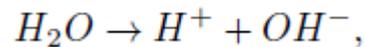


Les oxydes

(Références principales : cours de chimie de Yannick Sayer et <http://www.sosdevoirs.org/>).

1. Définition du degré d'oxydation (DO)

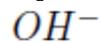
Le degré d'oxydation est un nombre affecté à chaque atome. Il caractérise le nombre d'électrons que l'atome peut gagner ou perdre. Par exemple, dans la réaction



nous avons deux ions, un qui a perdu son électron,

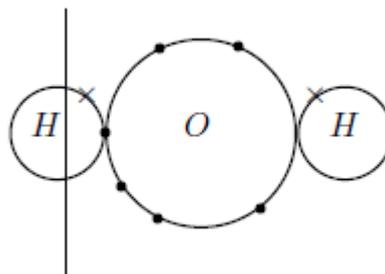


(son DO sera égal à +1) et un autre qui a gagné un électron,



(son DO sera égal à -1).

Il faut savoir que cette molécule d'eau peut être représentée comme ici :

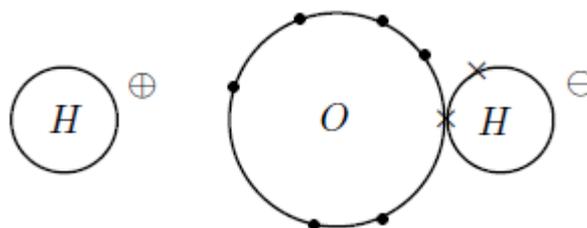


avec un électron sur l'atome d'hydrogène, et six électrons sur l'atome d'oxygène (qui gravitent sur sa couche externe).

Lorsqu'on casse cette molécule, on se retrouve avec un atome d'hydrogène sans électron et un groupe



comme sur le schéma suivant :



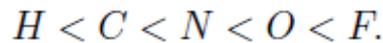
La somme algébrique des DO est égale à la charge de l'édifice.

2. Électronégativité

Chaque atome attire les électrons avec une certaine force, qui s'appelle "électronégativité".

Un atome d'une sorte déterminée a toujours la même électronégativité.

Dans les molécules polyatomiques, on calcule le DO de chaque atome en attribuant chaque paire d'électrons établissant des liaisons ioniques ou covalentes à l'atome ayant la plus grande électronégativité. Voici une liste d'atomes particuliers, classés par ordre croissant de leur électronégativité.

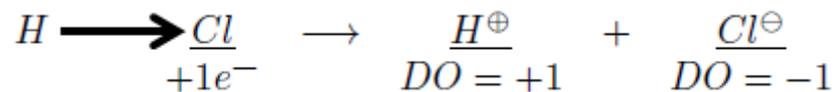


(H = hydrogène, C = carbone, N = azote, O = oxygène, F = fluor).

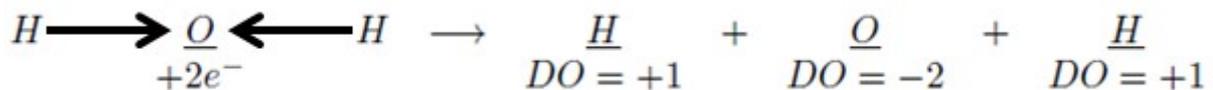
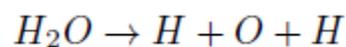
Le fluor est l'élément le plus électronégatif de l'Univers (le fluor, c'est le plus fort). Juste après vient l'oxygène.

3. Exemples

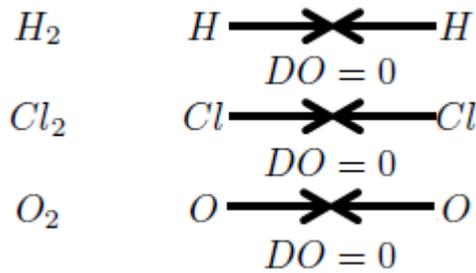
3.1 Séparation de la molécule HCl



3.2 Séparation de la molécule d'eau

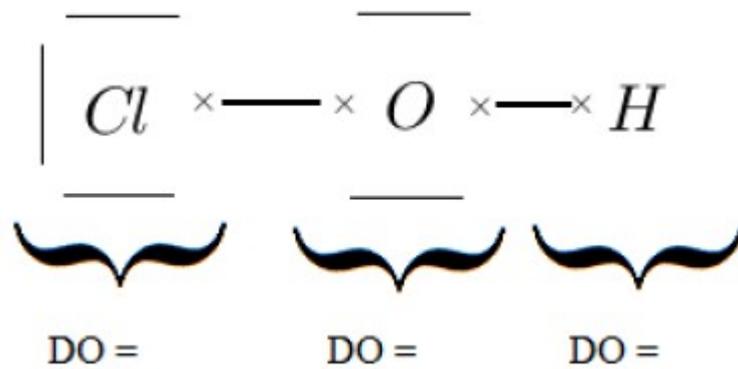


4. Degré d'oxydation nul

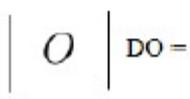
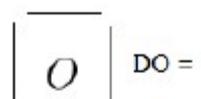


5. Exercices

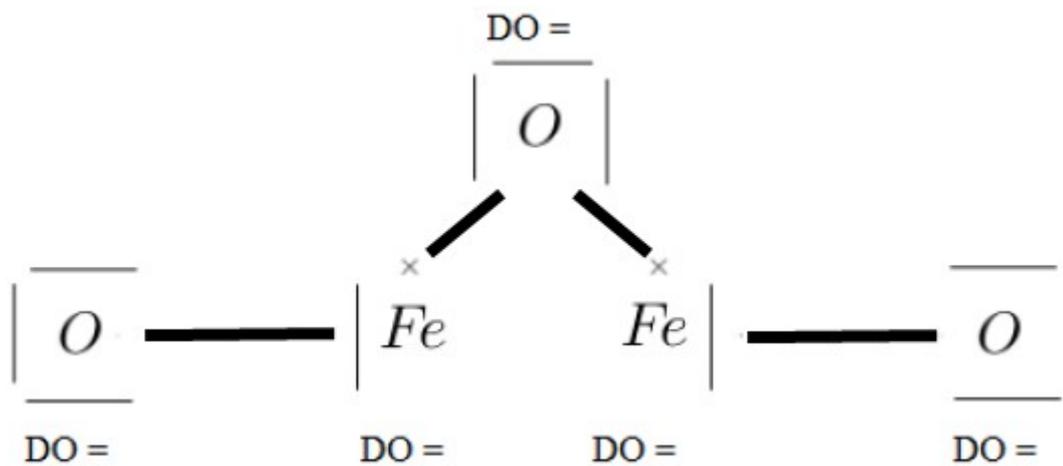
1. Trouve le DO des atomes de $ClOH$.



