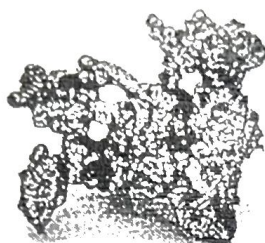


Architecture de la matière.

Chap 1 Rappels: Atomes et éléments



Quels sont les constituants de la matière ?

1) A la découverte de l'atome et de sa structure interne

Un premier modèle de l'atome :

L'atome peut être visualisé comme un noyau..... central chargé positivement dont le diamètre est de l'ordre de 10^{-15} m et autour duquel gravite un cortège électronique..... chargé négativement.....

L'atome possède un diamètre de l'ordre de 10^{-10} m.

Le cortège électronique est constitué de Z électrons. Z est appelé

.....numéro atomique.....ou nombre de charges..... Pour chaque atome, il est indiqué dans la classification périodique.

Le noyau est constitué de Z protons chargés positivement..... et dont le nombre assure l'électroneutralité de l'atome et de $A-Z$ neutrons soit au total A.....nucléons. A est appelé nombre de masse.....ou nombre de nucléons.

On utilise pour un noyau la représentation symbolique : ${}^A_ZX$ où X est l'écriture symbolique du noyau.

Quelques ordres de grandeur :

Particule	masse / kg	charge / C
Électron	$9,1094 \cdot 10^{-31}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$
Proton	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$
Neutron	$1,6749 \cdot 10^{-27}$	0

$$m_n \approx m_p = 2000 m_e$$

à connaître

Application : Donner la composition complète de l'atome de cuivre dont le noyau s'écrit symboliquement ${}^{63}_{29}\text{Cu}$. Même question pour l'ion cuivre (II) : Cu^{2+} .

2) Attention au vocabulaire !

- Les atomes, ions, molécules, radicaux constituent des entités chimiques
- Deux *atomes isotopes* ont des noyaux possédant le même nombre de protons mais des nombres de neutrons différents donc un nombre de masse différent

- Un *élément chimique* regroupe toutes les entités chimiques caractérisées par le même nombre de protons..., elles auront toutes le même Z

Exemple: ${}^{63}_{29}\text{Cu}$, Cu^{2+} , ${}^{64}_{29}\text{Cu}$, ${}^{65}_{29}\text{Cu}$, ${}^{67}_{29}\text{Cu}$ appartiennent tous à l'élément cuivre de symbole Cu et de numéro atomique Z = 29

Les isotopes d'un même atome correspondent donc au même élément chimique

Culture : A l'heure actuelle on connaît environ 112 éléments chimiques dont 92 sont naturels. Comme à chaque élément peut être associé un grand nombre d'atomes isotopes, il existe environ 1500 noyaux connus dont 300 environ sont présents dans la nature.

- Un *corps simple* est une entité chimique constituée d'atomes d'un même élément chimique. Un *corps composé* est constitué d'atomes de différents éléments chimiques.

Exemple : Co_2 est un corps simple mais Co_2 ... est un corps composé.
 $\uparrow$ cobalt

- Une *espèce chimique* désigne un ensemble d'entités chimiques identiques et identifiables par une formule chimique. Chaque entité est soit un atome (espèce chimique atomique) soit un groupe d'atomes liés qui peut, selon sa charge électrique, être une molécule, un ion ou un radical.

On désigne une espèce chimique par le nom de la molécule, de l'ion, du radical ou de l'atome qui le constitue.

Examples :

l'espèce chimique argon est une espèce atomique ; sa formule chimique est : Ar ; elle est constituée d'un ensemble d'atomes d'Argon.

l'espèce chimique diazote est une espèce moléculaire ; sa formule chimique diatomique est : N_2 ; elle est constituée d'un ensemble de molécules de diazote.

l'espèce chimique dioxyde de carbone ; sa formule chimique est CO_2 ; elle est constituée d'un ensemble de molécules de dioxyde de carbone.

l'espèce chimique chlorure est une espèce ionique ; sa formule chimique est : Cl^- ; elle est constituée d'un ensemble d'ions chlorure.

l'espèce chimique méthyle est une espèce radicalaire ; sa formule chimique est : $\text{CH}_3\bullet$; elle est constituée d'un ensemble de radicaux méthyle.

l'espèce chimique chlorure de sodium est constituée d'ions chlorure et d'ions sodium en proportions égales ; sa formule chimique est notée NaCl ; elle est constituée d'un ensemble d'ions chlorure et d'ions sodium.

Remarques : Une espèce chimique serait un produit parfaitement pur, si cela pouvait exister. Les produits presque purs utilisés par les chimistes sont constitués essentiellement d'une seule espèce chimique dont ils portent généralement le nom.

Matière

[poly #1, 2]

${}^{63}_{29}\text{Cu}$ possède:

