

Chapitre 1- Atomistique et liaisons chimiques

I. Notions essentielles de Cours

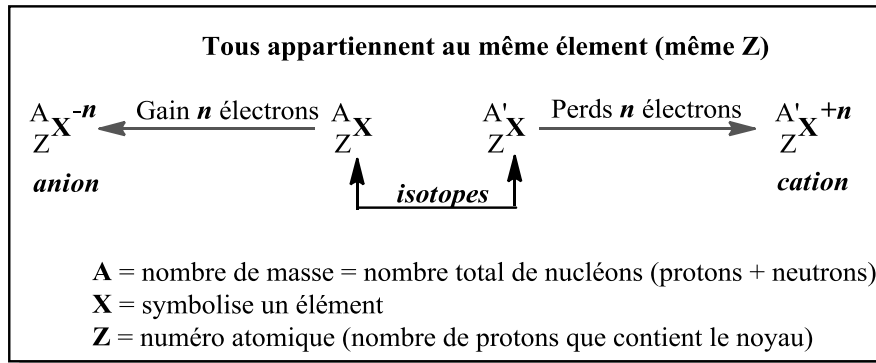
1. Les atomes

a. Caractérisation des atomes

La matière est constituée d'**atomes**, lesquels ont une structure centrale appelée noyau, chargé positivement (+), entouré par le nuage électronique, chargé négativement (-).

Les constituants de l'atome	masse(kg)	charge (C)	localisation	caractéristique
Électron	$0,911 \times 10^{-30}$ (négligeable)	$-1,60 \cdot 10^{-19}$	Nuage électronique ($\phi = 10^{-10}$ m)	Volume de l'atome = volume du nuage électronique
Proton	$1,673 \times 10^{-27}$ (~1 u.m.a)	$+1,60 \cdot 10^{-19}$	Noyau ($\phi = 10^{-15}$ m)	Masse de l'atome = masse du noyau
Neutron	$1,675 \times 10^{-27}$ (~1 u.m.a)	0		

Une espèce atomique ou un ion, soit cation (chargé positivement) ou anion (chargé négativement), sont symbolisés par :



Deux isotopes ne diffèrent que par le nombre de neutrons, ils auront donc un nombre de masse différent.

b. Quelques définitions

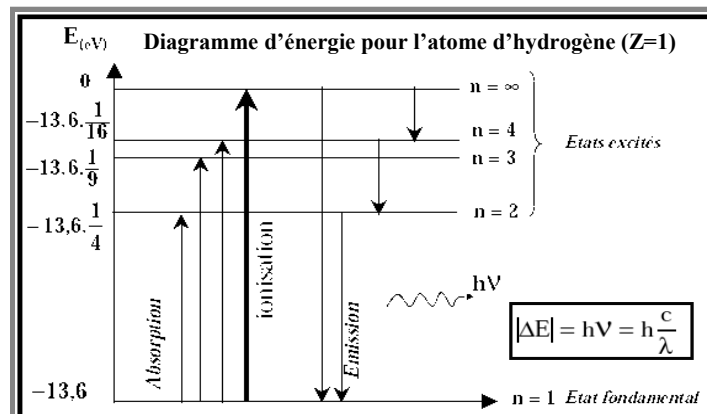
- **Mole** : unité de substance. On postule que 1 mole de $^{12}_6\text{C}$ pèse exactement $12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- **Nombre d'Avogadro** : nombre d'espèces dans une mole ($N = 6,025 \times 10^{23}$);
- **Corps simples** : atomes ou molécules constituées d'un seul élément ; Ex : $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{Fe}$;
- **Masse atomique et Masse moléculaire** : masse d'un atome et masse d'une molécule (exprimées en u.m.a ou u). Ex : $M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 1 + 1 \times 16 = 18\text{u}$;
- **Masse atomique moyenne d'un élément** : masse de cet élément en u.m.a. en tenant compte de ses isotopes (voir QCM 7 et 8 pour un exemple) ;
- **Masse molaire** : masse d'une mole de particules (exprimées en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et numériquement égale à la masse atomique/moléculaire).

c. Diagramme d'énergie

Selon le **Modèle de Bohr** l'électron ne peut se situer que sur certaines orbites bien précises ou permises, de telle sorte que son énergie reste constante. Lorsque l'électron absorbe ou émet de l'énergie, il change d'orbite ou de niveau d'énergie (n). Ce modèle est encore utilisé pour trouver l'énergie de l'électron (E) des atomes monoélectroniques : **hydrogène** et **hydrogénoïdes** (espèces contenant un seul électron, ex : ${}_2\text{He}^+, {}_3\text{Li}^{2+}$) par l'équation ci-dessous :

$$E(\text{eV}) = -13,6 \left(\frac{Z^2}{n^2} \right)$$

Où Z représente le numéro atomique et n (entier non nul) la couche où l'électron se trouve.