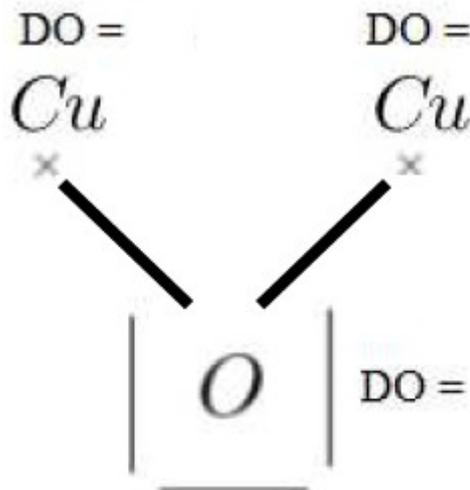
2. Trouve le DO des atomes de ClO_2H



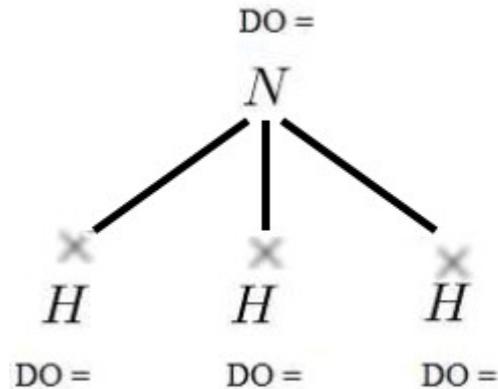
3. Trouve le DO des atomes de Fe_2O_3



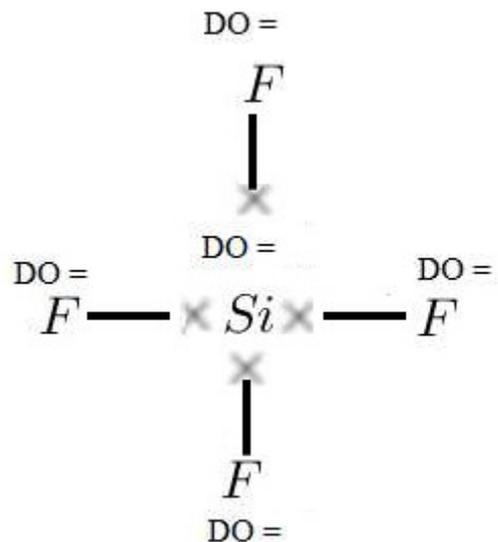
4. Trouve le DO des atomes de Cu_2O



5. Trouve le DO des atomes de NH_3



6. Trouve le DO des atomes de SiF_4



6. L'échelle de Pauling

L'échelle de Pauling est une échelle de l'électronégativité largement utilisée. Elle fut originellement développée par Linus Pauling en 1932. Dans cette échelle, l'élément le plus électronégatif, le fluor, a une valeur de 4 et l'élément le moins électronégatif, le francium, une valeur de 0,7. Les autres éléments ont une valeur d'électronégativité intermédiaire.

7. Structure de la matière : structure électronique de l'atome

Si la notion d'atome fait désormais partie de notre univers familier, il n'en a pas toujours été ainsi.

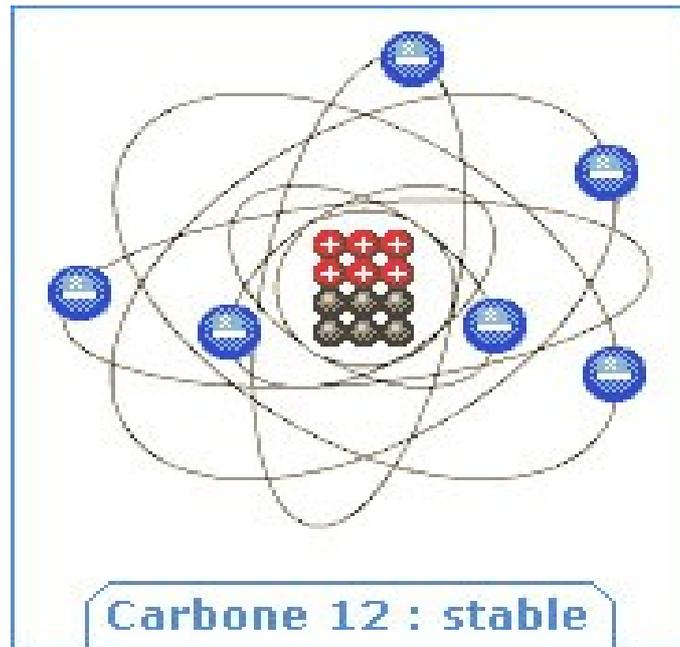
Voyons la chronologie des événements, concernant l'électron, le proton et le neutron, qui sont des constituants de la structure électronique de l'atome.

- ⌚ Il faudra attendre 1875 pour qu'un physicien allemand, H. Helmholtz, suppose l'existence d'un électron dans la matière.
- ⌚ En 1881, le physicien anglais J.J. Thomson va mettre en évidence cet électron.

- ⌚ Et le nom d'électron sera donné par le physicien J.C. Stoney en 1891.
- ⌚ Quant au proton, le nom "proton" sera donné par le physicien anglais E. Rutherford.
- ⌚ Et c'est en 1932 que le neutron sera découvert par un physicien anglais, J. Chardwick.

7.1 L'atome

La matière est constituée à partir d'atomes. L'atome comprend un noyau et des électrons qui gravitent autour.



<http://www.cirac.org/shroud/Discussion/stable.gif>

Prenons le cas du carbone ^{12}C .

Vous avez sur la figure, six électrons qui gravitent autour du noyau.

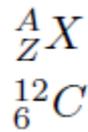
Ces six électrons ont une charge négative. A l'intérieur du noyau, on trouve à la fois des neutrons, qui n'ont pas de charge du tout, et des protons, qui ont une charge positive.

Il faut savoir que l'atome est électriquement neutre, c'est-à-dire que le nombre de charges positives est égal au nombre de charges négatives.

Ce qui veut dire que nous aurons autant de protons que d'électrons.

Dans le carbone ^{12}C , vous pouvez constater que nous avons 6 électrons, 6 protons (en rouge), et 6 neutrons (en vert).

Maintenant, voyons la représentation de la partie centrale, que l'on appelle le noyau atomique.

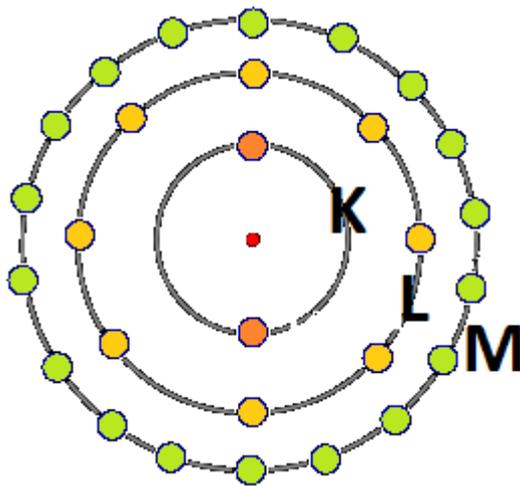


Ici, X va représenter l'élément (par exemple, le carbone C) ; en bas à gauche, Z représente le nombre de protons dans le noyau ($Z=6$ protons dans le carbone), et A représente la masse du noyau (égale au nombre de protons et de neutrons dans le noyau : 6 protons + 6 neutrons = 12 dans le carbone).

