

Atomistique

➤ L'atome :

${}^A_ZX^q$ avec X l'élément, A le nombre de masse, Z le nombre de protons (ou n° atomique) et q le nombre de charges.

L'atome est constitué d'un noyau (nucléons=protons+neutrons) entouré par un nuage d'électrons.

➤ Modèle de Bohr (mécanique quantique)

Niveau d'énergie et transitions électroniques :

Niveau d'énergie d'un électron : $E_n \text{ (en eV)} = \frac{-13,6 (Z - \sigma)^2}{n^2}$
avec σ la constante d'écran

D'où l'énergie nécessaire à un électron pour sauter de la couche n_1 à n_2

est : $E_{n_2 \rightarrow n_1} \text{ (en eV)} = 13,6. (Z - \sigma)^2 \cdot \left| \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right|$

L'énergie d'ionisation est l'énergie qu'il faut fournir pour extraire un électron à l'atome = $E_{n \rightarrow \infty}$ et donc équivaut à l'énergie de liaison.

Attention : - L'énergie de liaison est toujours positive (comme toute énergie), contrairement au niveau d'énergie qui est toujours négatif et on a :

$$E_{\text{liaison}} = | \text{Niveau d'énergie} |$$

- Pour qu'il y ait transition, il faut que l'énergie du photon absorbé soit exactement égale à la différence de deux niveau d'énergie, sinon elle n'a pas lieu.

Emission lors des transitions électroniques :

Lors de cette transition un **photon** est émis ayant pour énergie

$$E \text{ (en J)} = h \cdot \nu \text{ (en s}^{-1}\text{)}$$

et on en déduit la longueur d'onde $\lambda \text{ (en nm)} = \frac{1240}{E \text{ (en eV)}}$

Attention : cette formule n'est utilisable que pour des photons et en aucun cas pour des particules de matière !

L'hydrogène et les hydrogénoïdes :

On appelle hydrogénoïde un élément ayant 1 seul électron et donc σ (constante d'écran) = 0.

Pour calculer leur niveau d'énergie ou l'énergie libérée lors d'une transition il suffit donc d'enlever σ dans les formules.

Remarques : - la première couche n_1 (ou $n=1$, cf nb quantiques) est appelée K ; n_2 : L ; n_3 : M ; ...

- à l'état fondamental (ou non excité) les électrons se placent sur les couches les plus proches du noyau; pour un hydrogénoïde ce sera la couche K et on dira que son unique électron est dans son premier niveau excité s'il est sur la couche L, deuxième sur la couche M...

➤ Modèle de Schrödinger (mécanique ondulatoire)

Formule de De Broglie :

La dualité onde/corpuscule implique qu'à toute particule corpusculaire de masse m et de vitesse v peut être associé une onde de matière de longueur d'onde :

$$\lambda \text{ (en m)} = \frac{h}{m \text{ (en kg)} \cdot v \text{ (en m/s)}}$$

Remarque : v peut être donné par l'intermédiaire de la ddp d'accélération de la particule, il faut donc maîtriser la physique :

$$\begin{aligned} ddp \text{ (en V)} &= E \text{ (en eV)} \text{ et} \\ E \text{ (en J)} &= mv^2 / 2 \end{aligned}$$

Equation de Schrödinger :

Dans l'atome le ou les électrons sont définis par des fonctions d'onde ψ et leur énergie E est donnée par la résolution de l'équation de Schrödinger

$$H\psi = E\psi$$

Ψ est une fonction de 4 paramètres : les **nombre**s quantiques.

➤ Nombres quantiques et orbitales

1. **n = nombre quantique principal :** il correspond au numéro de la couche et donc à son niveau d'énergie.