Avec : ν : fréquence de la radiation;
 λ : longueur d'onde;
 c : vitesse de la lumière ($c = 3.108 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$);
 h : constante de Planck ($h = 6,626.10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)

d. Les orbitales atomiques (OA) et les nombres quantiques

Une **orbitale** est la représentation du volume à l'intérieur duquel il y a 95% de chance de trouver l'électron. Elle est définie par trois **nombres quantiques** n , l et m .

- **Le nombre quantique principal (n)**

Il définit l'énergie des électrons qui occupent une couche (ou niveau). L'énergie augmente avec n . $n = 1, 2, 3 \dots \infty$. Chaque valeur de n définit une couche électronique d'autant plus volumineuse que n est grand. Il y a un maximum de $2n^2$ électrons par couche.



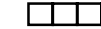
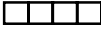
- **Le nombre quantique secondaire (l)**

Il caractérise la "forme" de l'orbitale; il définit une sous-couche électronique ou un sous-niveau d'énergie. Chaque couche contient n sous-couche. $0 \leq l \leq n-1$

- **Le nombre quantique magnétique (m)**

Il définit l'orientation de l'OA dans la sous-couche; le nombre de valeurs de m ($2l+1$ valeurs) détermine le nombre d'OA dans une sous-couche. $-l \leq m \leq +l$

Couche	n	Sous-couche
K	1	s
L	2	s, p
M	3	s, p, d
...	...	

Sous-couche	l	m	Représentation par des cases quantiques
s	0	0	
p	1	-1, 0, 1	
d	2	-2, -1, 0, 1, 2	
f	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	

Pour la caractérisation complète de l'électron il faut un quatrième nombre quantique :

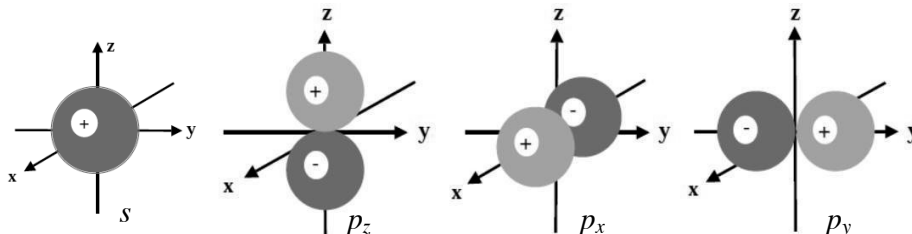
- **Le nombre quantique magnétique de spin (s)**

Il est dû au mouvement de rotation de l'électron autour de lui-même. Deux orientations sont possibles, donc deux valeurs : $s = +1/2$ (\uparrow) et $s = -1/2$ (\downarrow).

Pour l'**hydrogène** et les **hydrogénoïdes** l'énergie (E) ne dépend que de n , il y a **dégénérescence** de E pour les sous-couches s , p , d et f d'une même couche électronique.

Par contre, dans le cas des **atomes polyélectroniques**, l'énergie dépend de n et de l , les sous-couches d'une même couche électronique ont donc des énergies différentes.

On peut voir ci-après la représentation graphique des orbitales s (symétrie sphérique) et p (symétrie de révolution). La représentation des autres OA a été omise en raison de leur complexité.



e. Configuration électronique des atomes

Il existe trois règles pour la répartition des électrons dans les orbitales :

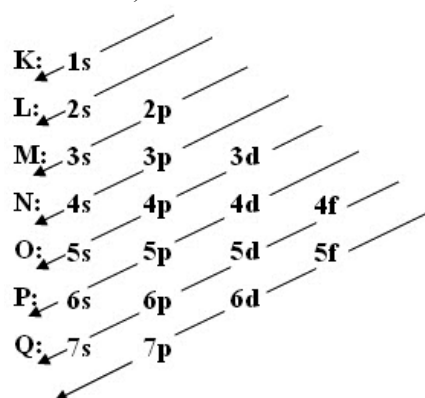
- **Principe d'exclusion de Pauli**

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. Autrement dit : une orbitale atomique ne peut "contenir" au maximum que 2 électrons qui dans ce cas auront des spins opposés : ils sont antiparallèles ou appariés $\uparrow\downarrow$.