Pour résumer l'ensemble, disons que nous avons 6 protons et 6 neutrons dans le noyau, et la charge des 6 protons est équilibrée par les 6 électrons qui gravitent autour du noyau.

7.2 Les couches électroniques de l'atome

Voyons à présent comment se répartissent les électrons autour du noyau.



K : 2 électrons
L : 8 électrons
M : 18 électrons
N : 32 électrons
O : 50 électrons
P : 72 électrons

http://2.bp.blogspot.com/-Vuo_JNqwhyM/UUg88jLpt8I/AAAAAAAAADrw/HpDE-hHAWOc/s1600/couches+electroniques.png

Les électrons se rangent dans des couches électroniques.

La couche électronique la plus proche du noyau est nommée "la couche K". Puis, vers l'extérieur, nous avons les couches L, M, N, O.

Revenons sur la couche K, la couche la plus interne, la plus proche du noyau. Elle peut recevoir 2 électrons, c'est-à-dire que cette couche sera saturée avec 2 électrons.

Si l'atome contient plus de 2 électrons, les électrons suivants iront sur la couche L. Celle-ci peut accepter 8 électrons.

Les deux premières couches peuvent donc recevoir en tout $2 + 8 = 10$ électrons.

Si l'atome a plus de 10 électrons, la couche K étant saturée et la couche L aussi, nous accéderons à la couche M, qui, elle, peut aussi recevoir jusqu'à 8 électrons.

Pour saturer les 3 premières couches, il nous faut donc $2 + 8 + 8 = 18$ électrons.

La structure électronique d'un atome est donc représentée par la couche (K, L, M, N, O), suivie du nombre d'électrons, le tout entre parenthèses.

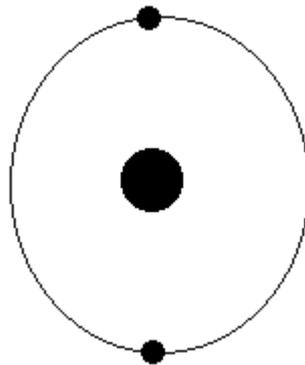
Par exemple, pour l'atome d'hydrogène,



nous avons donc (K^1) .

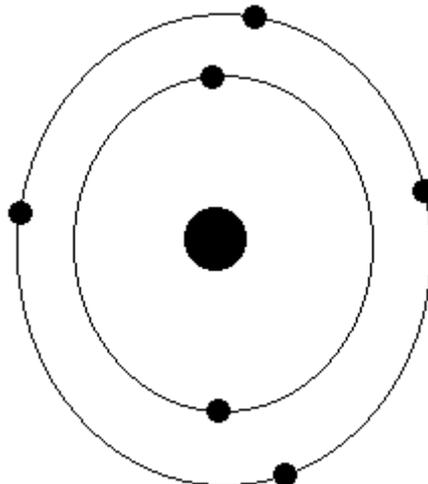
Voyons quelques exemples de représentations de la structure électronique de différents atomes.

Commençons par l'hélium, qui est un gaz, ${}^4\text{He}$, dont le $Z=2$.



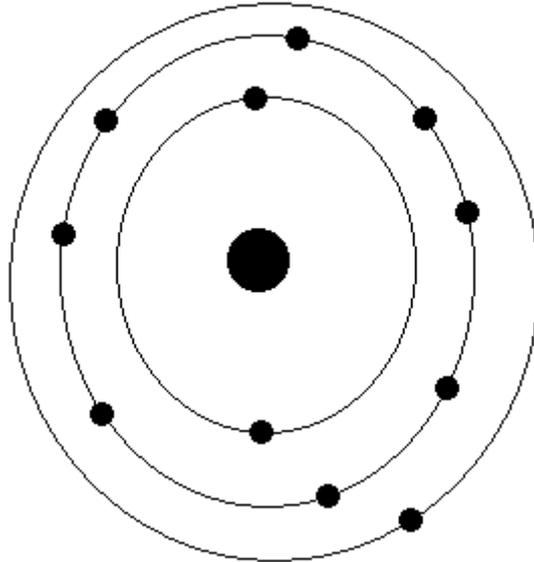
Il possède donc 2 protons. Par conséquent il possède également 2 électrons pour équilibrer les charges (afin que l'atome soit électriquement neutre). Les deux électrons vont être placés sur la couche K, qui sera donc saturée. Nous pouvons donc écrire (K^2) .

Voyons le cas du carbone ${}^{12}\text{C}$, avec un $Z=6$. Il possède 6 protons, donc 6 électrons. Nous allons donc pouvoir placer les 6 électrons autour du noyau, à savoir 2 sur la couche K, pour la saturer, et 4 sur la couche L. La structure électronique sera donc de cette forme : $(K^2 L^4)$.

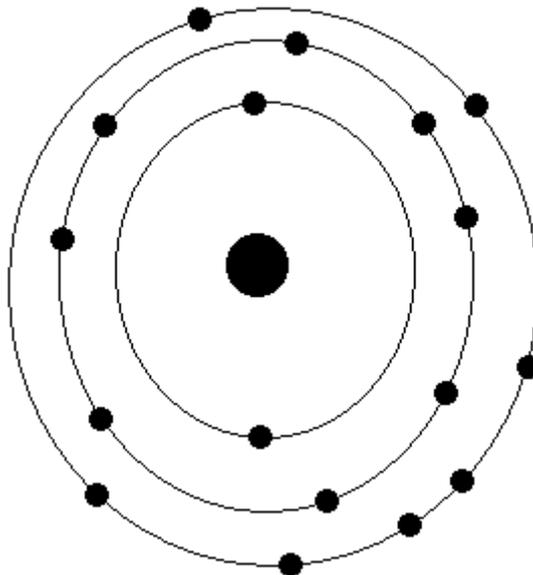


Voyons l'oxygène ^{16}O , avec un $Z=8$. C'est-à-dire 8 protons, ou encore 8 électrons. Nous allons placer les 8 électrons autour du noyau de la façon suivante : nous allons saturer la couche K avec 2 électrons, et nous allons répartir les 6 électrons restants sur la couche L. La structure électronique sera donc $(K^2 L^6)$.