- 29 e^{-}

- 29 p

- 34 n

$$m_{\text{Cu}} = 29m_p + 34m_n + 29m_e$$

$$\approx 63m_p \quad m_e \text{ négligeable et } m_p \approx m_n$$

i.e. nombre de masse

Cu^{2+} : 27 e^{-}

culture

88% de la croûte terrestre

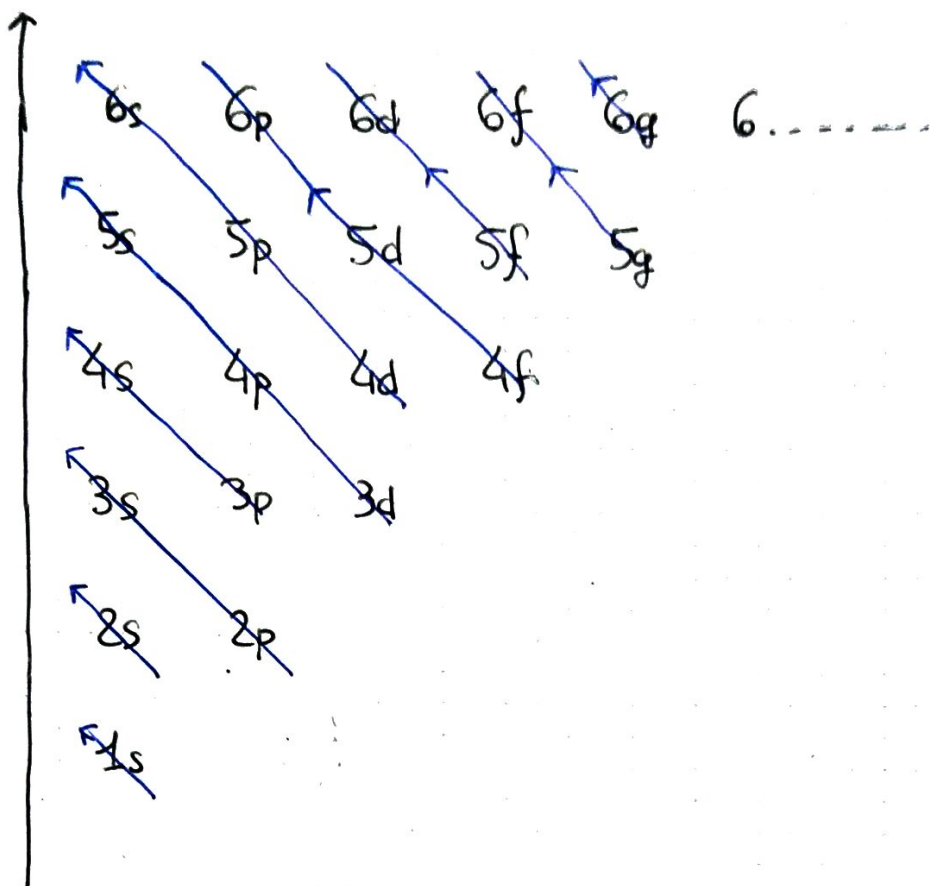
O, Si, Al, Fe

Ca, Mg, K

Plus commun dans l'univers

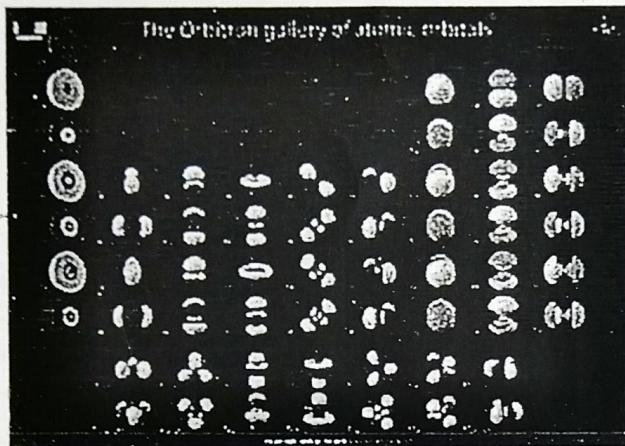
H, C

effet photoélectrique: émission d'un e^{-} par un métal soumis à un rayonnement



Architecture de la matière

Chap 2 Structure électronique de l'atome



Où trouver un électron autour d'un noyau ?
Quelle est son énergie ?

1910

Pour Rutherford, le modèle planétaire peut s'appliquer à l'atome : *l'e⁻ gravite autour du noy.*
Sous l'effet de la force Coulombienne, les électrons tournent autour du noyau.
L'énergie de l'atome devrait alors être *continue*. Or l'expérience montre que ce n'est pas le cas.

ne peuvent prendre que certaines valeurs

*↑
i.e. non quantifiée
non discrète*

I - Quantification de l'énergie dans l'atome d'hydrogène

1) Nature ondulatoire de la lumière - *champs électriques* - Nature corpusculaire

- La lumière est une *onde électromagnétique* (E,B). La fréquence est *f* en Hz

La longueur d'onde est *λ* en m

Le domaine du visible : *400 ~ 800 nm*

Cette nature ondulatoire permet d'expliquer les phénomènes *interférences et diffraction*

lumière + lumière = obscurité

- Mais ceci ne permet pas d'interpréter l'effet photoélectrique ().

Planck et Einstein introduisent alors (1900-1905) le photon. C'est une corpuscule de masse et de charge nulle transportant un quantum d'énergie $E = h\nu$, *h* : cste de Planck

$$\frac{c}{\lambda} \uparrow h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

2) Spectre de l'atome d'hydrogène

Pour décomposer la lumière il faut un système *dispersif* : ex : le prisme.

On obtient, pour l'hydrogène, un spectre de raies, d'émission, discontinu.

Ce spectre est *quantifié* : les longueurs d'onde *λ* prennent des valeurs particulières, caractéristiques de l'élément étudié.

Il comporte 4 raies dans le domaine visible (série de Balmer) et de nombreuses autres raies de l'IR et l'UV : ces quatre longueurs d'onde de la série de Balmer vérifient la relation :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ où } n=3,4,5,\dots \text{ et } R_H=10^7 \text{ m}^{-1} \text{ est la cste de Rydberg}$$

(On pose parfois $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ appelé nombre d'onde.)

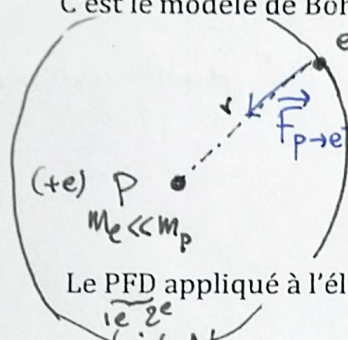
En généralisant aux autres séries (on en connaît 27 actuellement)

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ avec } n, m \text{ avec } n, m \in \mathbb{N}^*, n > m$$

Rq : nom des séries :
 $m=1$: série de Lyman
 $m=2$: série de Balmer
 $m=3$: série de Paschen
 $m=4$: série de Brackett...

3) Interprétation

Ce spectre de l'atome d'hydrogène peut s'interpréter, grâce à la mécanique classique : C'est le modèle de Bohr de l'atome d'H :



Le PFD appliqué à l'électron donne :

$$\vec{F}_{p \rightarrow e^-} = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 r^2} \vec{u} = \frac{-e^2}{4\pi \epsilon_0 r^2} \vec{u} \quad \text{comparable:}$$

$$\vec{F}_{S \rightarrow T} = -G \frac{m_S m_T}{r^2} \vec{u}$$

$$m \vec{a} = \vec{F}_{p \rightarrow e^-} \Leftrightarrow -m \frac{v^2}{r} \vec{u} = \frac{-e^2}{4\pi \epsilon_0 r^2} \vec{u} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m r}}$$

De plus, l'énergie potentielle associée à la force s'écrit : $E_p = -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$

L'énergie mécanique s'écrit donc : $E_m = E_p + E_c = E_p + \frac{1}{2} m v^2$

$$E_m = -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + \frac{1}{2} m \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m r} = -\frac{1}{8\pi \epsilon_0 r}$$

moment cinétique Pour achever son raisonnement, Bohr admet, de manière erronée que le moment cinétique orbital de l'électron est quantifié : il pose

$L = m_e v r = n \frac{h}{2\pi}$ où n est le nombre quantique principal.

$$v_e = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m r}} ; m v_e r = n \frac{h}{2\pi}$$

$$v_e^2 = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \Rightarrow r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{e^2 \pi m}$$

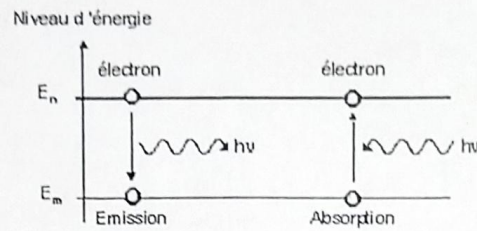
$$E_m = -\frac{e^2}{8\pi \epsilon_0 r} = -\frac{e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{2,2 \cdot 10^{-8}}{n^2} \text{ J} = \frac{-13,6}{n^2} \text{ eV}$$

(1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J)

$$n=0 \quad \uparrow \quad -13,6 \text{ eV}$$

Interprétation du spectre :

Principe



- si l'atome reçoit de l'énergie : son énergie passe de E_m à E_n : il y a donc absorpt° d'un photon (transportant de l'énergie)
- l'atome alors excité va émettre à son tour un photon d'énergie: $h\nu_{nm} = E_n - E_m$: c'est l'émission

soit : $\frac{hc}{\lambda} = E_n - E_m$ et donc

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} \frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

