

Fiche 1

Atomistique

1. Structure de l'atome

□ Chaque atome est composé d'un *noyau* contenant Z protons ($q = +e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $m_{\text{proton}} = 1 \text{ u.m.a.}$) et N neutrons ($q = 0$; $m_{\text{neutron}} = 1 \text{ u.m.a.}$), entouré d'électrons ($q = -e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $m_{\text{électron}} \ll m_{\text{proton}} \text{ ou } m_{\text{neutron}}$).

□ Un nucléide ${}^A_Z X$ est défini par son *numéro atomique*, Z et un *nombre de masse*, A avec $A = Z + N$. Les nucléides ${}^A_Z X$ et ${}^{A'}_Z X$ avec $A \neq A'$ sont appelés *isotopes*.

N.B. l'unité de masse atomique, *u.m.a.* = $\frac{1}{12}$ de la masse de l'atome ${}^{12}_6\text{C} \approx 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

□ 1 mole = nombre d'atomes dans 12 g de ${}^{12}_6\text{C} = \mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

□ La *masse atomique moyenne* d'un élément est $M = \frac{\sum_i \tau_i M_i}{\sum_i \tau_i}$; où τ_1, τ_2, \dots

sont les pourcentages (abondance) des différents isotopes de l'élément et M_1, M_2, \dots leurs masses atomiques respectives.

2. Nombres quantiques et quantification de l'énergie

□ Il existe quatre nombres quantiques :

1- *Nombre quantique principal*, n , avec $n = 1, 2, 3, \dots$: Il définit le *niveau d'énergie* ou la *couche électronique* : K, L, M, \dots

2- *Nombre quantique secondaire ou azimutal*, l : Il définit la *sous-couche électronique* et indique la forme de l'orbitale atomique (O.A.).

3- *Nombre quantique magnétique*, m_l : il définit l'orientation spatiale d'une orbitale.

4- *Nombre quantique de spin* s : $m_s = +1/2$ (\uparrow) et $m_s = -1/2$ (\downarrow).

□ Valeurs possibles de n , l et m_l (nombres entiers relatifs) tels que

n	Couche	l tel que $0 \leq l \leq n - 1$	Sous-couche électronique
1	K	0	s
2	L	1	p
3	M	2	d
4	N	3	f

l	$-l \leq m_l \leq +l$				
0	0				
1	-1	0	+1		
2	-2	-1	0	+1	+2

□ Pour l'hydrogène et les hydrogénoïdes (atomes à un seul électron et $Z \neq 1$), l'énergie de l'électron dans un niveau n est donnée par :

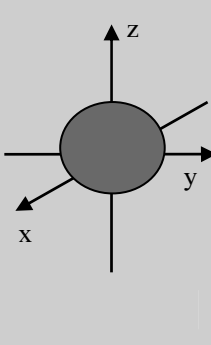
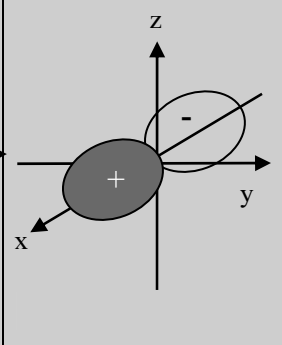
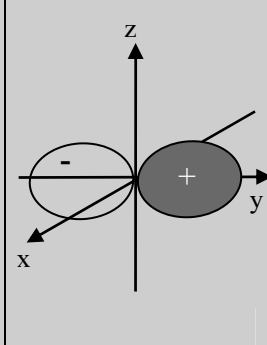
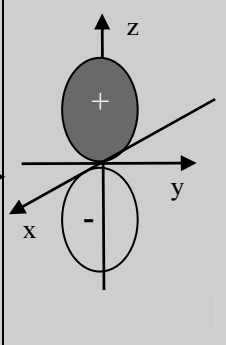
$E_n (eV) = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$ L'énergie E ne dépend que de n . A l'état fondamental, $n=1$ pour l'atome H.

□ Lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie supérieur n_i à un niveau inférieur n_f , il y a émission d'un photon (quantum) d'énergie $|\Delta E| = h\nu = |E_f - E_i|$

N.B. Dans les atomes polyélectroniques, l'énergie des OA dépend des nombres quantiques n et l .

3. Description des orbitales "s" et "p"

Les orbitales s ($l=0$) ont une symétrie sphérique alors que les orbitales p sont à symétrie axiale avec des plans nodaux (plans où la densité électronique est nulle).