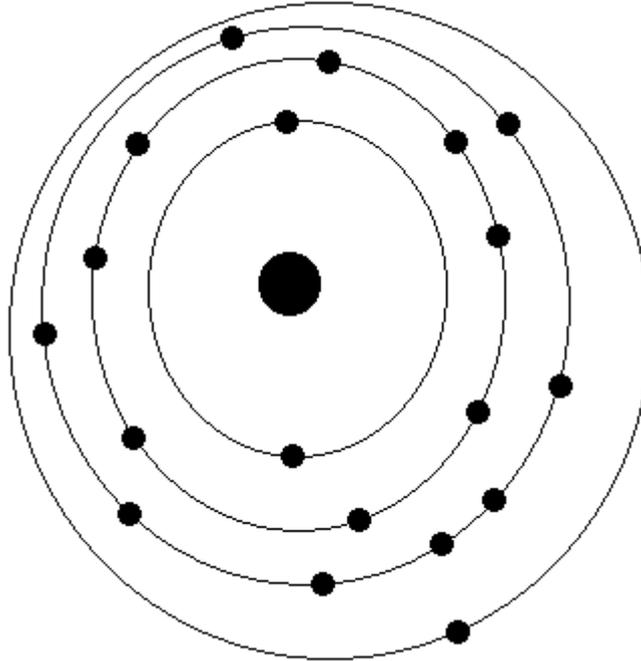
Le sodium ^{23}Na a un $Z=11$, c'est-à-dire 11 protons, donc 11 électrons. Nous allons donc saturer la couche K de 2 électrons, et la couche L de 8 électrons, ce qui va nous donner 10 électrons au départ. Il va donc nous rester 1 électron, que nous allons pouvoir placer sur la couche M. Ce qui va nous donner la structure électronique $(K^2 L^8 M^1)$.



Voyons le cas du chlore ^{35}Cl , qui a un $Z=17$. Il possède 17 protons, donc 17 électrons. Nous allons donc placer sur la couche K, 2 électrons, sur la couche L, 8 électrons, et nous allons placer le reste sur la couche M, à savoir 7 électrons. Nous avons donc la structure électronique de $(K^2 L^8 M^7)$.



Le potassium ^{39}K possède 19 protons, donc 19 électrons. La répartition des 19 électrons va se faire de la manière suivante : 2 électrons sur la couche K, qui sera saturée, 8 électrons sur la couche L (saturée également), 8 électrons sur la couche M (qui sera donc saturée elle aussi), et le dernier électron va se placer sur la couche N. Nous allons donc écrire la structure électronique sous cette forme : $(\text{K}^2 \text{L}^8 \text{M}^8 \text{N}^1)$.



8. Schémas de Lewis

Le chimiste américain Gilbert Newton Lewis a publié en 1916 un article fondateur sur la liaison chimique (« The atoms and the molecules »). Ses travaux portent sur la couche électronique la plus externe de l'atome.

Selon J.N. Lewis, la couche électronique la plus externe de l'atome est essentielle pour comprendre ses propriétés chimiques, à savoir sa capacité à se lier à d'autres atomes pour fabriquer des molécules.

Il existe deux sortes d'électrons dans la structure électronique de l'atome :

- Les électrons célibataires ne peuvent pas s'apparier ; on les représente par un point ; si un élément a au plus quatre électrons dans sa couche de valence, alors ils sont tous célibataires.
- Les électrons appariés. Ils forment un « doublet », et on les représente par un trait. Lorsqu'il y a plus de quatre électrons de valence, tous les électrons se rajoutant aux quatre célibataires forment un doublet.

Prenons le cas du carbone. Nous avons vu que le carbone ^{12}C a 6 protons, donc 6 électrons de manière à compenser les protons (pour que l'atome soit neutre).

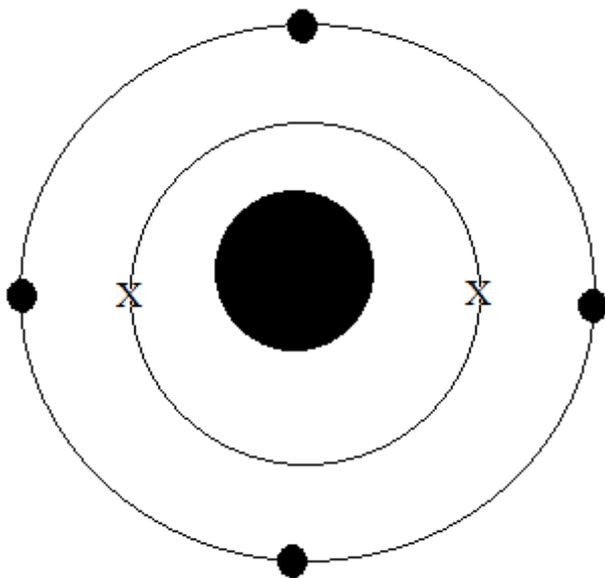


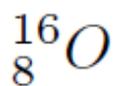
Schéma des couches de l'atome de carbone ^{12}C et représentation de Lewis

Nous ne parlerons pas de la couche K puisqu'elle est saturée de 2 électrons ; nous nous intéresserons seulement à la couche externe des 4 électrons qui restent, et qui gravitent sur la couche L.

Ces 4 électrons seront donc représentés par le carbone avec 4 points tout autour du carbone.



L'oxygène



possède 8 protons, donc 8 électrons ; nous ne parlerons pas de la couche interne, mais nous nous concentrerons sur les électrons de la couche la plus externe, c'est-à-dire la couche L.

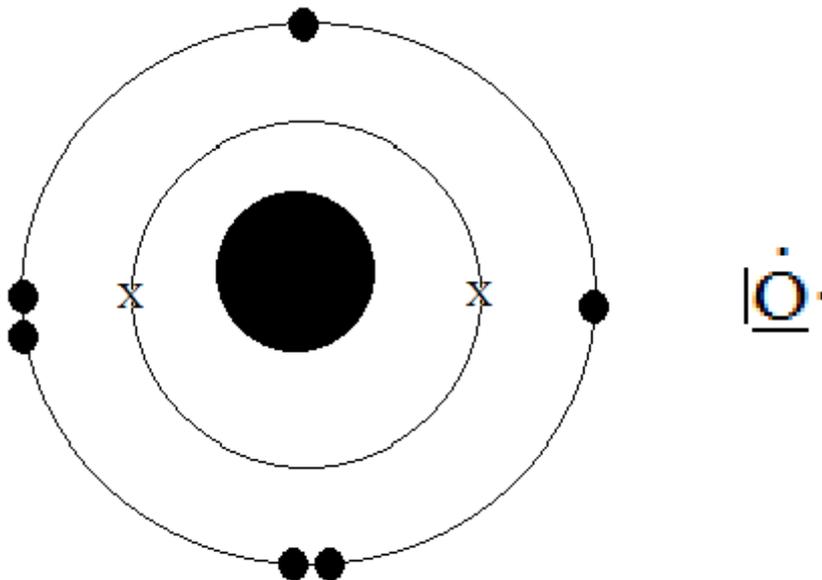


Schéma en couches de l'atome d'oxygène et représentation de Lewis

Nous pouvons voir que nous avons deux doublets qui se sont créés, donc deux traits sur la représentation de Lewis, et deux électrons célibataires.

8.1 Exercices

Donner la représentation en couches et la représentation de Lewis des atomes des 3 premières lignes du tableau périodique.