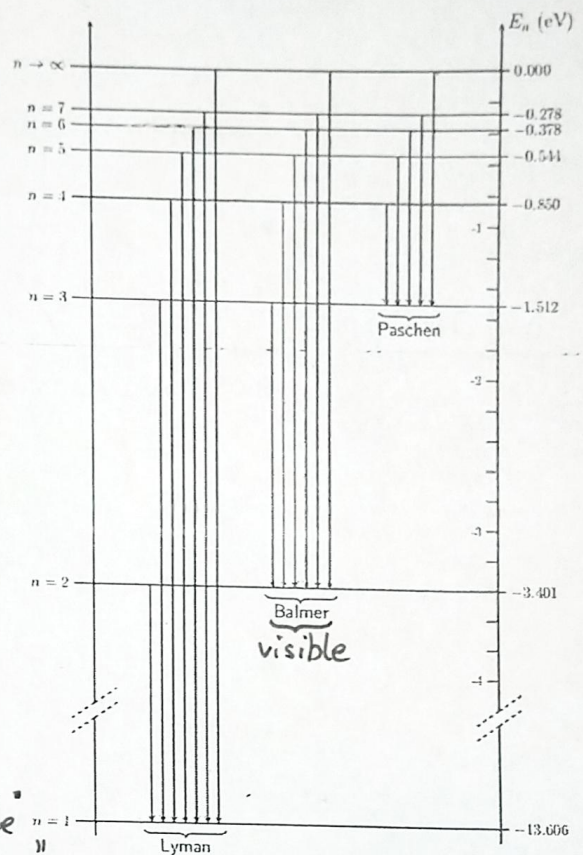
On peut donc poser la constante de Rydberg : $R_H = \frac{1}{hc} \frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \approx 10^7 \text{ m}^{-1}$

Spectre de l'atome d'hydrogène :

Par convention, pour $n \rightarrow \infty$; $E_n = 0$:
l'électron est loin du noyau.

Pour $n=1$: $E_1 = -13,6$ eV : état
fondamental ou non excité

On obtient un grand nombre de raies car
le retour à l'état fondamental se fait
directement ou par bonds.



état stable
" le repos
fondamental
non-excité

Rq : pour les autres atomes, le modèle de Bohr ne suffit plus à expliquer les niveaux d'énergie correspondant aux spectres expérimentaux.

→ autre théorie nécessaire : mécanique quantique.

II - Quelques notions de mécanique quantique

1) Introduction - Généralités

Nous avons vu dans le cours de mécanique quantique la dualité onde-particule et la relation de de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \begin{array}{l} h \leftarrow \text{const de Planck} \\ p \leftarrow \text{qte de mv: } m \cdot v \end{array}$$

De plus il est impossible de parler d'orbite ou de trajectoire : à très grande vitesse, l'incertitude sur la position devient énorme : c'est le principe d'incertitude d'Heisenberg.

La mécanique quantique nécessite donc une description probabiliste : la position de l'électron est inconnue. On travaille sur sa probabilité de présence en un point de l'espace avec une énergie E .

Schrödinger, 1926, pose une équation différentielle dans laquelle apparaît la grandeur Ψ appelée fonction d'onde. Ψ^2 est la densité de proba. de présence de l'e⁻. Les solutions de cette équation sont caractérisées par les couples (Ψ, E) et des nombres quantiques.

On appelle ces solutions les orbitales atomiques.

2) Nombres quantiques

La résolution fait intervenir quatre nombres quantiques :

- **n : nombre quantique principal** : $n \in \mathbb{N}^*$
rq : il définit en priorité l'énergie de l'électron
rq : on appelle couche l'ensemble des électrons décrit par un même n
- **l : nombre quantique secondaire** : $0 \leq l \leq n - 1$
rq : l est lié à la quantification du moment cinétique orbital
- **m_l : nombre quantique tertiaire ou magnétique** : $l \geq m_l \geq -l$ $m_l \in \llbracket -l, l \rrbracket$
rq : il quantifie une projection du moment cinétique orbital

⇒ Un triplet (n, l, m_l) définit une orbitale atomique

Exemple :

$$\diamond n=1 ; l=0 \dots \dots ;$$

$$\diamond n=2 ; l=0 \dots \dots ;$$

$$l=1 \dots \dots ;$$

} 3 sous-niveaux d'énergie

$$m_l=0 \dots \dots$$

$$m_l=0 \dots \dots$$

$$m_l=-1 \dots \dots$$

$$m_l=0 \dots \dots$$

$$m_l=1 \dots \dots$$

dégénérescence du 3^{es} niveau d'énergie

$$(1, 0, 0)$$

$$(2, 0, 0)$$

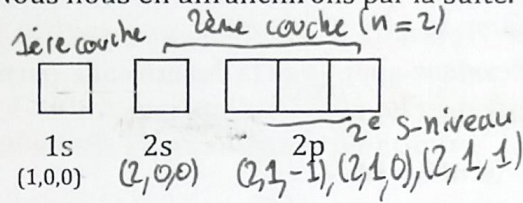
$$(2, 1, -1) (2, 1, 0)$$

$$(2, 1, 1)$$

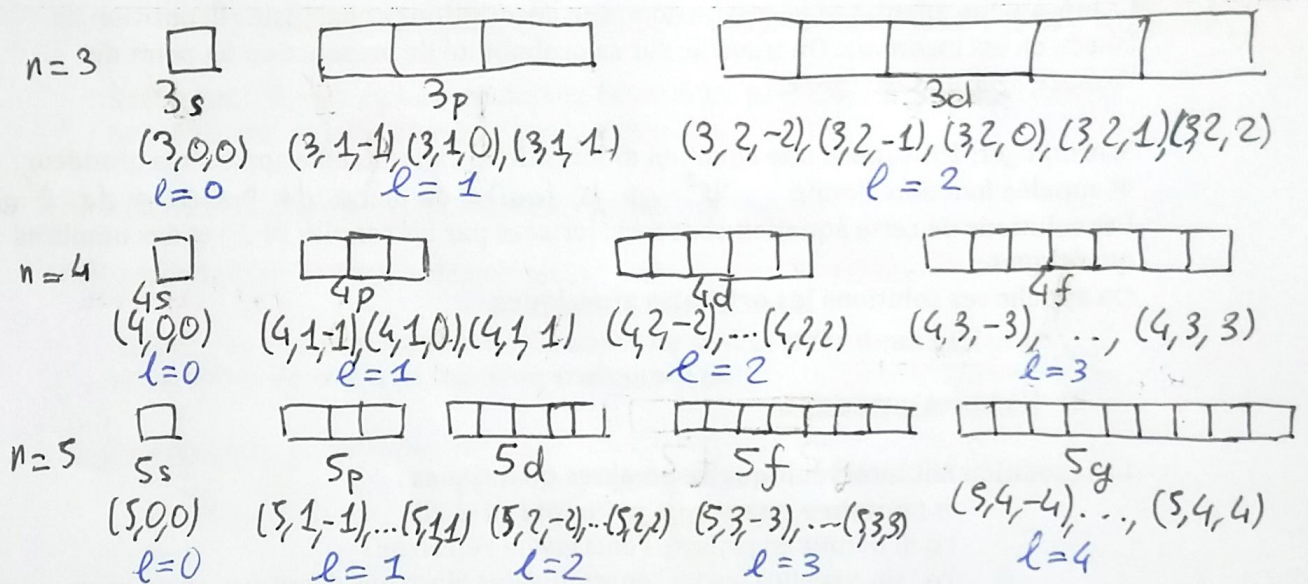
⇒ A n correspond un niveau ou couche.

A l correspond un sous niveau ou sous couche $E_{n,l}$ dont les noms sont s, p, d, f, g, ...

⇒ Pour représenter ceci, à chaque triplet (n, l, m_l) on associe parfois une case quantique. Cette représentation bien que désuète permet d'appréhender dans un premier temps la répartition. Nous nous en affranchirons par la suite.



⇒ A vous : dénombrer, nommer et représenter les cases quantiques pour les niveaux n=3 puis 4. puis 5.



Chaque couche n contient n sous-couches
 n^2 orbitales atomiques.