2. **l = nombre quantique secondaire :** il correspond à la sous-couche et à sa forme, c'est-à-dire au type d'orbitale.

$$0 \leq l \leq n-1$$

Orbitale s ⇔ l=0	Orbitale p ⇔ l=1	Orbitale d ⇔ l=2	Orbitale f ⇔ l=3
---------------------	---------------------	---------------------	---------------------

Remarque : n=1 : que l'orbitale s est présente ; n=2 : s+p ; n=3 : s+p+d ; n=4 : s+p+d+f

3. **m = nombre quantique magnétique :** il correspond à la case quantique, c'est-à-dire à l'orientation de l'orbitale. Pour une couche et une sous couche (= type d'orbital) données, il y a autant d'orbitale de ce type dans cette couche que de m différents possibles.

$$-l \leq m \leq +l$$

4. **s = nombre quantique de spin :** il correspond au sens de rotation de l'électron sur lui-même.

$$s = \pm \frac{1}{2}$$

Remarque : deux électrons ayant les mêmes nombres quantiques principal et secondaire ont exactement le même niveau d'énergie (petite différence selon le type d'orbitale au sein d'une même couche, cf raies L_α et L_β et biophysique).

➤ Règles de remplissage des cases quantiques

Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur 4 nombres quantiques identiques ; autrement dit pour un atome considéré et 4 nombres quantiques définis, il ne correspond qu'un seul électron.

Règle de Hund :

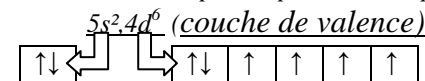
Une case quantique ne contiendra 2 électrons de spin opposé (=doublet non liant) que si les autres cases, ayant les mêmes nombres quantiques principal et secondaire, contiennent déjà au moins un électron.

Un atome est dit **paramagnétique** s'il possède un ou plusieurs électron(s) célibataire(s), sinon il est dit **diamagnétique**.

Règle du « n+l » minimal (ou de Klechkowski) ordre de remplissage des orbitales :

Moyen mnémotechnique : **s, s / ps, ps / dps, dps / fdps, fdps**

Ex du Ruthenium ($_{44}\text{Ru}$) : $1s^2, 2s^2 / 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2 / 3d^{10}, 4p^6$ (Coeur)



Il existe 3 exceptions : $(n+1)s^2nd^{10}$ devient $nd^{10}(n+1)s^2$
 $(n+1)s^2nd^4$ devient $(n+1)s^1nd^5$
 $(n+1)s^2nd^9$ devient $(n+1)s^1nd^{10}$

Autre exception : attention pour les cations ! Les électrons les plus externes (n le plus élevé) quittent l'atome en premier ; comme par exemple dans l'ion ferrique : $\text{Fe}^{3+}(\dots 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5)$.

Remarque : la somme des indices est toujours égale au nombre total d'électrons.

➤ Le tableau périodique des éléments

La dernière colonne du tableau correspond aux **gaz rares** qui possèdent 8 électrons de valence sur leur couche externe (sauf l'hélium qui en possède 2).

Le fluor est l'élément le plus électronégatif (nucléophile) et l'**électronégativité** décroît diagonalement vers le bas et la gauche.

Le **rayon atomique** décroît dans une même période jusqu'à gaz rares puis augmente brusquement pour la période suivante car la constante d'écran σ augmente (car nouvelle couche d'électron).

Le remplissage des orbitales 3d, 4d et 5d correspond aux **métaux de transition**, celui des orbitales 4f aux **lanthanides** (les 14 après le lanthane) et celui des orbitales 5f aux **actinides** (les 14 après l'actinium).

