

Chapitre 1 - Atomistique et structure des édifices polyatomiques

I. Rappel de cours

1. Les constituants de l'atome, la masse atomique, la mole

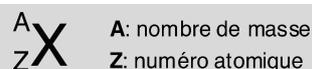
Le modèle planétaire de l'atome à la suite de l'expérience de Rutherford :

- Un centre concentrant la quasi-totalité de la masse et chargé > 0 au sein d'un espace essentiellement vide : c'est le **noyau atomique**.
- Des **électrons** circulent à grande vitesse dans cet espace, constituant ce qu'on appelle un « nuage électronique ».
- L'ensemble est électriquement neutre.

Particules	Masse (g)	Charge (C)	Symbole
Protons	$1,67252 \cdot 10^{-24}$	$+ 1,6022 \cdot 10^{-19}$	Z
Électrons	$9,1095 \cdot 10^{-28}$	$- 1,6022 \cdot 10^{-19}$	Z (car atome neutre)
Neutrons	$1,67252 \cdot 10^{-24}$	Pas de charge	N

A : le nombre de masse : $A = Z + N$, A représente le nombre de nucléons (protons et neutrons).

La notation conventionnelle d'un atome d'un élément X est :



Isotopes : ce sont des nucléides de même valeur de Z (donc du même élément) mais de nombres N de neutrons différents. Leurs propriétés chimiques sont essentiellement identiques, par contre les propriétés physiques peuvent différer.

Exemple : l'élément hydrogène comprend trois isotopes de masses très différentes : protium (99,985 %), deutérium (0,015 %) et tritium radioactif (env. 10^{-7}).

Référence pour les masses atomiques (convention internationale I.U.P.A.C.) : la masse de l'isotope de carbone ^{12}C (6 protons et 6 neutrons) vaut exactement 12 unités de masse atomique (uma ou Da).

La **mole**, unité internationale du chimiste : quantité de substance contenant autant de particules (atomes, molécules, ions) qu'il y a d'atomes dans exactement 12 grammes de carbone ^{12}C .

Nombre d'Avogadro

1 mole = $6,022 \cdot 10^{23}$ « particules » ; 1 uma = $1,66 \cdot 10^{-24}$ g ; 1 g = $6,022 \cdot 10^{23}$ uma

2. Le modèle atomique de Bohr, la quantification, les niveaux d'énergie

Le modèle de Bohr :

- Nombre donné d'orbites circulaires (stationnaires) (Figure 1)
- Une orbite = **une couche électronique = niveau d'énergie défini par :**

$$E_n = -A \frac{1}{n^2} \text{ avec } A = f(m, e, \epsilon_0, h) = 13,6 \text{ eV et } 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

n : nombre quantique principal
- Sur ces orbites, l'électron ne rayonne pas d'énergie

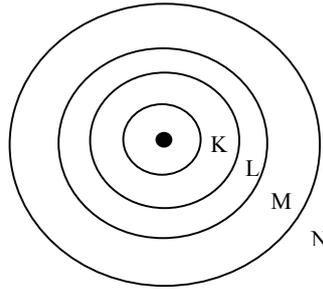


Figure 1 : Représentation des orbites stationnaires, niveaux d'énergie

Une **transition électronique** : passage de l'électron d'un niveau permis à un autre niveau permis, dans un sens ou dans l'autre. Chaque transition électronique s'accompagne d'une émission (ou d'une absorption) d'une radiation de longueur d'onde λ (Figure 2).

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad \lambda : \text{longueur d'onde de la radiation émise}$$

c : célérité de la lumière dans le vide avec $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
h : constante de Planck, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

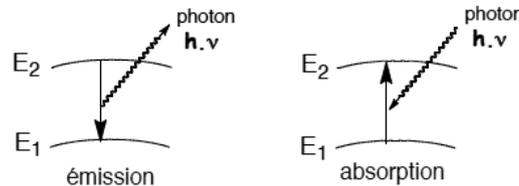


Figure 2 : Transitions électroniques avec émission ou absorption d'un photon

Le modèle de Bohr ne permet pas d'expliquer toutes les raies de l'hydrogène (Figure 3) :

- Existence de transitions supplémentaires
- Existence d'orbites stationnaires supplémentaires (atome de Bohr-Sommerfeld)
- Un niveau d'énergie principal peut comporter des sous-niveaux
- Deux autres nombres quantiques sont alors définis :
 - o **l**, nombre quantique secondaire (caractérise un sous-niveau)
 - o **m**, nombre quantique magnétique.