⇒ Il existe un quatrième nombre quantique appelé nombre quantique magnétique de spin : $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Ainsi :

- ✓ l'état de tout électron est parfaitement déterminé par la donnée du quadruplet quantique : (n, l, m_l, m_s) .
- ✓ A une valeur de n, correspondent $2n^2$ états électroniques possibles.

$$\uparrow$$

$$m_s \in \left\{ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\}$$

$$\# \left\{ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\} = 2$$

III – Elaboration des configurations électroniques

L'idée est de savoir répartir les électrons dans les orbitales atomiques.

1) Principe d'exclusion de Pauli *à connaître*

Enoncé : il est impossible que deux électrons d'un même atome possèdent quatre nombres quantiques identiques.

Conséquence : pour un triplet (n, l, m_l) à qui correspond une case quantique il y a :

- $\uparrow$ soit un électron célibataire
- $\uparrow\downarrow$ soit deux électrons appariés (spin antiparallèles). *(avec des m_s différents)*

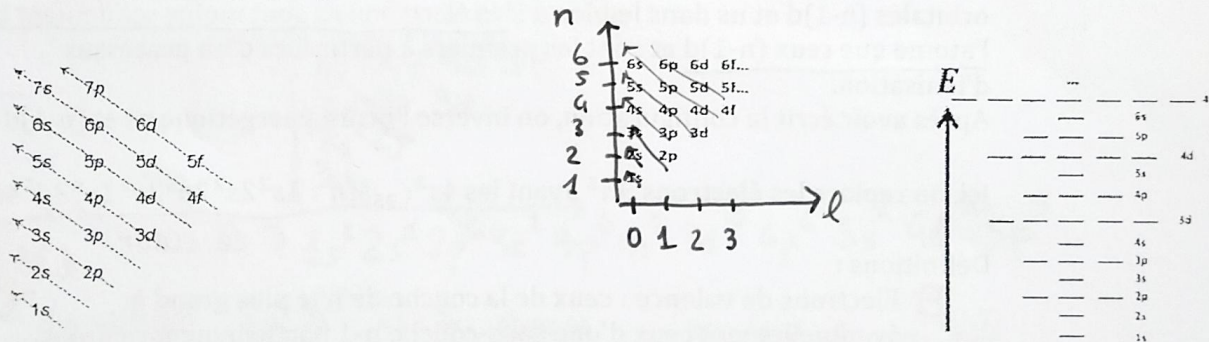
Remarque : chaque couche ou niveau, caractérisé par n , et ne pouvant contenir que n^2 cases, ne peut contenir que $2n^2$ électrons.

2) Principe de stabilité : règle de Klechkowsky *à savoir*

Elle permet d'établir l'ordre des niveaux :

Enoncé : $E_{n,l}$ est une fonction croissante de $n+l$, et pour deux valeurs semblables de $n+l$, une fonction croissante de n .

Conséquence : graphiquement :



Il nous reste à placer les électrons sur ce diagramme.

On utilise la règle suivante :

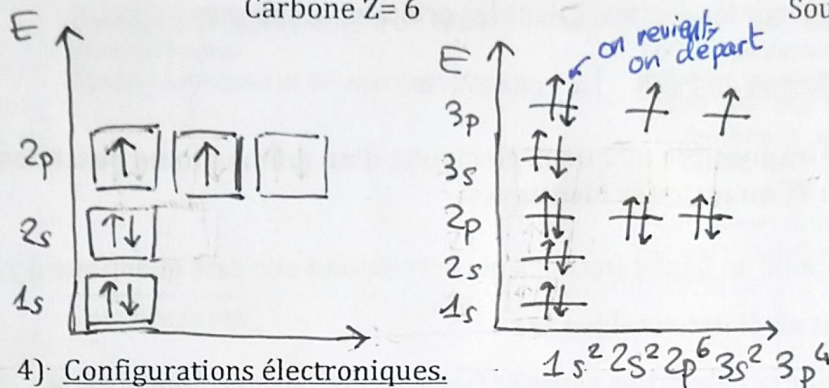
3) Règle de Hünd *à savoir*

Enoncé : les électrons se disposent dans l'ordre des énergies croissantes et pour des niveaux d'énergie dégénérés, en occupent le maximum avec des électrons de spin parallèles.

Exemple : tracer les diagrammes énergétiques pour

Carbone Z=6

Soufre Z=16



4) Configurations électroniques.

C'est la répartition des électrons dans les différents niveaux d'énergie.

L'état fondamental correspond à la configuration de plus basse énergie, les autres étant des états excités.

Pour le carbone on écrira : ${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$

Pour le manganèse on écrira : ${}_{25}\text{Mn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

Rq : on a peuplé les orbitales dans l'ordre énergétique fourni par la règle de Klechkowsky. Cette règle ne permet pas toujours d'identifier les électrons les moins liés. On retiendra la constatation systématique des énergie relatives des orbitales (n-1)d et ns dans le bloc d : les électrons ns sont moins solidement liés à l'atome que ceux (n-1)d et sont les premiers à partir lors d'un processus d'ionisation.

Après avoir écrit la configuration, on inverse l'ordre énergétique ns et (n-1)d

Ici, on replace les électrons $3d^5$ avant les $4s^2$: ${}_{25}\text{Mn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

Définitions :

- Electrons de valence : ceux de la couche de n le plus grand et éventuellement ceux d'une sous-couche n-1 partiellement remplie
- Electrons de cœur : les autres. Ce sont ceux des couches et sous-couches saturées donc de plus basse énergie.

e⁻ de cœur
e⁻ de valence
à savoir

Intérêt : On peut en déduire la configuration électronique d'un ion ou même prévoir la formule d'un ion monoatomique.

Ex : quel ion peut donner le manganèse

Il peut perdre les e⁻ de la sous-couche $4s^2$ pour former Mn^{2+}

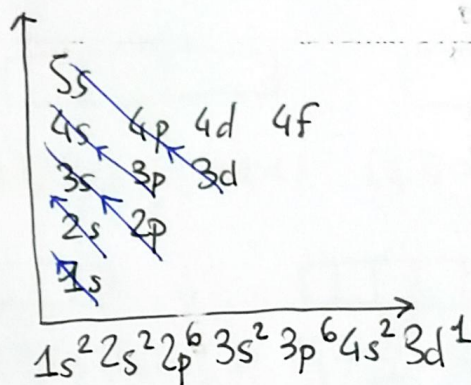
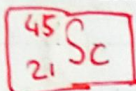
Notion

Configuration électronique d'un atome et d'un ion monoatomique.
Électrons de cœur et de valence.

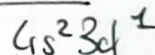
Capacités exigibles

Établir un diagramme qualitatif des niveaux d'énergie électroniques d'un atome donné.
Établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental (la connaissance des exceptions à la règle de Klechkowski n'est pas exigible).
Déterminer le nombre d'électrons non appariés d'un atome dans son état fondamental.
Prévoir la formule des ions monoatomiques d'un élément.