^1_1H $1s^1$	S	${}_Z\text{X}$ Couche de valence										P				^2_2He $1s^2$		
^3_3Li $2s^1$	^4_4Be $2s^2$											^5_5B $2s^2\ 2p^1$	^6_6C $2s^2\ 2p^2$	^7_7N $2s^2\ 2p^3$	^8_8O $2s^2\ 2p^4$	^9_9F $2s^2\ 2p^5$	$^{10}_{10}\text{Ne}$ $2s^2\ 2p^6$	
$^{11}_{11}\text{Na}$ $3s^1$	$^{12}_{12}\text{Mg}$ $3s^2$	D										$^{13}_{13}\text{Al}$ $3s^2\ 3p^1$	$^{14}_{14}\text{Si}$ $3s^2\ 3p^2$	$^{15}_{15}\text{P}$ $3s^2\ 3p^3$	$^{16}_{16}\text{S}$ $3s^2\ 3p^4$	$^{17}_{17}\text{Cl}$ $3s^2\ 3p^5$	$^{18}_{18}\text{Ar}$ $3s^2\ 3p^6$	
$^{19}_{19}\text{K}$ $4s^1$	$^{20}_{20}\text{Ca}$ $4s^2$	$4s^2\ 3d^1$	$4s^2\ 3d^2$	$4s^2\ 3d^3$	$4s^1\ 3d^5$	$4s^2\ 3d^5$	$4s^2\ 3d^6$	$4s^2\ 3d^7$	$4s^2\ 3d^8$	$4s^1\ 3d^{10}$	$4s^2$	$4s^2\ 4p^1$	$4s^2\ 4p^2$	$4s^2\ 4p^3$	$4s^2\ 4p^4$	$^{35}_{35}\text{Br}$ $4s^2\ 4p^5$	$^{36}_{36}\text{Kr}$ $4s^2\ 4p^6$	
$5s^1$	$5s^2$	$5s^2\ 4d^1$	$5s^2\ 4d^2$	$5s^2\ 4d^3$	$5s^1\ 4d^5$	$5s^2\ 4d^5$	$5s^2\ 4d^6$	$5s^2\ 4d^7$	$5s^2\ 4d^8$	$5s^1\ 4d^{10}$	$5s^2$	$5s^2\ 5p^1$	$5s^2\ 5p^2$	$5s^2\ 5p^3$	$5s^2\ 5p^4$	$^{53}_{53}\text{I}$ $5s^2\ 5p^5$	$^{54}_{54}\text{Xe}$ $5s^2\ 5p^6$	
$m=0$ $s=\pm 1/2$		$m=-2$ $s=+1/2$	$m=-1$ $s=+1/2$	$m=0$ $s=+1/2$	$m=+1$ $s=+1/2$	$m=+2$ $s=+1/2$	$m=-2$ $s=-1/2$	$m=-1$ $s=-1/2$	$m=0$ $s=-1/2$	$m=+1$ $s=-1/2$	$m=+2$ $s=-1/2$	$m=-1$ $s=+1/2$	$m=0$ $s=+1/2$	$m=+1$ $s=+1/2$	$m=-1$ $s=-1/2$	$m=0$ $s=-1/2$	$m=+1$ $s=-1/2$	⇒ Pour l'électron rajouté.

➤ Notion de valence

La **couche de valence** est la couche contenant le nombre « n » le plus élevé et les couches en cours de remplissage.

Les **électrons de valence** sont ceux qui appartiennent à cette couche ; ils participent aux liaisons chimiques (non appariés) et doublets non liants (appariés) ; ce sont ceux visibles dans la représentation de Lewis.

La **valence** d'un élément est le nombre de liaisons chimiques maximal que peut faire cet élément, c'est-à-dire le nombre d'électron célibataires à partager.

On peut assister à une entorse des règles de remplissage donnant accès à plus d'électrons célibataires, c'est-à-dire augmentant la valence de l'élément. On parle ainsi de **valence secondaire, tertiaire** ...

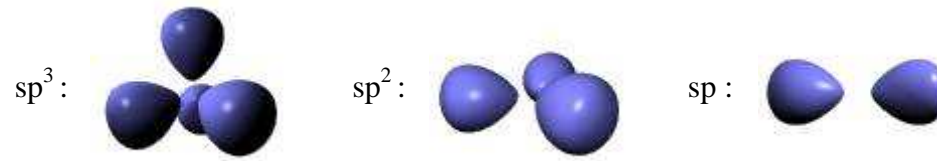
Exemple du carbone : bivalent en valence primaire, il devient tétravalent en valence secondaire par passage d'un électron du doublet de l'orbitale 2s à une des trois orbitales 2p ex : CH_4 .

➤ Hybridation des orbitales

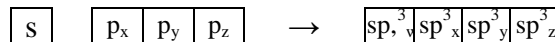
Principe : l'hybridation des orbitales atomiques est le mélange des orbitales atomiques d'un atome appartenant à la même couche électronique de manière à former de nouvelles orbitales identiques.

Les **orbitales hybrides** peuvent constituer soit une liaison σ , soit un doublet non liant.

Les **orbitales pures** (non hybrides) peuvent soit constituer une liaison π , soit être vides.