			
Orbitale s $l=0 ; m_l=0$	Orbitale p_x $l=1 ; m_l = \pm 1$	Orbitale p_y $l=1 ; m_l = \pm 1$	Orbitale p_z $l=1 ; m_l = 0$

4. Répartition des électrons ou configuration électronique

□ La configuration électronique à l'état fondamental découle des principes suivants :

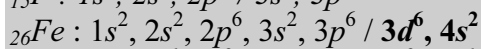
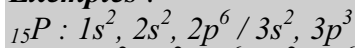
1. *Principe d'exclusion de Pauli* : Deux électrons d'un même atome ne peuvent être caractérisés par quatre nombres quantiques identiques.

2. *Principe de stabilité* : Les électrons occupent en premier le niveau le plus stable ($n = 1 ; l = 0$) = de plus basse « énergie ».

3. *Règle de Klechkowski* ou la *règle du $(n + l)$ minimal* : Les électrons se placent dans les *orbitales atomiques* par ordre d'énergie croissante, ce qui revient à remplir les *OA* par valeurs de $(n+l)$ croissantes.

4. *Règle de Hund (règle du spin maximal)* : Lorsque des orbitales atomiques ont la même énergie, les électrons s'y répartissent d'abord avec un nombre maximum de spins parallèles.

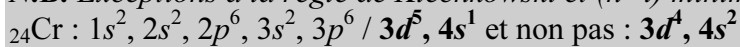
Exemples :



(On écrit $3d^6, 4s^2$ au lieu de $4s^2, 3d^6$ car les électrons $4s$ sont plus facilement éjectés que les électrons d (assez général pour la quatrième période).

Ainsi ${}_{26}\text{Fe}^{2+} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^6$ (et non pas $4s^2, 3d$)

N.B. Exceptions à la règle de Klechkowski et $(n+l)$ minimal :



Dans cette configuration « **spécifique** », l'atome de *Cr* se trouve dans un état énergétiquement plus stable (*Maximum de spins parallèles*)

N.B : La proximité des niveaux d'énergie relatifs à ns et $(n-1)d$ rend leur inversion possible.

5. Classification périodique

□ Elle est basée sur le classement des éléments par numéro atomique, Z , croissant, c'est-à-dire sur la structure électronique des atomes.

□ Elle est constituée de 7 lignes appelées "*périodes*" et de 18 colonnes appelées "*familles*".

□ Les éléments appartenant à une même colonne ont une couche de valence de même configuration électronique.

□ Les éléments appartenant à une même ligne ou période ont la même valeur de n pour la *couche de valence*.

6. Caractéristiques atomiques

<input type="checkbox"/> <i>Energie de première ionisation</i> ($EI_1 > 0$)		$A_{(g)} \xrightarrow{EI_1} A_{(g)}^+ + 1e^-$
<input type="checkbox"/> <i>Energie de n^{ième} ionisation</i>		$A_{(g)}^{(n-1)+} \xrightarrow{EI_n} A_{(g)}^{n+} + 1e^-$
<input type="checkbox"/> <i>Affinité électronique</i> (AE)		$A_{(g)} + e^- \xrightarrow{E_{fix.}} A_{(g)}^- \text{ avec } AE = -E_{fix.}$ <p>avec $E_{fix.}$: Energie de fixation d'un électron</p>
<input type="checkbox"/> <i>Electronégativité « EN »</i>	<i>Selon Pauling</i> (Echelle relative)	$ EN_{(B)} - EN_{(A)} = 0,102 \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}}$ <p>E_{AB}, E_{AA} et E_{BB} : Energies de dissociation des liaisons AB, AA et BB exprimées en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. EN (selon Pauling) est exprimée en $\text{eV}^{1/2}$. ($1 \text{ eV} = 96,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)</p>
	<i>Selon Mulliken</i>	$EN = \frac{(EI_1 + AE)}{2} \quad (\text{en eV})$

■ Evolution de l'énergie d'ionisation et de l'électronégativité

- Dans une même colonne, en allant de bas en haut, EI_1 et EN augmentent.
- Dans une même période, en allant de gauche à droite, EI_1 et EN augmentent.

Fiche 2

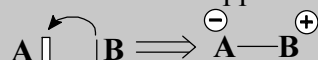
Liaisons chimiques

1. Liaison covalente

- Elle résulte de la mise en commun de deux électrons provenant chacun des deux atomes impliqués dans la liaison.
- *Règle de l'octet* : La stabilité maximale d'une molécule est obtenue lorsque chaque atome, « en particulier de la deuxième ou troisième période », se retrouve entouré par huit électrons (somme des doublets libres ou liants).
- Les atomes de la première période (H et He) ne cherchent à s'entourer que d'une seule paire d'électron.
- *Extension de la règle de l'octet et hypervalence* : A partir de la 3^{ème} période de la classification, l'existence des orbitales atomiques *d* permet aux atomes correspondants d'atteindre un nombre d'électrons de valence supérieur à huit (*hypervalence*).