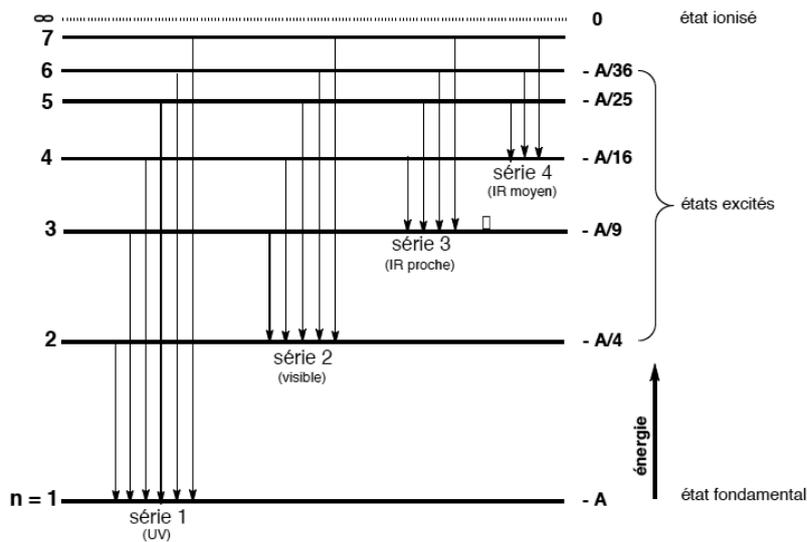


Figure 3 : Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène, transitions électroniques et séries du spectre d'émission

3. Le modèle ondulatoire de l'atome, la probabilité de présence de l'électron autour du noyau, les orbitales atomiques

a. Insuffisance du modèle de Bohr, nécessité d'une approche probabiliste

Le modèle de Bohr-Sommerfeld n'est pas généralisable au **cas des atomes polyélectroniques** et est en contradiction avec le **principe d'incertitude de Heisenberg** – il n'est pas possible de considérer l'électron autour du noyau comme une particule dont position et vitesse peuvent être connues à tout instant - c'est pourquoi il faut s'intéresser à **la probabilité de présence de l'électron autour du noyau** et être capable de définir une région de l'espace où cette probabilité sera maximale.

b. Nombre quantique de spin - Valeurs permises des nombres quantiques

Un 4^e nombre quantique est introduit pour tenir compte que l'électron se comporte en particule pouvant tourner sur elle-même dans un sens ou dans l'autre, d'où son nom : **nombre quantique de spin s**.

c. Les orbitales atomiques

Dans ce modèle, l'orbite stationnaire devient l'**orbitale atomique** : région de l'espace où l'électron a le plus de chance de se trouver.

Une couche électronique correspond à un ensemble d'orbitales atomiques (O.A.) ayant même valeur du nombre principal n.

Dans la théorie ondulatoire, **au mouvement de l'électron autour du noyau est associée une onde stationnaire**. L'amplitude de cette onde est donnée par la **fonction d'onde ψ** . ψ est reliée à l'énergie par la résolution d'une équation différentielle (Schrödinger). En fait, on considère ψ^2 qui a un sens correspondant à la densité

volumique de la probabilité de présence P de l'électron en un point donné ($dP = \psi^2 dv$). **La probabilité de présence de l'électron est la même en tout point d'une O.A.** Les fonctions d'onde sont caractérisées par les nombres quantiques n , l et m .