1. Hybridation sp^3 :

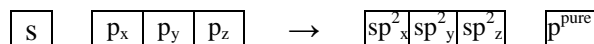


Ex du C de CH_4 : hybridation de l'orbitale atomique $2s$ et des trois $2p$ (p^x , p^y et p^z) pour créer 4 orbitales atomiques hybrides sp^3 identiques.

Les 4 orbitales hybrides sp^3 identiques forment entre elles un angle de **$109^\circ 28'$** , chacune ayant une direction définie dans l'espace.

Ex de sp^3 : (C de) CH_4 , (N de) NH_3 , (O de) H_2O , (Al de) AlH_4^- , (Cl de) Cl_2 , ...

2. Hybridation sp^2 :

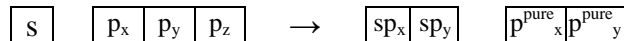


Ex du C de C_2H_4 : hybridation de l'orbitale atomique $2s$ et de deux $2p$ pour créer 3 orbitales atomiques hybrides sp^2 identiques et une orbitale atomique non hybride p pure participant à la liaison π dans cet exemple.

Les 3 orbitales hybrides sp^2 identiques forment entre elles un angle de **120°** , chacune ayant une direction définie dans l'espace.

Ex de sp^2 : (C de) C_2H_4 , (B de) BH_3 , (Si de) SiH_3^+ , C de la fonction acide, O_2 , ...

3. Hybridation sp :



Ex du C ou du N de HCN : hybridation de l'orbitale atomique $2s$ et de une $2p$ pour créer 2 orbitales atomiques hybrides sp identiques et deux orbitales atomiques non hybrides p pure participant aux deux liaisons π .

Les 2 orbitales hybrides sp identiques forment entre elles un angle du **180°** , ayant une même direction dans l'espace mais de sens opposé.

Ex de sp : (C de) HCN , (C de) CO_2 , (N de) N_2 , ...

➤ Liaison interatomique covalente : modèle de Lewis

1. Liaison simple :

= recouvrement axial de 2 orbitales atomiques.

Liaison homopolaire : chaque orbitale contient un électron célibataire.

Liaison σ de coordinence : une orbitale contient un doublet non liant, l'autre est vide.

2. Liaison double :

La première liaison qui se forme est toujours de type **σ = recouvrement axial** d'orbitales hybrides sp^2 ou sp .

L'autre liaison qui renforce la liaison σ est de type **π = recouvrement équatorial** (ou latéral) d'orbitales p pures.

3. Liaison triple :

Cette liaison est faite d'une liaison σ et de deux liaisons π .

➤ Le modèle VSEPR (Valence Shell Electron-Pairs Repulsion)

Principe : les paires d'électrons se repoussent pour se gêner le moins possible autour d'un atome central.

On écrit la structure de Lewis d'une molécule et on nomme A l'atome central.

On compte le nombre n de liaisons simples ou multiples notées X_n .

On compte le nombre n' de doublets non liants notés En' .

Ex : (C de) $CH_4:AX_4$, (C de) $CO_2:AX_2$, (O de) $H_2O:AX_2E_2$, (P de) $PCl_3:AX_3E$, (S de) $SO_2:AX_2E$.

Remarque : la VSEPR sert à connaître, pour une molécule, sa géométrie théorique (avec les doublets non liants) ou expérimentale, c'est-à-dire visible au microscope adéquate (sans les doublets).

N'oubliez pas de visiter régulièrement le site du tutorat niçois où des téléchargements seront disponibles.

Hybridation

nombre de liaisons et de doublets libres

sp^3	\longleftrightarrow	4 (4 directions)
sp^2	\longleftrightarrow	3 (3 directions)
sp	\longleftrightarrow	2 (1 direction mais 2 sens)

Dans une molécule, seuls les atomes de la première colonne ne sont pas hybridés.

Attention : ne pas confondre valence et hybridation ; il y a forcément hybridation lorsqu'on est en valence secondaire (il n'y a pas de lien direct, c'est uniquement parce que ça fait intervenir plusieurs types d'orbitale, qui s'hybrident) ; la réciproque n'est pas toujours vraie.

Remarque : il existe d'autres types d'hybridation faisant intervenir de nouvelles orbitales, ex : sp^3d et sp^3d^2 (cela permet de mieux comprendre la VSEPR).