■ Liaison dative :

La liaison *dative* résulte de la mise en commun d'un doublet d'électrons appartenant initialement à l'un des deux atomes, l'autre possédant une lacune électronique. La liaison dative fait apparaître des *charges formelles* :



2. Liaison ionique

- La *liaison ionique* ou à *caractère ionique* résulte du transfert complet d'un électron d'un atome vers l'autre ; elle implique donc des ions en interaction électrostatique.
- La différence d'électronégativité entre les atomes impliqués dans une liaison ionique est généralement supérieure à deux.

3. Schéma de Lewis

- Le schéma de Lewis représente l'ensemble des liaisons (doublets liants) et des doublets d'électrons libres au sein d'une molécule.
- Le schéma de Lewis ne donne aucune indication sur la géométrie spatiale de la molécule.

- Les structures de Lewis les plus probables (les plus stables) sont :
 - celles qui attribuent la charge négative à l'atome le plus électronégatif.
 - celles pour lesquelles la somme des valeurs absolues des charges formelles est minimale.

4. Pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison

□ Dans une liaison A-B, l'existence de deux charges $+q$ et $-q$ séparées par une distance d , induit un *moment dipolaire* $\vec{\mu}$.

□ Pour une *liaison purement ionique* : $\|\vec{\mu}\| = |e| \cdot d$ (C.m)

□ Pour une *liaison covalente polaire* ($\Delta EN < 2$; $q < e$) : $\|\vec{\mu}\| = |\delta e| \cdot d$ (C.m)

Le moment dipolaire est le plus souvent exprimé en Debye ($1 \text{ Debye} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$).

Le pourcentage de caractère ionique (%i) peut être calculé à partir de la mesure du moment dipolaire ($\mu_{\text{réel}}$) et de la distance d_{AB} .

$$\%i = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i} \cdot 100 = \frac{\mu_{\text{réel}}}{ed_{AB}} \cdot 100 \quad \text{ou} \quad \%i = \frac{\mu_{\text{réel}}(D)}{4,8 \cdot d_{AB}(A)} \cdot 100$$

où μ_i : moment calculé pour une liaison supposée ionique entre A et B de même longueur d_{AB} .

5. Les liaisons faibles

■ Interactions de Van der Waals

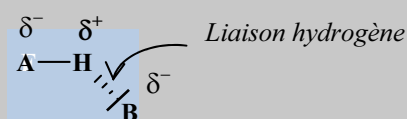
□ Les forces de *Van der Waals* sont des interactions attractives dipôle/dipôle. Leur énergie est de l'ordre de 0 à $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

□ Elles ont pour origine trois types d'interaction :

- *Keesom* : entre dipôles permanents ;
- *Debye* : entre un dipôle permanent et un dipôle induit ;
- *London* : entre un dipôle instantané et un dipôle induit.

■ Liaison Hydrogène

1. Elle fait intervenir un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome plus électronégatif et un doublet non liant appartenant à un autre atome électronégatif dans la même molécule (*intra*) ou non (*inter*).



2. Cette interaction est relativement faible ($15 - 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) mais peut affecter les propriétés physico-chimiques d'une molécule.

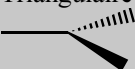
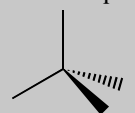
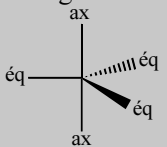
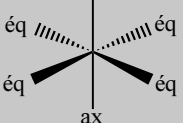
Exemple : augmentation de la viscosité, de la température d'ébullition.

6. Géométrie spatiale : Méthode VSEPR

□ **Enoncé** : Au sein d'un édifice moléculaire, autour de chaque atome, les doublets d'électrons (libres ou liants) s'éloignent le plus possible les uns des autres de façon à minimiser leur répulsion.

□ *Principe* : Soit un atome A lié à m atomes X (ou groupes d'atomes) et entouré par n doublets non liants notés E. En formalisme VSEPR, l'atome est décrit par AX_mE_n ; il est ainsi entouré de $n+m$ doublets.