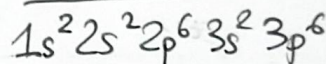
Entrainement :



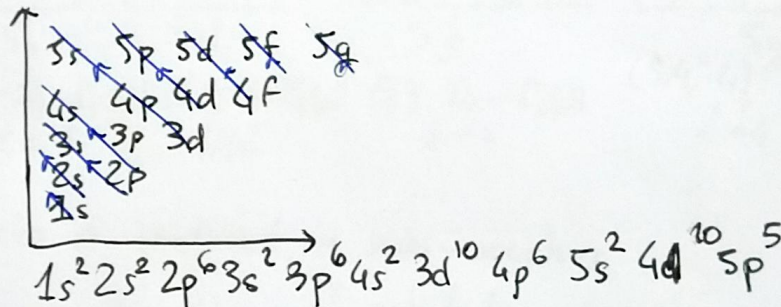
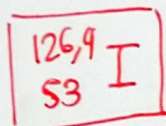
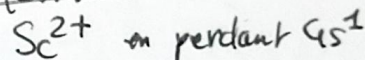
e⁻ de valence



e⁻ de cœur $\begin{matrix} \text{max } n \\ n-1 \text{ partielle} \end{matrix}$

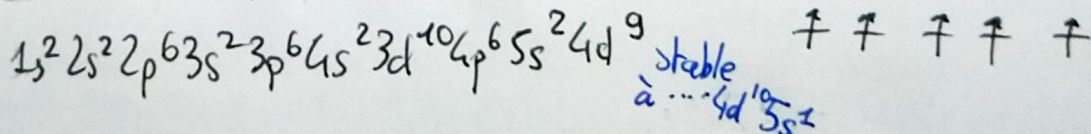
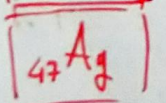
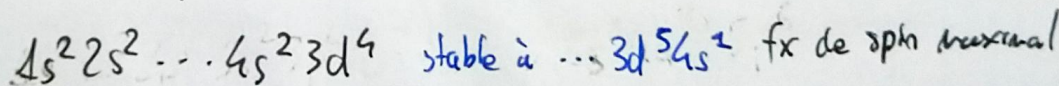
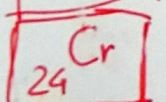
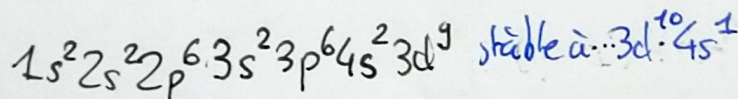
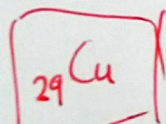


va former



e⁻ de valence $5p^5 5s^2$ $\neq$ des max n. pas de n-1 partielle

e⁻ de cœur $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$



Architecture de la matière

Chap 3 Architecture et lecture du tableau périodique.

I-Activité

A partir des documents ci-dessous, établir une conclusion pour chaque point de la colonne de droite (capacités exigibles du programme).

Architecture et lecture du tableau périodique.

Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique et au nombre d'électrons de valence de l'atome correspondant.

Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux.

Situer dans le tableau les familles suivantes : métaux alcalins, halogènes et gaz nobles.

Citer les éléments des périodes 1 à 2 de la classification et de la colonne des halogènes (nom, symbole, numéro atomique).

Doc. 1 Introduction

En 1869 Mendeleïev conclut que « les propriétés des éléments dépendent d'une manière périodique de leur masse atomique » et disposa les 66 éléments connus dans un tableau à seize colonnes en laissant des cases vides. Aujourd'hui encore on utilise sa classification mais on considère que la périodicité des propriétés chimiques est due aux électrons de valence (les électrons de la couche la plus externe). Les éléments classés dans une même colonne ayant la même structure électronique externe.

La classification comporte 18 colonnes ou groupes et 7 lignes ou périodes. Les éléments y sont classés, de gauche à droite et de haut en bas par ordre croissant de numéro atomique (Z) et donc de masse.

Doc. 2 La classification

bloc s		bloc d										bloc p								
périodes ↓	1																	18		
	1	H	2											13	14	15	16	17	He	
	2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
	3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Rf																
bloc f		{																		
		{		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		{		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Vos conclusions :

- s^2 max, p^6 max, d^{10} max, f^{14} max

II- Les principales familles chimiques (colonnes)

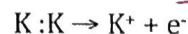
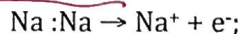
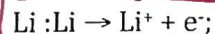
Les éléments chimiques d'une même colonne constituent une famille chimique et ont des propriétés chimiques voisines.

1) Les gaz nobles :

Ils appartiennent à la colonne 18 (la dernière), la couche de valence possède huit électrons (sauf l'hélium $2e^-$). La couche de valence est complètement remplie. Ils sont donc très stables. On les trouve sous formes de corps purs simples monoatomiques gazeux inodores et incolores à l'état de trace dans l'atmosphère.

2) Alcalins :

Ils appartiennent à la première colonne (sauf l'hydrogène), la couche de valence ne possède qu'un électron. Ils cèdent facilement cet électron pour acquérir la structure électronique du gaz rare qui les précède dans la classification. Ce sont des réducteurs :



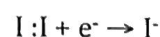
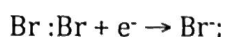
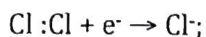
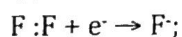
Alcalino-Terreux

3) Halogènes :

Ils appartiennent à la colonne 17 (l'avant dernière), la couche de valence possède sept électrons.

Ils captent facilement un électron pour acquérir la structure électronique du gaz rare qui les suit.

Ce sont des oxydants :



On constate que cette énergie est souvent **négative**. Aussi on définit l'affinité électronique A.E par l'opposée de l'énergie de premier attachement :

$$A.E = - E_{att1}$$

De ce fait :

Lors du processus $X_{(g)} + e^- \rightarrow X_{(g)}^-$ l'énergie « libérée » est l'**affinité électronique** (A.E.). L'affinité électronique traduit l'aptitude d'un atome à pouvoir capter un électron supplémentaire. Plus l'ion X^- est stable, et plus l'A.E. est grande.

L'affinité électronique augmente donc dans une ligne (de la gauche vers la droite) mais reste à peu près constante dans une colonne.

3) Electronégativité :

L'atome lorsqu'il est engagé dans une liaison covalente avec d'autres atomes à plus ou moins tendance à attirer vers lui les électrons des autres atomes. Cette propriété correspond à la tendance à capter (propriété oxydante) ou à céder (propriété réductrice) un électron, qui joue un rôle déterminant dans les réactions chimiques. On mesure cette propriété par l'**électronégativité** χ , grandeur relative qui détermine l'aptitude d'un atome à attirer vers lui le doublet électronique qui l'associe à un autre atome. Ce n'est donc pas une propriété définie pour un atome isolé.

Quand l'E.I et l'A.E d'un atome sont petites, son électronégativité est petite, il est plutôt réducteur (cède un e^-).

Quand l'E.I et l'A.E d'un atome sont grandes, son électronégativité est grande, il est plutôt oxydant (capte un e^-).

Il existe plusieurs échelles de mesure de l'électronégativité (Pauling et Mulliken sont les plus courantes).

Pour l'échelle de Mulliken : $\chi(X) = \frac{1}{2} (A.E(X) + E.I(X))$.

1																	2																
1	H																	He															
	1.0 2.20																	1.0															
	1																	2															
	2																	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne									
2	0.81 0.94	1.43 1.57																	1.95 2.04	1.41 2.35	2.22 3.04	2.17 3.44	2.30 3.98	-									
3	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar									
4	0.93 0.93	1.31 1.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1.61 1.61	1.91 2.19	1.84 2.28	1.80 2.58	2.19 3.16	-															
5	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr															
6	0.85 0.85	0.99 1.00	1.36 1.36	1.54 1.54	1.63 1.63	1.66 1.66	1.55 1.55	1.83 1.83	1.88 1.88	1.91 1.91	1.90 1.90	1.65 1.65	1.62 1.62	2.02 2.02	1.97 2.14	2.18 2.55	2.92 2.96	-															
7	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe															
8	0.82 0.82	0.95 0.95	1.27 1.27	1.33 1.33	1.47 1.47	1.69 1.69	1.92 1.92	2.11 2.11	2.28 2.28	2.20 2.20	1.93 1.93	1.69 1.69	1.78 1.78	2.04 2.04	1.96 2.05	2.08 2.20	2.51 2.60	-															
9	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn															
10	0.79 0.79	0.89 0.89	1.10 1.10	1.24 1.24	1.38 1.38	1.28 1.28	1.94 1.94	2.14 2.14	2.20 2.20	2.28 2.28	2.54 2.54	1.70 1.70	1.62 1.62	1.87 1.87	2.02 2.02	1.8 1.8	2.2 2.2	-															
11	Fr	Ra	Ac																														
	6.5	1.3	-																														

$\rightarrow \chi$ augmente.