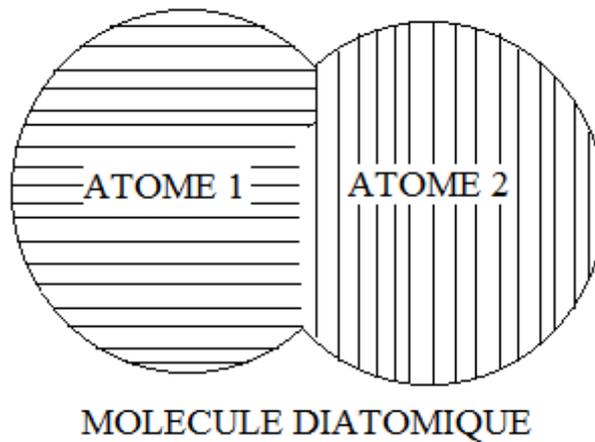
Remarque : le nombre de protons dans le noyau vaut 1 pour l'hydrogène, 2 pour l'hélium, 3 pour le lithium, etc.

1 Hydrogène H							2 Hélium He
3 Lithium Li	4 Béryllium Be	5 Bore B	6 Carbone C	7 Azote N	8 Oxygène O	9 Fluor F	10 Néon Ne
11 Sodium Na	12 Magnésium Mg	13 Aluminium Al	14 Silicium Si	15 Phosphore P	16 Soufre S	17 Chlore Cl	18 Argon Ar

<http://www.geologues-prospecteurs.fr/documents/tableau-periodique-elements/images/8.jpg>

9. Liaison covalente

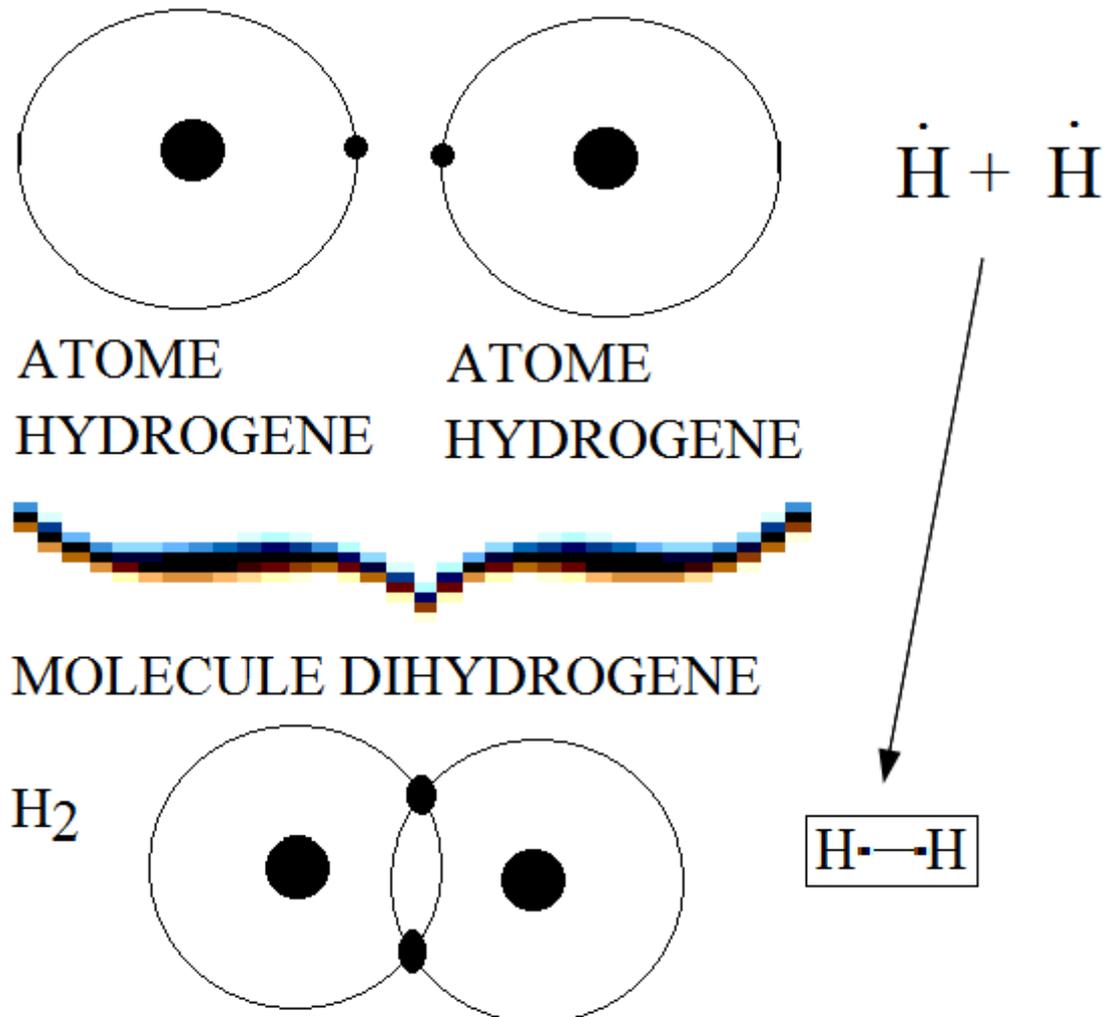
Comment réaliser des liaisons à partir de deux atomes, afin d'édifier une molécule diatomique ?



Ce sont toujours les électrons de la couche la plus externe qui interviennent dans les liaisons covalentes.

9.1 Exemple 1 : la molécule de dihydrogène H₂

Ce sont toujours les électrons de la couche la plus externe qui interviennent dans les liaisons covalentes. Comme son nom l'indique, la molécule de dihydrogène est constituée de deux atomes d'hydrogène.



C'est une molécule dite « diatomique », où les deux atomes sont liés par un liaison covalente.

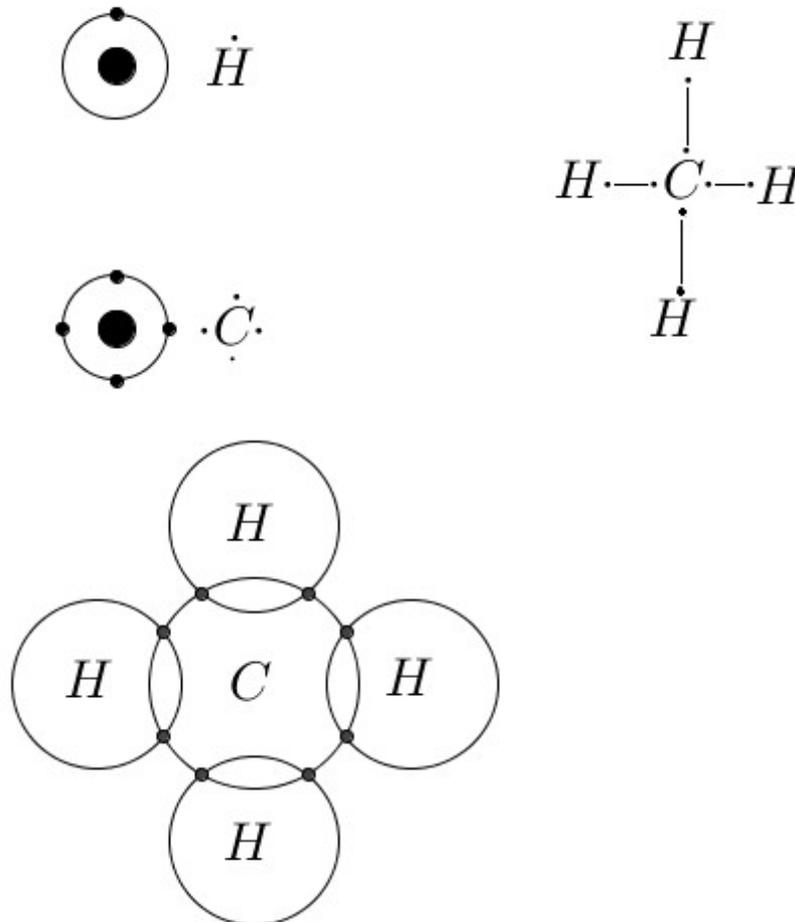
Le schéma de Lewis de chaque atome révèle un électron célibataire qui, dans la molécule de dihydrogène, est mis en commun entre les deux atomes, pour édifier un doublet. C'est ce que nous appelons une liaison « covalente ».