$$\text{niveau } n \longrightarrow n^2 \text{ O.A. } \longrightarrow 2.n^2 \text{ électrons maximum}$$

- **Principe de stabilité ou règle de remplissage de Klechkowski**

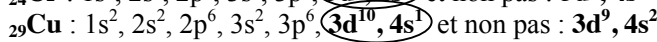
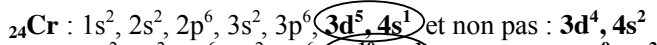
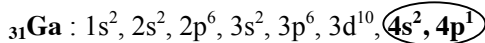
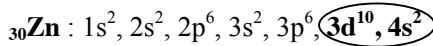
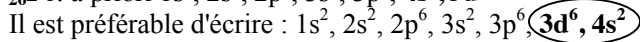
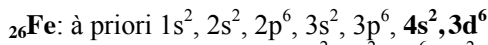
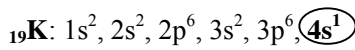
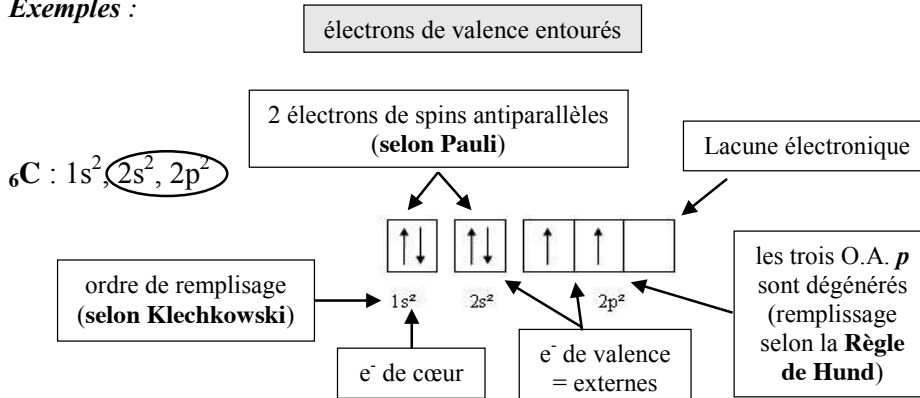
Les OA sont occupées par ordre d'énergie croissante ($n + l$ croissant ; si $n + l$ identiques, on regarde n croissant)



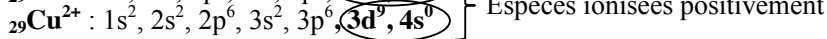
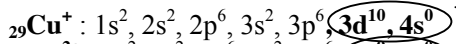
Ordre de remplissage : 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d ...

- **Règle de Hund ou de multiplicité maximale**

Lorsque les orbitales atomiques ont la même énergie (elles sont dites dans ce cas dégénérées), les électrons s'y répartissent d'abord avec un nombre maximum d'électrons non appariés ou célibataires (spins parallèles).

Exemples :

Exceptions



Espèces ionisées positivement

f. Classification et propriétés périodique des éléments

Les éléments sont classés par **Z croissant** et classés par période (ligne) et par famille (colonne).

Par **période** : les éléments ont le même nombre quantique n

Par **famille** : les éléments ont le même nombre d' e^- de valence dans des sous-couches de même nature.

On peut encore classer ces éléments par **bloc** : le **s** qui correspond aux deux premières familles (les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux) ; le **p** correspondant aux familles de 13 à 18 (la 17 est la famille des halogènes et la 18 celle des gaz rares) ; le **d** constitué par les métaux de transition (familles de 3 à 12) ; et le **f** formé par la série des lanthanides et celle des actinides.