L'électronégativité croît lorsque l'on monte dans un groupe et quand on se déplace de gauche à droite dans la classification périodique.

L'élément le plus électronégatif est

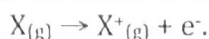
L'élément le moins électronégatif

III- Périodicité des propriétés des atomes

Les réactions chimiques font intervenir principalement des échanges d'électrons entre les atomes, il est donc indispensable de connaître l'énergie nécessaire à la libération ou à la capture d'un électron.

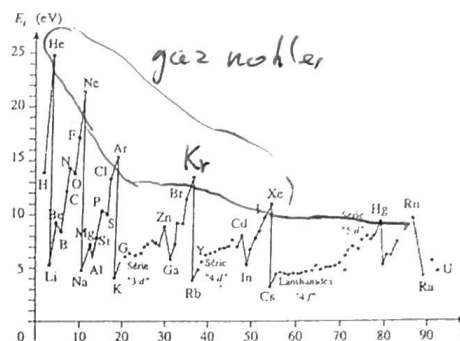
1) Energie de première ionisation :

L'énergie de première ionisation de l'atome X est l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome X (gazeux) dans son état fondamental pour lui arracher un électron. En d'autres termes, c'est l'énergie minimale à fournir pour réaliser, en phase gazeuse, le processus :



C'est l'énergie à fournir pour arracher l'électron le plus externe

La figure ci-contre présente l'évolution de l'énergie de première ionisation (E_i en eV) en fonction du numéro atomique.



(ds tableau: $\rightarrow \uparrow \leftarrow E_i \rightarrow$)

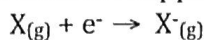
L'énergie de première ionisation augmente quand on monte dans une même colonne et lorsque l'on se déplace de gauche à droite dans la classification périodique. Cette règle générale présente évidemment quelques exceptions.

Remarques :

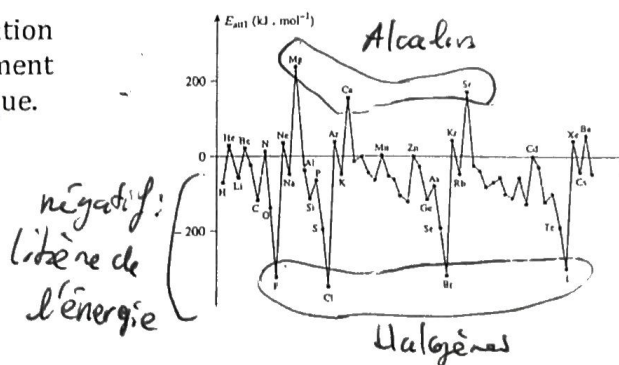
- Les gaz rares sont stables : l'énergie d'ionisation est donc importante.
- Les métaux alcalins ayant un électron externe faiblement lié au noyau, leurs énergies d'ionisation sont faibles.

2) Energie d'attachement et affinité électronique :

L'énergie de premier attachement électronique d'un atome X est l'énergie mise en jeu pour apporter à cet atome gazeux un électron supplémentaire selon le processus :



La figure ci-contre présente l'évolution de l'énergie de premier attachement (E_{att}) en fonction du numéro atomique.



Architecture de la matière

Chap 4 Molécules et solvants

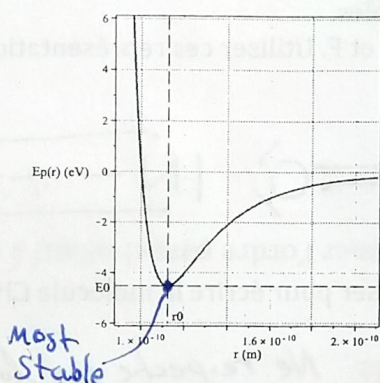
A part les gaz nobles, les éléments chimiques n'existent pas à l'état atomique, seuls. Ils perdent ou captent des électrons pour former des ions plus stables, ou bien se lier à un autre atome pour former une molécule. On parle alors de liaison covalente.

I-Modèle de la liaison covalente

1) Potentiel d'interaction inter-atomique

Soient deux atomes A et B. Le potentiel d'interaction inter-atomique $E_p(r)$ est représenté ci-dessous, r étant la distance entre les atomes A et B.

¹ i.e. énergie potentielle d'interaction



A — r — B
↙
Énergie d'un sys au min
→ syst stable

La force d'interaction est attractive à longue distance (interactions électrons-noyau) et répulsive à courte distance (interaction noyau-noyau). Il existe un minimum en $r=r_0$ correspondant à un équilibre stable du système. La distance r_0 s'interprète comme la longueur de la liaison A-B. L'énergie $E_p(r_0)$ est l'énergie de liaison, c'est à dire l'énergie à fournir à la molécule pour rompre la liaison.

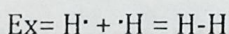
Ordre de grandeur :

Longueur de la liaison : $r_0=100\text{pm}$

Energie de liaison : $|E_l|=1 \text{ à } 10\text{eV}$ ou $100 \text{ à } 1000 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2) Modèle de la liaison covalente-Lewis 1916

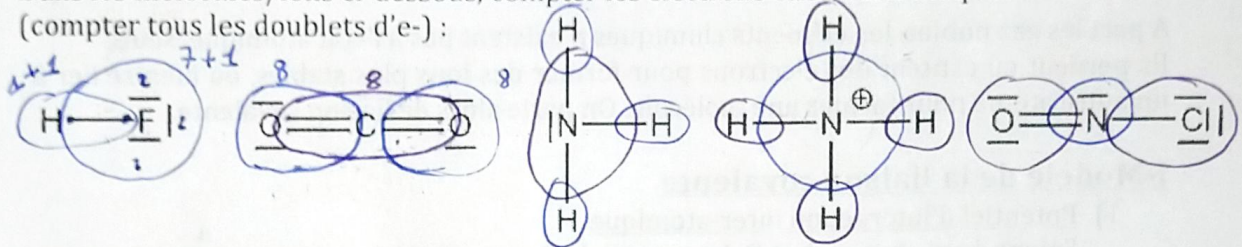
La liaison covalente résulte de la mise en commun d'une paire d'électrons appelée doublet liant, par ces deux atomes.



Seuls les électrons de valence des atomes interviennent dans la formation de cette liaison. Le nombre d'électrons de valence de l'atome d'un élément détermine donc le nombre de liaisons formées. On appelle ce nombre la valence.