Le nombre secondaire ou azimutal l caractérise la forme de l'O.A., lui donne un nom et définit **une sous-couche électronique (n, l)**. Suivant les valeurs de l , nombre secondaire et de m , nombre magnétique, on distingue :

- $l = 0$: 1 orbitale **s** (sharp) sphérique (Figure 4) : le noyau est au centre de la sphère et la probabilité de présence de l'électron ne dépend pas de la direction autour du noyau ;
- $l = 1$: 3 orbitales **p** (principal) avec deux lobes symétriques et des orientations perpendiculaires (Figure 4) : le noyau est (au centre) à la jonction des deux lobes et il existe une direction privilégiée pour la probabilité de présence de l'électron ;
- $l = 2$: 5 orbitales **d** (diffuse) de formes complexes et de géométries différentes ;
- $l = 3$: 7 orbitales **f** (fundamental).

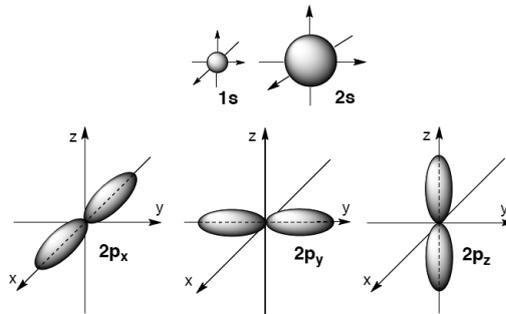


Figure 4 : Représentation des orbitales atomiques s et p d'un atome

Les O.A. possèdent des niveaux d'énergie propres (Figure 5).

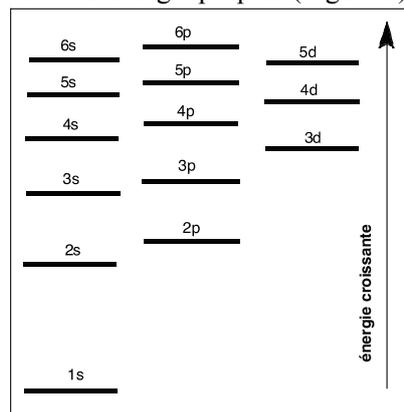


Figure 5 : Niveaux d'énergie des O.A.

En résumé, pour décrire les électrons des atomes des 92 éléments :

Nombre quantique	Symbole	Valeur	Signification
principal	n	entière de 1 à 7	Couche électronique, Niveau
secondaire	l	entière de 0 à n-1	Sous-niveau, Géométrie de l'O.A.
magnétique	m	entière de -l à +l	Orientation dans l'espace de l'O.A.
de spin	s	-½ ou +½	Rotation de l'électron

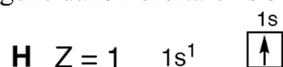
Et :

n	l	m	Nombre d'O.A.	Nombre d'électrons	
5	3	5 f	-3 -2 -1 0 1 2 3	7	14
	2	5 d	-2 -1 0 1 2	5	10
	1	5 p	-1 0 1	3	6
	0	5 s	0	1	2
4	3	4 f	-3 -2 -1 0 1 2 3	7	14
	2	4 d	-2 -1 0 1 2	5	10
	1	4 p	-1 0 1	3	6
	0	4 s	0	1	2
3	2	3 d	-2 -1 0, 1 2	5	10
	1	3 p	-1 0 1	3	6
	0	3 s	0	1	2
2	1	2 p	-1, 0, 1	3	6
	0	2 s	0	1	2
1	0	1 s	0	1	2

d. Règles et principes du remplissage électronique des orbitales atomiques

Un électron dans une orbitale est décrit par un ensemble (n, l, m, s). On utilise le modèle de la case quantique qui symbolise une O.A.

Exemple: l'électron de l'hydrogène dans l'orbitale 1s s'écrit $1s^1$.



Configuration électronique : modèle de distribution des électrons d'un atome de numéro atomique Z autour du noyau et dans les O.A. des différents niveaux.

État quantique fondamental : le système « atome » (noyau + électrons) a son énergie totale minimale.

États quantiques excités. Avec un apport d'énergie (lumière par ex.) les électrons périphériques peuvent passer sur un niveau supérieur. Il y a restitution d'énergie (lumière) lors du retour à l'état fondamental. Un état excité peut, dans certains cas, permettre l'établissement des liaisons requises pour la formation d'une structure polyatomique donnée.