Remarques:

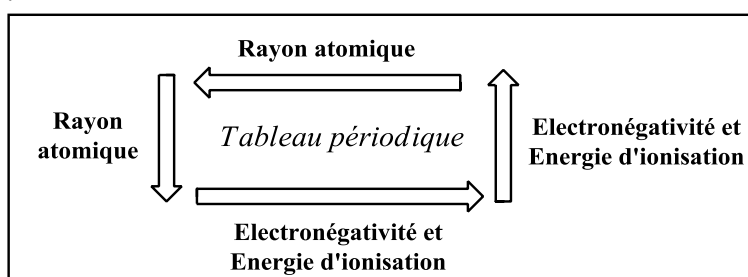
- ${}^1\text{H}$ (configuration : $1s^1$) est placé dans la première colonne mais possède des propriétés différentes des métaux alcalins (Il peut donner un ion positif (H^+), mais aussi l'ion hydruure (H^-)) ;
- ${}^2\text{He}$ (configuration : $1s^2$) est classé dans la colonne 18, en raison de la similitude de ses propriétés avec celles des autres gaz inertes.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS																					
FAMILLES OU COLONNES																					
ns^1	ns^2	$(n-1)d^1$	$(n-1)d^2$	$(n-1)d^3$	$(n-1)d^4$	$(n-1)d^5$	$(n-1)d^6$	$(n-1)d^7$	$(n-1)d^8$	$(n-1)d^{10}$	$(n-1)d^{10}$	ns^2	ns^1	ns^2	ns^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
Hydrogène 1 H	Lithium 3 Li	Béryllium 4 Be	Sodium 11 Na	Magnésium 12 Mg	Aluminium 13 Al	Silicium 14 Si	Carbone 6 C	Azote 7 N	Oxygène 8 O	Fluor 9 F	Neon 10 Ne	Argon 18 Ar	Krypton 36 Kr	Xénon 54 Xe	Radon 86 Rn	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo				
P	E	R	I	O	D	E	S	O	U	L	I	G	N	E	S						
Scandium 21 Sc	Titane 22 Ti	Vanadium 23 V	Chrome 24 Cr	Manganèse 25 Mn	Fer 26 Fe	Cobalt 27 Co	Nickel 28 Ni	Cuivre 29 Cu	Zinc 30 Zn	Gallium 31 Ga	Germanium 32 Ge	Arsenic 33 As	Sélénium 34 Se	Brome 35 Br	Iode 53 I	Polonium 84 Po	Astato 85 At	Ununpentium 115 Uup	Ununhexium 116 Uuh	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo
Strontium 38 Sr	Zirconium 40 Zr	Niobium 41 Nb	Molybdène 42 Mo	Technétium 43 Tc	Ruthénium 44 Ru	Rhodium 45 Rh	Palladium 46 Pd	Argent 47 Ag	Cadmium 48 Cd	Indium 49 In	Étain 50 Sn	Antimoine 51 Sb	Tellure 52 Te	Bismuth 83 Bi	Plomb 82 Pb	Thallium 81 Tl	Ununquadium 114 Uuq	Ununquadium 114 Uuq	Ununquadium 114 Uuq	Ununquadium 114 Uuq	Ununquadium 114 Uuq
Césium 55 Cs	Baryum 56 Ba	Hafnium 72 Hf	Tantale 73 Ta	Tungstène 74 W	Rhénium 75 Re	Osmium 76 Os	Platine 78 Pt	Or 79 Au	Mercur 80 Hg	Thallium 81 Tl	Plomb 82 Pb	Bismuth 83 Bi	Polonium 84 Po	Astato 85 At	Radon 86 Rn	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo
Francium 87 Fr	Radium 88 Ra	Rutherfordium 104 Rf	Dubnium 105 Db	Seaborgium 106 Sg	Bohrium 107 Bh	Hassium 108 Hs	Darmstadtium 110 Ds	Roentgenium 111 Rg	Copernicium 112 Cn	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo
Lanthane 57 La	Cérium 58 Ce	Prasodyme 59 Pr	Neodyme 60 Nd	Prométhium 61 Pm	Samarium 62 Sm	Europium 63 Eu	Gadolinium 64 Gd	Terbium 65 Tb	Dysprosium 66 Dy	Holmium 67 Ho	Erbium 68 Er	Thulium 69 Tm	Ytterbium 70 Yb	Lutécium 71 Lu	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo	Ununseptium 117 Uus
Actinium 89 Ac	Thorium 90 Th	Protactinium 91 Pa	Uranium 92 U	Neptunium 93 Np	Plutonium 94 Pu	Américium 95 Am	Curium 96 Cm	Berkélium 97 Bk	Californium 98 Cf	Einsteinium 99 Es	Fermium 100 Fm	Mendelevium 101 Md	Nobélium 102 No	Lawrencium 103 Lr	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo	Ununseptium 117 Uus	Ununoctium 118 Uuo	Ununseptium 117 Uus

Les propriétés des atomes de ces éléments les plus couramment étudiées sont résumées ci-après :

- Rayon covalent (R)** : c'est la moitié de la distance entre les centres des noyaux du corps simple correspondant ;
- Électronégativité (EN)** : mesure la tendance des atomes, au sein des molécules, à attirer vers soi les électrons ;
- Énergie d'ionisation (EI)** : énergie à fournir (> 0) pour arracher un e^- à un atome gazeux.