3) Règles de stabilité

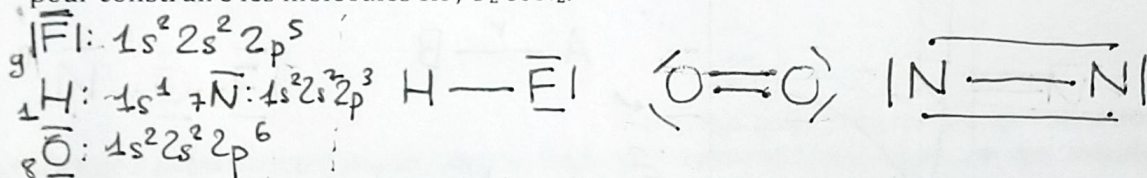
Dans les molécules/ions ci-dessous, compter les électrons entourant chaque atome (compter tous les doublets d'e-) :



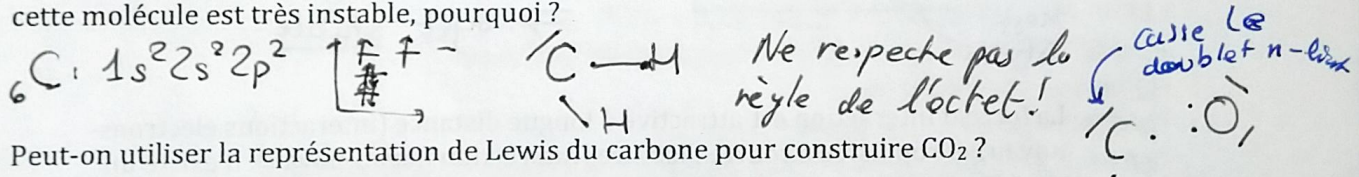
Généralisation : règle de l'octet : les atomes des molécules partagent autant de doublets qu'il leur en est nécessaire pour réaliser un octet c'est-à-dire être entouré de 8 électrons.

Rq : les gaz nobles sont entourés d'un octet d'e- (8 e- dans leur configuration en ns^2np^6) ; leur couche de valence étant saturée, ils sont très stables.

Donner les représentations de Lewis des atomes N, O et F. Utiliser ces représentations pour construire les molécules HF, O_2 et N_2 .



Donner la représentation de Lewis du carbone. L'utiliser pour écrire la molécule CH_4 ; cette molécule est très instable, pourquoi ?

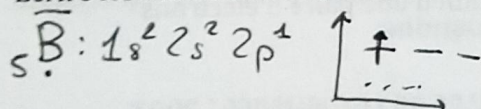


Conclusion : il faut considérer tous les électrons de valence d'un atome (célibataires et appariés) pour savoir combien de liaisons il peut former.

Limites de la règle de l'octet

a- Existence de lacunes

Ecrire les molécules BH_3 et BeH_2 :



Conclusion : les atomes ayant 2 ou 3 électrons de valence ne peuvent pas respecter la règle de l'octet en étant neutre.

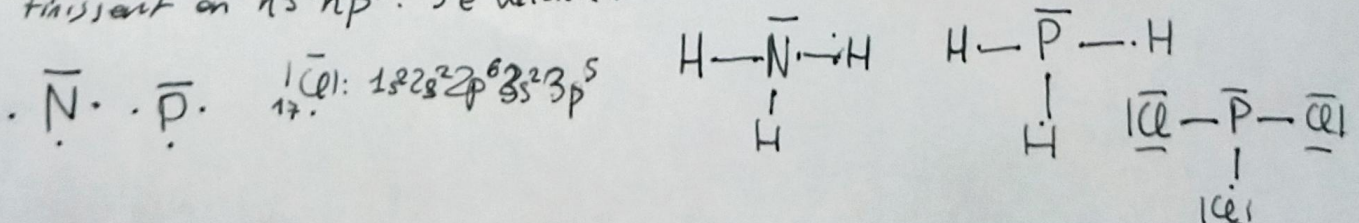
b- Hypervalence des atomes

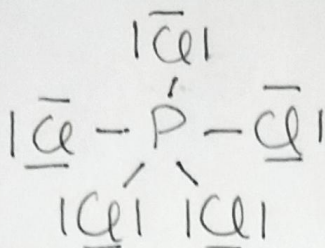
Molécules avec des éléments de la colonne 15. Quels sont les deux premiers éléments ?

Combien ont-ils d'électrons de valence ?

Il existe les molécules NH_3 , PH_3 , PCl_3 . Donner leur représentation de Lewis :

Finissant on ns^2np^3 : 5 e- valence.



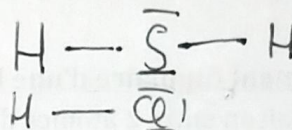
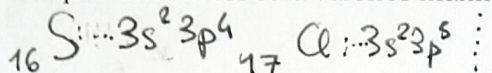
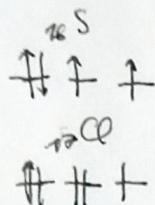


Il existe la molécule PCl_5 ; en revanche, la molécule NCl_5 n'existe pas. Ecrire PCl_5 .

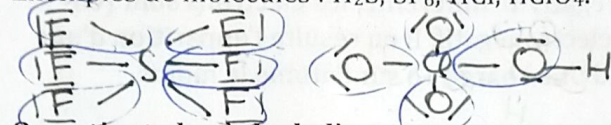
Dans PCl_5 , le phosphore P est **hypervalent**.

Généralisation : à partir de la 3^{ème} ligne, le nombre maximal de liaisons que peut faire un atome est égal au nombre d'électrons de valence (célibataires plus appariés).

Application : pour le soufre et le chlore, donner la valence (nombre de liaisons) respectant l'octet et la valence maximale.



Exemples de molécules : H_2S , SF_6 , HCl , HClO_4 .



On retient : la règle de l'octet est toujours vérifiée pour les atomes de la seconde ligne. A partir de la troisième ligne, les atomes vérifient souvent la règle de l'octet mais peuvent aussi être hypervalents.

4) méthode pour établir le schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion

Pour chaque étape, faire le schéma :

- 1 ➤ Déterminer la configuration électronique de chaque ^{atome} ~~ion~~ et en déduire le nombre total d'électrons de valence N. (en tout)
Si c'est un ion on ajoute ou retranche le nombre de charge.
- 2 ➤ En déduire le nombre de doublets liants et non liants (en tout)
- 3 ➤ Placer les atomes les plus valents au centre, les moins valents à la périphérie, ^{sauv} si l'ordre est donné
- 4 ➤ Placer les liaisons covalentes, les doublets propres, et compléter pour qu'il y ait un maximum d'atomes qui satisfassent à la règle de l'octet/duet.
- 5 ➤ Placer les charges formelles sur les atomes : $Z_{\text{formelle}} = N_{\text{é de valence}} - N_{\text{é de valence dans l'édifice}}$
Ex : H_3O^+

Ex : CN^-

Rq : en cas de doute entre plusieurs schémas de Lewis

- Veillez à ce que la règle de l'octet soit satisfaite

- Il faut qu'il y ait un min de charges formelles

- On attribue préférentiellement les charges formelles négatives aux plus électronégatifs.

II-Molécule polaire

1) Moment dipolaire d'une liaison

Dans une liaison entre 2 atomes d'électronégativité différente, les électrons sont (en moyenne) plus proches de l'atome le plus électronégatif. Il en résulte l'apparition d'une charge partielle négative $-\delta$ sur cet atome d'une charge $+\delta$ sur l'atome le moins électronégatif.

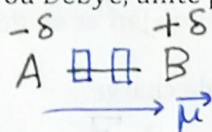
Ainsi, une liaison entre 2 atomes d'électronégativité différente est **polarisée**.