Ainsi, pour rendre compte de la formation de 4 liaisons avec l'atome de carbone, l'état fondamental s'avère insuffisant. Un électron 2s est alors promu au

niveau supérieur 2p (énergie dépensée compensée par une répartition favorable et par la construction d'un édifice stable) (Figure 6).

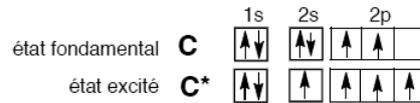


Figure 6 : Configuration électronique du carbone à l'état fondamental et à l'état excité

Le remplissage des O.A. à l'état fondamental s'effectue en respectant trois règles et principes. La règle de Klechkovski (Figure 7) permet de mémoriser le processus et de l'appliquer pour toute valeur de Z .

Principe de stabilité (énergie minimale). La répartition des électrons s'effectue en commençant par les couches de plus basse énergie : remplissage progressif des niveaux et sous-niveaux pour les éléments de $Z = 1$ à 18 puis selon la règle de Klechkovski.

Principe d'exclusion de Pauli. Deux électrons dans un atome ne peuvent être décrits par le même ensemble (n, l, m, s) , c'est-à-dire ne peuvent être dans le même état quantique. Si deux électrons d'un même atome ont les mêmes valeurs (n, l, m) , alors ils diffèrent nécessairement par leurs spins : appariés, antiparallèles.

Règle de Hund. Les électrons situés sur une sous-couche donnée (même valeur de l) tendent à « garnir » le plus possible d'O.A. et ensuite seulement à finir de les remplir (avec des spins opposés).

Une **exception** à la règle de Hund concerne les configurations en nd^5 et nd^{10} . Celles-ci correspondent à une énergie inférieure et confèrent donc davantage de stabilité (à fortiori pour la seconde où toutes les O.A. d sont remplies). C'est pourquoi elles seront de préférence adoptées si le déplacement d'un seul électron permet de les atteindre.

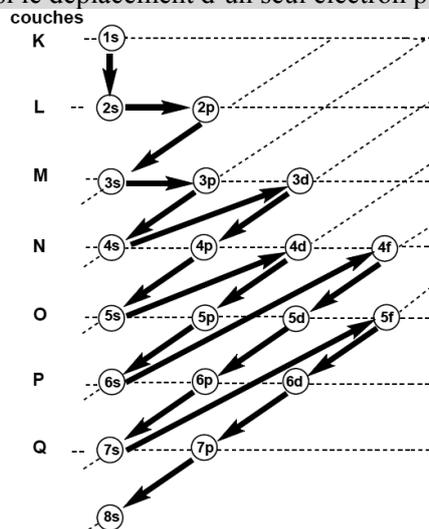


Figure 7 : Règle de Klechkovski

4. La classification périodique des éléments, propriétés périodiques

a. Constitution

La classification périodique des éléments (C.P.E.) permet de classer les éléments par ordre croissant des valeurs du numéro atomique Z selon :

- **7 lignes : périodes** (Z croît de gauche à droite, n identique, remplissage de la couche externe)
- **18 colonnes : famille** (Z croît de haut en bas, même configuration électronique externe d'où propriétés physiques ou chimiques voisines)

La C.P.E. est un outil qui permet de prévoir les propriétés d'un élément suivant sa position dans le tableau périodique.

Les métaux de transition comportent des sous-couches d incomplètes (à partir du scandium $Z = 21$) et donnent facilement des cations (plusieurs degrés d'oxydation possibles).

b. Propriétés périodiques

Certaines notions sont regroupées ici alors qu'elles concernent l'atome engagé dans une liaison c'est-à-dire une mise en commun d'électrons.

L'énergie d'ionisation correspond à l'énergie minimale requise pour arracher un électron d'un atome pris à l'état gazeux et à l'état quantique fondamental. $E_i > 0$.



Le rayon de covalence (ou **rayon atomique**) est la moitié de la distance entre les noyaux de deux atomes liés d'un élément dans le corps simple.