■ Les différentes formes géométriques

$n+m$	AX_mE_n	Géométrie de base « atomes et doublets libres »	Forme géométrique « on ne voit que les atomes »	Exemple
2	AX_2	Linéaire	Linéaire	CO_2
3	AX_3	Triangulaire 	Trigonale plane	BCl_3
3	AX_2E		Angulaire	$SnCl_2$
4	AX_4	Tétraédrique 	Tétraédrique	SiF_4
4	AX_3E		Pyramide trigonale	PCl_3
4	AX_2E_2		Angulaire	H_2O
5	AX_5	Bipyramide trigonale 	Bipyramide trigonale	PCl_5
5	$AX_4E^{(*)}$		En bascule	SF_4
5	$AX_3E_2^{(*)}$		Plane en T	ClF_3
5	$AX_2E_3^{(*)}$		Linéaire	XeF_2
6	AX_6	Octaédrique 	Octaédrique	SF_6
6	$AX_5E^{(§)}$		Pyramide à base carrée	$XeOF_4$
6	$AX_4E_2^{(§)}$		Plan carré	XeF_4

(*) : Les doublets libres sont dans le plan équatorial. (plan perpendiculaire à la feuille)

(§) : Les doublets libres sont en position axiale. (verticale dans le plan de la feuille)

□ *Les angles de valence XAX* sont influencés par le nombre n de paires libres et la différence d'électronégativité entre l'atome central A et les atomes liés X :

- Plus la valeur de n est élevée et plus les angles (XAX) sont faibles.

- Plus l'atome central est électronégatif et plus le doublet liant associé à X est répulsif vis-à-vis des autres doublets (liant, non liants).

7. Théorie des orbitales moléculaires : molécule H_2

□ Une orbitale moléculaire est obtenue par combinaison linéaire des orbitales atomiques.

□ Les orbitales atomiques combinées doivent avoir des énergies proches et surtout des symétries compatibles (recouvrement non nul).

□ Le nombre d'orbitales moléculaires obtenu est égal au nombre d'orbitales atomiques combinées. La combinaison des orbitales $1s$ dans H_2 :

$$\sigma = I_{S_{H(a)}} + I_{S_{H(b)}} \text{ et } \sigma^* = I_{S_{H(a)}} - I_{S_{H(b)}}$$

L'orbitale moléculaire σ décrit un état avec liaison chimique stable où la densité électronique entre les deux noyaux a et b est maximale. On l'appelle *orbitale liante*. L'orbitale moléculaire σ^* (*orbitale antiliante*) conduit à une interaction plus répulsive entre les deux noyaux.

A l'état fondamental, la configuration électronique de la molécule H_2 s'écrit : $(\sigma_{1s})^2$

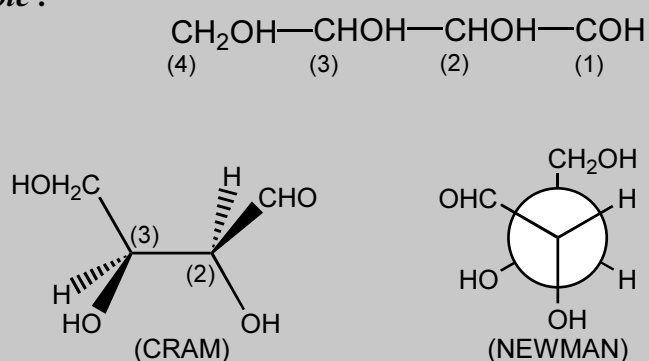
8. Notions de stéréochimie

■ Représentations planes des structures spatiales

□ Représentation de *Cram* : Représentation en perspective de molécule (Trait normal : liaison dans le plan ; trait allongé plein : liaison avec un atome en avant du plan ; trait allongé hachuré : liaison avec un atome en arrière du plan).

□ Représentation en projection de *Newman* : La molécule est regardée dans l'axe de la liaison entre deux atomes de carbone voisins. Les liaisons issues des deux atomes sont projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison étudiée.

Exemple :



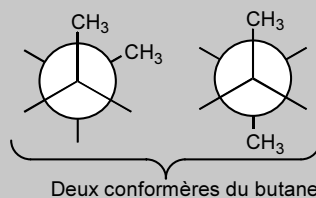
■ Stéréoisomères

□ Les *stéréoisomères* sont des molécules de même formule brute qui diffèrent par la disposition des atomes dans l'espace.

□ Une molécule possédant n atomes de carbone asymétrique comporte 2^n stéréoisomères. Des symétries peuvent diminuer ce nombre : $n_{\text{stéréo}} \leq 2^n$.

Stéréoisomérisme de **conformation** : Deux stéréoisomères de conformation (*conformères*) ne diffèrent que par rotation(s) autour de liaison(s) σ .

Exemple :



N.B. L'énergie potentielle d'un conformère varie en fonction de l'angle de rotation ou torsion. La conformation obtenue peut être « *éclipsée* » ou « *décalée* ». En général, la conformation la plus stable est la « *décalée anti* » où l'*encombrement stérique* est minimal. Cependant, l'existence éventuelle