Schéma : $A^{-\delta} - B^{+\delta}$ Les e^- sont plus vers A

Cette polarisation est caractérisée par le moment dipolaire $\vec{p}$ ou $\vec{\mu}$. Ce vecteur est dirigé dans le sens $-\delta \rightarrow +\delta$

Schéma :

Il s'écrit : $\vec{p} = \delta \vec{NP}$ où N est le barycentre des charges négatives, P positives. Sa norme s'exprime en Cm ou Debye, unité plus appropriée à l'échelle $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$



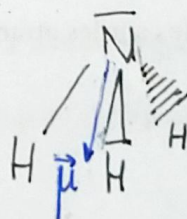
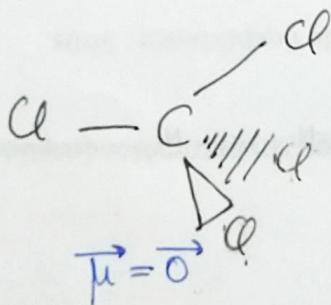
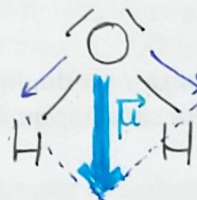
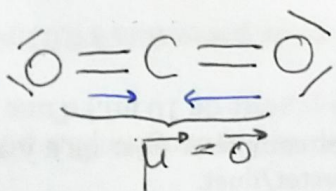
*pas des cm !
c'est des C.m*

2) Moment dipolaire d'une molécule

Dans une molécule, la somme vectorielle des moments dipolaires des différentes liaisons donne le moment dipolaire de la molécule.

Une molécule est dite polaire lorsqu'elle possède un moment dipolaire non nul ; elle est dite apolaire dans le cas contraire.

Donner la direction et le sens du moment dipolaire des molécules suivantes : H_2O , CO_2 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , NH_3



III-Forces intermoléculaires

interaction forte

La liaison covalente explique la cohésion des molécules. Comment expliquer la cohésion des liquides ? des solides ?

interaction faible

1) Interaction de Van der Waals

Dans une molécule neutre, le barycentre des charges négatives N et P le barycentre des charges positives peuvent ne pas coïncider. La molécule est polaire et possède un moment dipolaire permanent. Ce sont les forces d'interaction électrique entre les moments dipolaires électriques des molécules que l'on appelle force intermoléculaires de Van der Waals.

a) Interaction dipôle permanent-dipôle permanent. Terme de Keesom

Ex : HCl est polaire. Dans un gaz HCl, chaque molécule possède un moment dipolaire. Ces différents moments dipolaires interagissent et s'attirent.

Plus le moment dipolaire est important, plus les forces intermoléculaires sont intenses.

b) Interaction dipôle permanent-dipôle induit. Terme de Debye

Soit un mélange de molécules polaires et apolaires. Les molécules polaires, créent un champ électrique qui va polariser les molécules apolaires. Elles acquièrent un moment dipolaire induit.

On retient : **plus une molécule comporte d'électrons, plus elle est polarisable, plus les forces inter-moléculaires sont intenses.**

c) Interaction dipôle induit-dipôle induit. Terme de London

Ex : considérons du benzène C_6H_6 , à l'état liquide. Il est apolaire. Il n'y a pas d'interactions entre les molécules. Il ne devrait pas exister à l'état gazeux. Or ce n'est pas le cas.

D'un point de vue microscopique, le nuage électronique est changeant, donc la molécule possède un moment dipolaire changeant, nul en moyenne. Les molécules se polarisent et s'attirent fortement.

Plus une molécule apolaire est grosse, plus elle peut se polariser. Plus elle est polarisable, plus les forces inter-moléculaires sont intenses.

d) Energie potentielle de Van der Waals

La somme des termes précédents auxquels on ajoute la répulsion à très courte distance entre nuages électroniques donne le potentiel de Van der Waals :

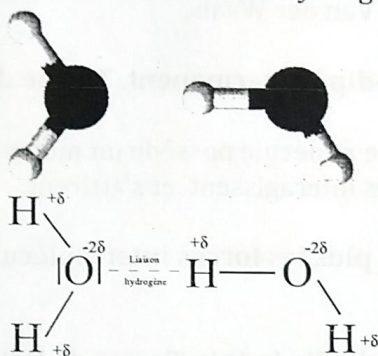
$$E_{pvdw} = \frac{b}{r^{12}} - \frac{a}{r^6}$$

Ordre de grandeur : $E_{pvdw} = 1 \text{ à } 10 \text{ kJ/mol}$; longueur de la liaison de VdW = 500 pm

2) Liaison hydrogène

La prise ne compte de la force de van der Waals n'explique pas la valeur de certaines grandeurs physiques : par exemple, le modèle précédent prédit une température de fusion de -75°C pour l'eau pure sous 1 bar, au lieu de 0°C constaté. Il faut donc supposer l'existence d'un autre type de liaison entre les molécules d'eau : c'est la liaison hydrogène.

Dans l'eau, la charge partielle portée par l'hydrogène et très importante du fait de la grande différence d'électronégativité entre O et H. De ce fait, un doublet non liant d'une molécule d'eau est très attiré par un atome d'hydrogène d'une autre molécule. C'est la liaison hydrogène



Ordre de grandeur :

$E = 10 \text{ à } 50 \text{ kJ/mol}$;

Longueur de la liaison $\approx 300 \text{ pm}$

3) Interprétation de quelques propriétés physico-chimiques.

Pour interpréter les grandeurs physiques, il faut regarder du côté des liaisons intermoléculaires.

a) Température de transition de phase

Plus les forces de Van der Waals sont importantes plus les températures de fusion et vaporisation sont élevées.

L'existence de liaison hydrogène augmente de façon considérable les températures de fusion et vaporisation.

b) caractéristique d'un solvant

Les forces mises en jeu entre solutés et solvant dépendent de son caractère polaire, de son caractère protique et de sa permittivité relative ϵ_r .

On classe les solvants selon les trois caractéristiques :

-pouvoir ionisant : capacité du solvant à transformer en une paire d'ions un soluté ionique (NaCl) ou un composé moléculaire ionisable (HCl) . Il est d'autant plus ionisant que son moment dipolaire est grand.

Ex : l'eau.

-pouvoir dissociant d'un solvant est défini comme sa capacité à dissocier une paire d'ions. Plus la permittivité relative ϵ_r est grande, plus l'interaction anion-cation est affaiblie dans ce solvant. C'est le cas de l'eau.

-Un solvant est dit protique s'il est capable d'établir des liaisons hydrogène avec le soluté. C'est le cas de l'eau.

Propriétés

- ❖ Lors de la mise en solution d'un composé ionique, il y a les trois étapes suivantes :

- ionisation : le composé ionique est transformé en paire d'ions.
- dissociation : l'anion et le cation sont séparés.
- solvatation : les molécules de solvant forment des liaisons faibles (Van der Waals, hydrogène...) avec les ions.

- ❖ Miscibilité de deux solvants.

On dit que deux solvants sont miscibles si leur mélange constitue une phase homogène.

Deux solvants peuvent être -totalement miscibles

- partiellement miscibles : deux phases différentes mais chaque phase est un mélange de deux corps purs à proportion différente.
- non miscibles : deux phases, mais chaque phase ne contient qu'un corps pur.

Pour interpréter la miscibilité, il faut comparer l'intensité des forces intermoléculaires entre molécules identiques avec les forces intermoléculaires entre molécules différentes : ce sont les liaisons faibles qui peuvent s'établir entre les molécules des deux espèces qui déterminent si les deux liquides sont miscibles.

- ❖ Choix d'un solvant

- les espèces chimiques polaires ou fortement polarisables sont très solubles dans les solvants polaires. A l'inverse, les espèces apolaires et/ou peu polarisables sont peu solubles dans l'eau.
- les espèces protiques sont très solubles dans les solvants protiques.
- les espèces apolaires se dissolvent bien dans les solvants apolaires.