Remarquez que la couche K de chaque atome d'hydrogène est saturée de 2 électrons.

Dans ce type de liaison, il doit y avoir une différence d'électronégativité inférieure à 1,7 sur l'échelle de Pauling (ici, on a deux atomes identiques, donc la différence d'électronégativité est nulle).

9.2 Exemple 2 : la molécule de méthane CH₄

La lettre C indique que nous avons un atome de carbone, et le nombre 4 qui suit la lettre H, indique que nous avons 4 atomes d'hydrogène.



Nous avons vu la représentation de Lewis de l'atome de carbone :



Le carbone avec quatre points, c'est-à-dire avec ses quatre électrons célibataires qui se situent autour du noyau, sur la couche la plus externe.

Nous avons vu aussi la représentation de Lewis de l'atome d'hydrogène :



avec son électron célibataire qui tourne tout seul autour du noyau.

Schématiquement, nous pouvons dire que les quatre électrons célibataires de l'atome de carbone vont s'apparier avec l'électron célibataire de chaque atome d'hydrogène pour former quatre doublets

partagés (c'est-à-dire 4 liaisons covalentes). En effet, dans l'échelle de Pauling, $E(\text{H}) = 2,2$ et $E(\text{C}) = 2,55$, ce qui donne une différence d'électronégativité de $2,55 - 2,2 = 0,35 < 1,7$.

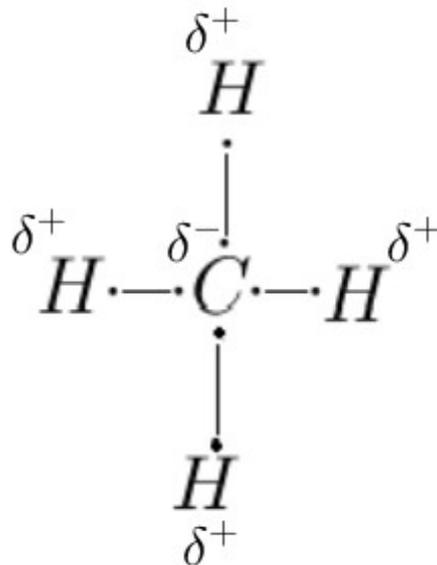
Remarquez que le carbone est saturé avec 8 électrons dans la couche L, et que chaque hydrogène est également saturé avec 2 électrons dans sa couche K.

Dans la représentation de Lewis, l'atome d'hydrogène possède 1 point, et l'atome de carbone possède 4 points. Nous pouvons donc construire une molécule avec quatre liaisons covalentes.

Attention : bien que les liaisons soient covalentes (c'est-à-dire que les électrons sont partagés), des atomes de nature différente ont des électronégativités différentes. Les électrons ne sont donc *pas également* partagés. Les électrons sont plus attirés par l'atome le plus électronégatif.

Dans une telle liaison :

- un atome est légèrement plus positif que l'autre et possède une charge partielle positive (δ^+);
- l'autre atome est légèrement plus négatif et possède une charge partielle négative (δ^-).



9.3 Exercices

Représenter les molécules suivantes et leurs liaisons covalentes par la représentation en couches et par la représentation de Lewis. Vérifier que les liaisons sont bien covalentes.

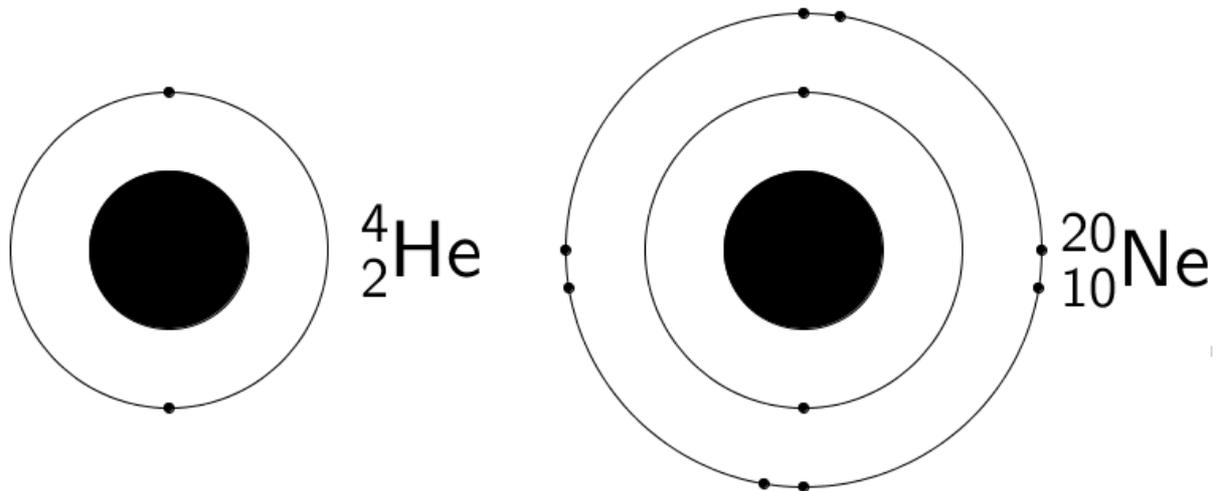
1. La molécule d'eau H_2O (Remarque : l'atome d'oxygène est lié à deux atomes d'hydrogène).
2. La molécule d'ammoniac NH_3 (Remarque : l'atome d'azote est lié à 3 atomes d'hydrogène).

