est formé de deux charges partielles portées par les deux atomes, elle sont égaux avec un signe opposé (les notations $-q$ et $+q$ peuvent être remplacées par $+\delta e$ et $-\delta e$) séparées par **une distance d** .

- **L'orientation du vecteur moment dipolaire** est toujours **de la charge négative vers la charge positive**
- Si la valeur du moment dipolaire est **nul**, la molécule est dite **apolaire** ; dans le cas contraire la molécule est **polaire**.
- Le moment dipolaire totale μ total d'une molécule poly-atomique est la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons constituant la molécule c'est à dire c'est la résultante des vecteurs des moments dipolaires de chacune des liaisons qui est représenté par la relation suivante :

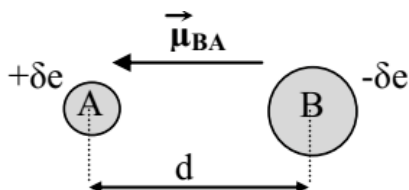
$$\mu_{\text{total}} = \mu_i \times \cos(\theta/2)$$

Dans une liaison A-B, dans le cas où l'électronégativité de B est supérieur à celle de A, on écrit :



🔑 Définition : Le moment dipolaire

La dissymétrie de la densité électronique au sein de la liaison conduit à l'existence d'un dipôle dont l'intensité est mesurée par le moment dipolaire (ou moment électronique moléculaire) noté μ . Par définition, le moment dipolaire μ est **le vecteur résultant entre deux charges de signes opposées et distantes de « d »**. L'orientation du dipôle est **dirigée du pôle négatif vers le pôle positif** c'est-à-dire de l'atome **le plus électro-négatif vers le plus électropositif**.



👉 Exemple

Le moment dipolaire expérimentale de la molécule dioxyde de soufre SO_2 est $5,39 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$. la longueur de la liaison est de $1,431 \text{ \AA}$ et l'angle α de la liaison est de 119° .

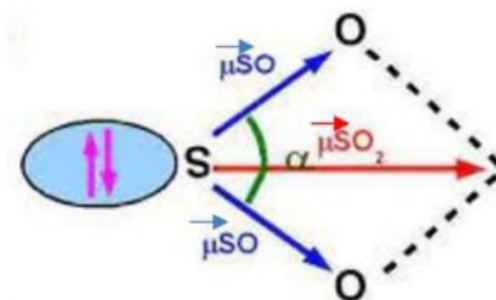
Calculer le moment dipolaire de la liaison.

Quelle est la nature de la liaison S-O ?

Le moment dipolaire total de la molécule est la somme des moments dipolaires vectorielles des liaisons. \Rightarrow

Pour déterminer la nature de la liaison, il faut calculer la charge portée par chaque atome et d'en déduire le pourcentage ionique : \Rightarrow

La liaison est partiellement ionique à 23%



Conséquences

En chimie organique, les solvants sont utilisés pour préparer des solutions homogènes d'autres espèces chimiques. Ces solvants sont des molécules qui peuvent **posséder un moment dipolaire**. Ce moment dipolaire définit **la polarité du solvant**.

Les solvants dits polaires possèdent **un fort moment dipolaire**. L'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde, l'acétone, l'acide éthanoïque, le diméthylformamide ou l'eau sont **des solvants polaires**. Ils peuvent dissoudre des substances **elles-mêmes polaires**. Cette solvation est **principalement due à l'interaction électrostatique** entre le moment dipolaire du solvant et celui du soluté.

Fondamental

Ceci explique **les propriétés physico-chimique** de deux espèces chimique (ou trois) mises en contact, entre autre **la miscibilité et la solubilité**.

Remarque

Un solvant polaire peut être **protique** ou **aprotique**. Lorsqu'il possède des atomes d'hydrogène liés à des hétéroatomes (O, N, S, ...), **il est qualifié de protique**. La polarisation de ces liaisons entraîne un déficit de charge sur l'atome d'hydrogène. Par conséquent, des liaisons de type hydrogène peuvent se développer entre molécules de solvants et de soluté. Par opposition, **un solvant aprotique ne contient pas d'atomes d'hydrogène liés à un hétéroatome**.

Les solvants apolaires possèdent **un moment dipolaire faible, voire nul**. Leur pouvoir solvant procède d'autres types de forces intermoléculaires. Ce sont en général **des solvants aprotiques**.

Pour une bonne compréhension de ces propriétés, on se propose de réaliser les expériences de TP N°01.

5. TP N°1 : Structure moléculaire et propriétés des corps covalents

Introduction

Dans ce premier TP, on va montrer quelques propriétés des corps covalents, il s'agit de **la miscibilité** et **la solubilité**.

mais avant cela faut savoir la différence entre ces deux termes :

La miscibilité désigne usuellement la capacité de divers liquides à former **un mélange homogène** (une solution liquide).

La solubilité est la capacité d'une substance, **appelée soluté**, à **se dissoudre** dans une autre substance, **appelée solvant**, pour former un mélange homogène appelé solution.

- Deux liquides sont miscibles si les deux présentent **des propriétés physico-chimiques identiques ou proches (la on parle de la polarité ou non-polarité des deux liquides)**.
- **La polarité** ainsi que **la présence de liaisons hydrogène** au sein d'une molécule influent sur **la solubilité**.

Les **corps covalents** sont des corps dont les molécules sont formées d'atomes liés entre eux par des **liaisons covalentes** dites :

- **Liaisons normales** : lorsque la différence d'électronégativité entre les atomes formant la liaison $\Delta E < 0,5$.
- **Liaisons polarisées** ou **semi-polaires** : lorsque la différence d'électronégativité entre les atomes formant la liaison est $0,5 < \Delta E < 1,9$

5.1. Le but

Le but de cette manipulation est d'étudier quelques propriétés de ces corps covalents.

5.2. Manipulation

5.2.1. Produits utilisés

Eau (H_2O), cyclohexane (C_6H_{12}), diéthyle éther ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$), méthanol (CH_3OH), Iode (I_2), Sulfate de cuivre(II) (CuSO_4).

a) Étude de la miscibilité

Dans des tubes à essais, introduire les mélanges indiqués dans le tableau. Boucher les tubes, agiter, laisser reposer et observer.

Noter les observations et schématiser dans le tableau suivant :

	Eau+Diethyl ether	Eau+ Methanol	Diethyl ether+Cyclohexene
Schéma après repos			
Phase homogène /hétérogène
Miscible / non Miscible

Cf. "MISCIBILITE"

i Étude de la solubilité des corps covalents

Dans un tube à essais, verser de l'eau et le cyclohexane pour un rapport 1/1. Laisser reposer et localiser (sur un schéma) chacun de ces corps et justifier.

Ajouter quelques paillettes d'iode (solide). Noter les observations.

Répéter la même expérience en remplaçant le cyclohexane par le diéthyle éther.

Refaire les opérations de l'expérience précédente en remplaçant l'iode solide par le sulfate de cuivre (II) solide.

Cf. "solubilité"

Schéma	Remarques et explication
Eau+Cyclohexane ajouter sulfate de fer II	

6.6. corrigé du compte rendu TP N°1

[cf. res]