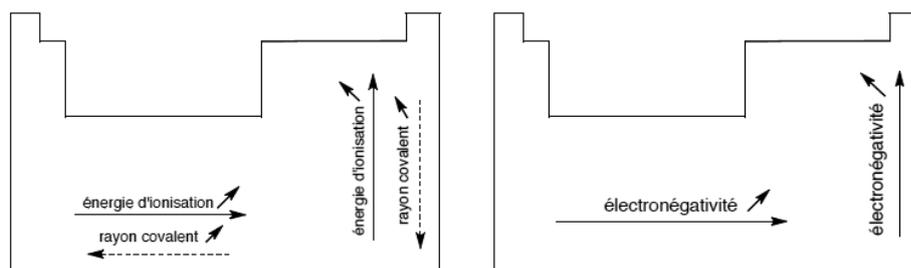
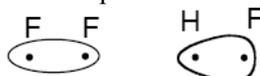


Figure 8 : Variation de l'énergie d'ionisation, du rayon de covalence et de l'électronégativité

L'électronégativité est la tendance qu'a un atome à attirer vers lui les électrons de liaison dans une liaison covalente. Une liaison covalente dissymétrique, A-B, est **polaire**.

Le fluor est plus électronégatif que l'hydrogène et la molécule H-F est polaire car le nuage électronique est déformé au profit du fluor.



L'échelle de Pauling est la plus simple des échelles d'électronégativité utilisées. Le fluor est l'élément le plus électronégatif avec un indice de 4.

c. Le moment dipolaire

Dans les liaisons polaires, il existe deux charges partielles $-\delta$ et $+\delta$ situées à une distance donnée ; cela constitue un dipôle électrostatique, caractérisé par un moment dipolaire μ dont l'unité est le Debye (D) avec $1 D = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.}$

Le moment dipolaire d'une liaison est un vecteur (Figure 9). Le moment dipolaire d'une molécule est donc la somme vectorielle de tous les moments dipolaires des liaisons de la molécule :

- Somme vectorielle nulle = molécule apolaire
- Somme vectorielle non nulle = molécule polaire.

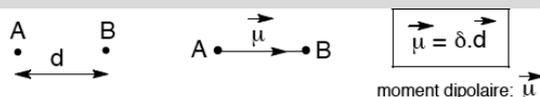


Figure 9 : Polarité d'une molécule dissymétrique, moment dipolaire

5. Les liaisons chimiques

a. Les liaisons fortes

Les différentes liaisons fortes sont :

- La liaison ionique : formée entre deux atomes d'électronégativités très différentes (une différence d'indices de Pauling ≥ 2) avec transfert complet du doublet de liaison sur l'un des atomes ;
- La liaison métallique : structure tridimensionnelle ordonnée d'atomes où circulent les électrons de valence (cohésion, conductivité électrique)
- La liaison covalente : formée entre deux atomes par une mise en commun de 2 électrons. Les atomes interagissent entre eux de façon à aboutir à une configuration plus stable c'est-à-dire plus favorisée que les atomes isolés ; le maximum de stabilité correspondant à la configuration électronique d'un gaz rare.

b. Les liaisons faibles, liaison par pont hydrogène

La liaison par pont hydrogène (ou liaison hydrogène) est un type particulier d'interaction dipôle-dipôle, la plus forte, entre l'atome H lié à un atome électronégatif (N-H, O-H, S-H, F-H) et un autre atome électronégatif, N, O, F, S... La liaison hydrogène la plus importante implique l'atome O. Lorsqu'une liaison hydrogène interne peut s'établir, les possibilités de liaisons hydrogène intermoléculaires sont alors réduites et les molécules seront plus facilement dissociables (d'où influence sur les températures de changements d'états).

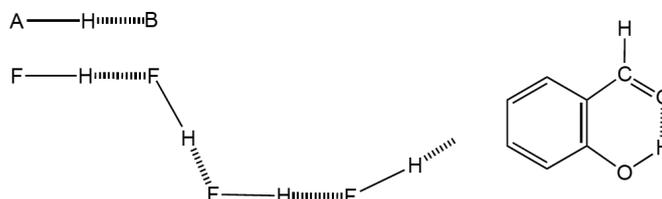


Figure 10 : Principe de la liaison par pont hydrogène, exemple de HF, exemple d'une liaison hydrogène intramoléculaire