10. Liaisons ioniques

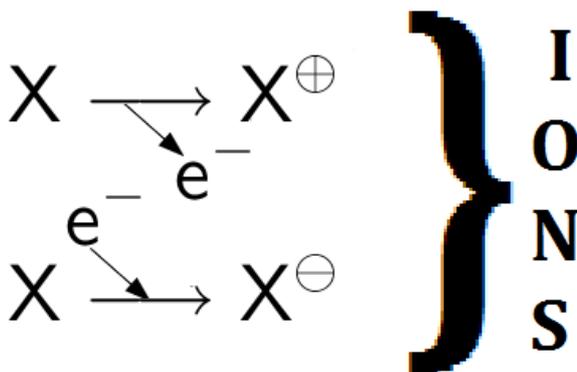
10.1 Les ions

Les ions sont des éléments capables de gagner ou de perdre un ou plusieurs électrons, de manière à avoir une structure plus stable, qui se rapproche des gaz inertes.

Voyons les deux premiers gaz inertes du tableau périodique : l'hélium et le néon.



gaz inertes



Leur couche la plus externe est saturée, ce qui leur confère une grande stabilité chimique.

Dans le cas de l'hélium, le nombre de protons $Z=2$. L'hélium a donc 2 électrons, qui saturent la couche K. La saturation de la dernière couche confère à l'hélium une grande stabilité chimique.

Le néon a 10 électrons. Les deux premiers saturent la couche K, et les 8 derniers saturent la couche L. De même que pour l'hélium, la saturation de la dernière couche confère au néon une grande stabilité chimique.

C'est ce que les ions vont tenter de réaliser. En effet, il est possible d'atteindre la configuration des gaz rares par le gain ou la perte d'électrons.

Les éléments X^+ qui perdent un ou plusieurs électrons deviennent des ions positifs nommés « cations ». Ce sont donc des ions chargés positivement : ils sont « électropositifs ».

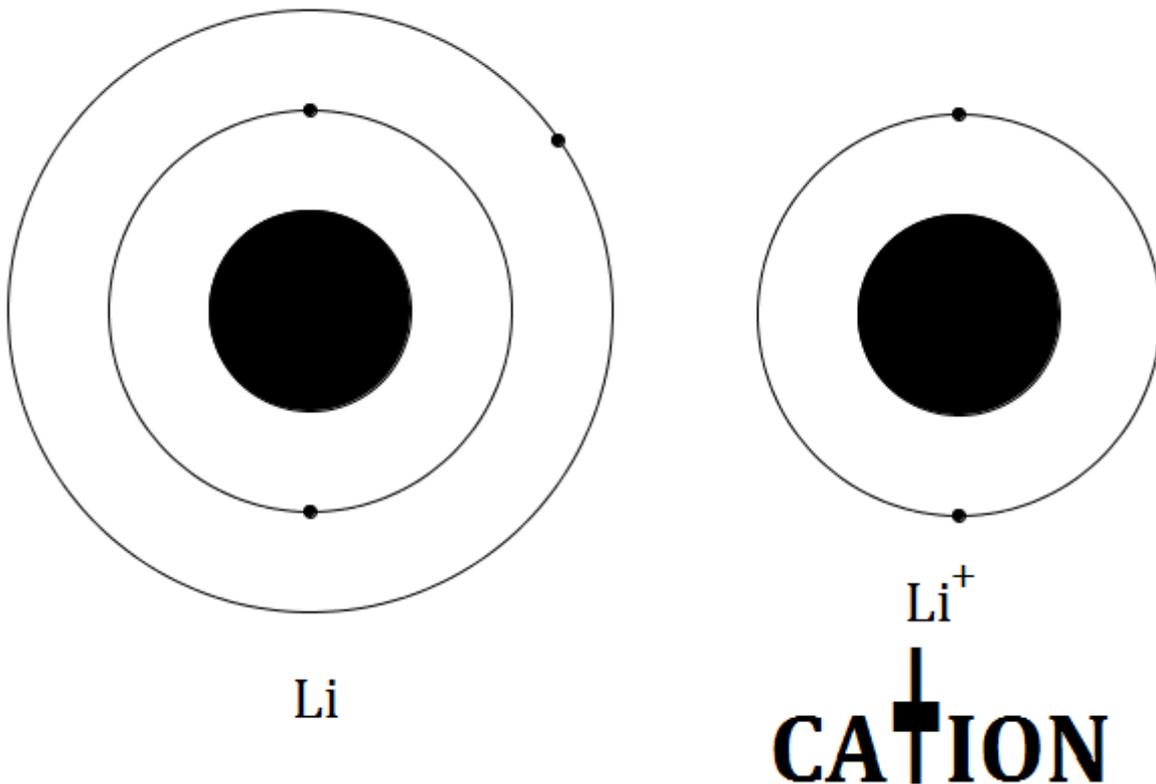


Inversement, les éléments X^- qui captent un ou plusieurs électrons deviennent des ions négatifs nommés « anions ». Ce sont des ions chargés négativement : ils sont « électronégatifs ».



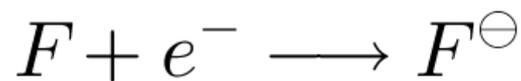
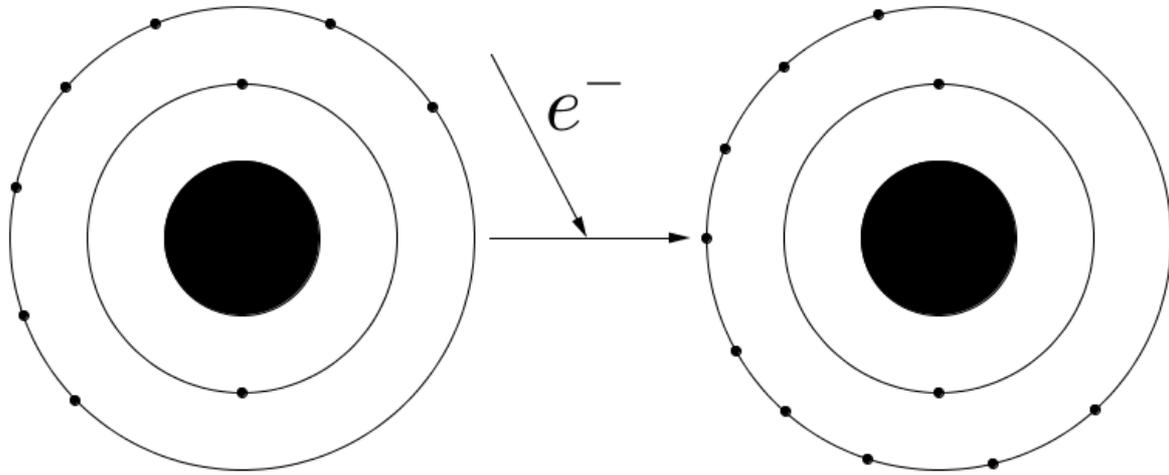
10.2 Exemple 1 : Perte d'un électron

Le lithium existe sous forme de cation (il est donc électropositif).



La perte d'un électron du lithium nous donne une structure très stable pour le cation Li^+ , car la couche la plus externe (K) est saturée de 2 électrons.

10.3 Exemple 2 : gain d'électron



ANION

Dans cet exemple, un atome de fluor capte un électron et devient un ion électronégatif, c'est-à-dire un anion.

Le fluor de départ est un élément constitué d'un noyau et de 9 électrons : deux électrons saturent la couche K, et sept électrons occupent la couche L (qui n'est donc pas saturée).