Les sens d'augmentation de ces propriétés peuvent être simplifiés dans le schéma suivant :



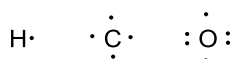
2. Les liaisons chimiques

a. Modèle de Lewis

Les liaisons chimiques sont des interactions mises en jeu entre les atomes. Une représentation en deux dimensions de la structure électronique externe des atomes et des molécules résultantes de ces interactions a été proposée par Lewis.

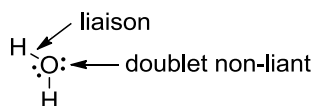
- Modèle de Lewis d'un atome** : nombre de points égal au nombre d'électrons de valence

Exemples :



- Modèle de Lewis d'une molécule** : les traits entre les atomes représentent les liaisons (les doublets liants) et les points (ou traits) sur les atomes les doublets non liants.

Exemples :



Règle de l'octet : les atomes tendent à se combiner de façon à acquérir la configuration électronique du gaz rare le plus proche dans la classification périodique (huit électrons sur la couche de valence, donc une configuration stable). Des exceptions seront vues par la suite.

b. Types de liaisons

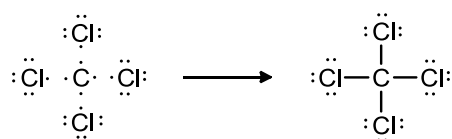
- **Liaison ionique** : Il y a un transfert total d'un ou de plusieurs électrons de l'atome le moins électronégatif ($EN\downarrow$) (formation d'un cation) vers l'atome le plus électronégatif ($EN\uparrow$) (formation d'un anion). Il faut $\Delta EN \text{ grand} > 2$, typiquement entre un non-métal et un métal.

Exemple : $EN(\text{Br}) = 2,96$; $EN(\text{K}) = 0,82$



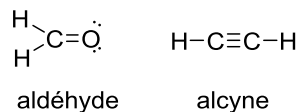
- **Liaison covalente simple** : c'est la mise en commun d'un doublet d'électrons entre deux atomes ayant des électronégativités identiques ou voisines ($0 < \Delta EN \text{ faible} < 2$) (chacun des deux atomes fournit un électron de sa couche externe).

Exemple :



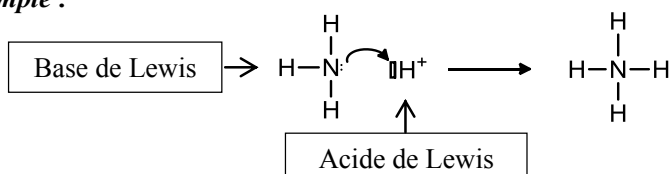
- **Liaison covalente multiple** se passe quand à la place d'un doublet d'électrons les deux atomes partagent deux doublets (**liaison double**) ou trois doublets (**liaison triple**).

Exemples :



- **Liaison covalente dative** : c'est la mise en commun d'un doublet d'électrons (non liant) d'un atome ou anion avec un autre atome ou cation qui comporte une lacune électronique.

Exemple :



- **Liaison ou interaction faible** : sont des interactions qui s'exercent entre les atomes ou groupes d'atomes d'une même molécule ou de deux molécules différentes sans échange d'électrons. Elles peuvent être regroupées en **interactions électrostatiques** (charge-charge, charge-dipôle et dipôle-dipôle) et **interactions d'induction** (charge-dipôle induit, dipôle permanent-dipôle induit et dipôle instantané-dipôle induit). Mais on peut distinguer deux types principaux d'interactions faibles : **les forces de Van der Waals** (dipôle-dipôle, dipôle permanent-dipôle induit et dipôle instantané-dipôle induit) et **la liaison hydrogène**. Ces interactions ont des conséquences sur les propriétés physico-chimiques des molécules, et sur leurs propriétés biologiques.