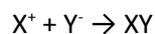
Pour réaliser l'anion fluor F^- , et avoir un ion qui a une structure stable, l'atome F capte un électron qui se place dans la couche L. Cette dernière aura donc au total 8 électrons, et sera saturée.

10.4 Exercices

Applique les raisonnements précédents aux éléments des trois premières lignes du tableau périodique. Dessine la réaction à l'aide de la représentation en couches, et précise si l'ion formé est un anion ou un cation.

10.5 Liaisons ioniques

Un ion X^+ et un ion Y^- forment une molécule XY .



Par exemple, le cation sodium Na^+ et l'anion chlore Cl^- forment la molécule de chlorure de sodium $NaCl$ (aussi appelé « sel de cuisine »).



Les deux ions sont stables chimiquement. Dans la représentation de Lewis, on peut voir en effet que la dernière couche est saturée de 8 électrons :



Cependant, le cation sodium est électropositif, et l'anion chlore est électronégatif.

Il s'ensuit que les deux ions sont liés par une force électrostatique. Ce genre de liaison est appelée « liaison ionique ».

10.6 Exercices

Représenter les molécules suivantes dans la représentation de Lewis, et préciser si les liaisons sont covalentes ou ioniques.

1. $Mg(OH)_2$
2. $MgBr_2$
3. KCl
4. NaH
5. CaF_2
6. Na_2S
7. $MgCl_2$
8. Al_2O_3
9. GeO_2
10. $CuCl_2$

11. Propriétés dissolvantes de l'eau

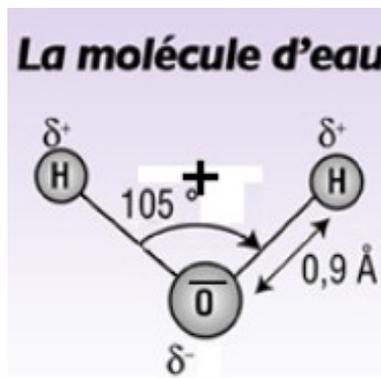
11.1 Comment l'eau dissout-elle les composés ioniques?

L'une des propriétés les plus importantes de la molécule d'eau est sa capacité à dissoudre un grand nombre de substances. En général, les liquides possédant des liaisons covalentes ne sont capables de dissoudre que d'autres composés covalents. L'eau, cependant, peut aussi dissoudre des substances ioniques.

Ce sont les propriétés caractéristiques de la molécule d'eau qui en font un si bon solvant. En effet, la molécule d'eau est angulaire et polaire (voir image ci-dessous). L'atome d'oxygène est électronégatif, tandis que les atomes d'hydrogène sont électropositifs. Au cours du processus de dissolution, des forces d'attraction s'exercent d'une part entre l'atome d'oxygène de l'eau (électronégatif) et l'ion positif du composé ionique, et d'autre part entre les atomes d'hydrogène de l'eau (électropositifs) et l'ion négatif. Ces forces d'attraction, si elles sont plus fortes que celles qui existent à l'intérieur du cristal, sont responsables de la solubilisation du sel dans l'eau. Cependant, si la cohésion du cristal est très grande (si les forces d'attraction entre les ions positifs et négatifs sont trop fortes), alors le sel se dissout lentement, ou peu, ou pas du tout.

Nous avons vu que les électrons de valence impliqués dans une liaison covalente entre deux atomes possédant des électronégativités différentes ne sont pas également partagés entre les atomes mais sont plus fortement attirés par l'atome le plus électronégatif (voir l'exemple de la molécule de méthane).

On représente la molécule d'eau comme suit :



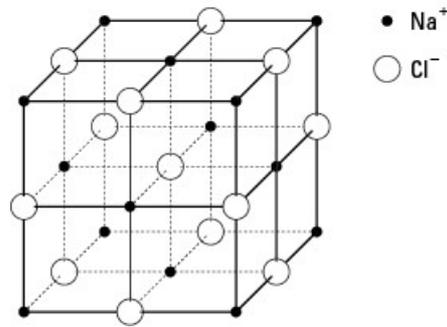
http://crdp.ac-amiens.fr/enviro/compression/schema_molecule.jpg (1 angström = 1 Å = 10⁻¹⁰ m)

On remarque que la géométrie de la molécule et la charge partielle des atomes mènent à un centre de gravité différent pour les charges positives et pour les charges négatives.

C'est la polarité de la molécule d'eau qui lui permet de dissoudre de nombreux composés ioniques.

11.2 Comment s'effectue la dissolution d'un cristal de NaCl dans l'eau?

Dans ce cristal, les ions sont disposés de façon régulière dans l'espace.



<http://www.cliffsnotes.com/assets/276306.png>

Les molécules d'eau entourent immédiatement les ions situés à la surface du cristal. Les atomes d'hydrogène légèrement positifs de la molécule attirent les anions Cl^- et les atomes d'oxygène légèrement négatifs attirent les cations sodium Na^+ . Les molécules d'eau retirent donc un à un les ions à la surface du cristal.

Attention! Tous les composés ioniques ne sont pas solubles dans l'eau. La solubilité d'un composé ionique dans l'eau dépend de la force de la liaison électrostatique entre les ions de charges opposées.

L'eau rompt plus difficilement des liaisons ioniques fortes ($\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$) que des liaisons ioniques faibles (Na^+Cl^-) parce que la force d'attraction est plus grande entre des ions de charge (+2) et (-2) qu'entre des ions de charge (+1) et (-1). Pour cette raison, Na Cl est très soluble, tandis que Mg O l'est beaucoup moins.

L'équation de Coulomb permet de rationaliser ce principe :

$$F = \frac{k \cdot Q_1 \cdot Q_2}{r_{1,2}^2}$$

où

- « k » est une constante de proportionnalité.
- « Q_1 » est la charge 1.
- « Q_2 » est la charge 2.
- « r indice 1, 2 » est la distance qui sépare les charges 1 et 2.

Cette équation montre que plus les charges sont élevées, plus la force d'attraction entre les ions est élevée, et plus le composé ionique est difficile à dissoudre. Plus la distance entre les ions est grande (plus le rayon ionique est grand), plus la force d'attraction est faible.

11.3 Exercices

1. Montrez comment se déroule la dissolution du composé Li Br dans l'eau.
2. Quelle substance est la plus soluble, Li Br ou Mg Br₂ ? (Examinez les rapports de charges et les distances interatomiques : la distance entre Li et Br est de 2,1704 Å et la distance entre Mg et Br est de 2,625 Å).
3. Quelle substance est la moins soluble, LiF ou CsBr ? (La distance entre Cs et Br est de 0,37198 nm, et la distance entre Li et F est de 1,5639 Å).

[Les données sur Li Br viennent du nist, celles sur Mg Br₂ viennent de Perucaud, M.-C. & Le Bihan, M.-T. (1968). Acta Cryst. B24, 1502-1505].

[Les données sur Cs Br viennent de Wikipedia, celles sur Li F viennent du nist].