

CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES DES ATOMES

L'atome peut être visualisé comme un noyau sphérique central ($\approx 10^{-14}$ m) contenant Z protons ($q=+e$, $m_p \approx 1.67 \times 10^{-27}$ kg) et N neutrons ($q=0$, $m_n \approx 1.67 \times 10^{-27}$ kg) autour duquel gravite un cortège électronique ($\approx 10^{-10}$ m) de Z électrons ($q=-e = -1.6 \times 10^{-19}$ C, $m_e \ll m_p$)

L'ensemble $N+Z = A$ représente le nombre de nucléons.

- A est aussi appelé "nombre de masse", car il représente sensiblement la masse de l'atome en u.m.a. ($1 \text{ u.m.a.} = \frac{1}{N_A} \text{ g}$) ou la masse d'une seule mole d'atomes en grammes.
- Z est appelé numéro atomique car il permettra ensuite de classer l'élément associé.
- La cohésion du noyau est assurée par des forces nucléaires de très courte portée tandis que la cohésion de l'atome est assurée par des forces électromagnétiques.

L'élément chimique de symbole X est associé au nombre de protons dans le noyau Z . À un même élément peuvent correspondre plusieurs atomes isotopes ${}^A_Z X$ et ${}^{A'}_Z X$ (nb. neutrons \neq).

- L'atome ${}^{12}_6\text{C}$ sert à définir l'unité de masse atomique: $1 \text{ u.m.a.} = \frac{1}{12} m({}^{12}_6\text{C})$
- et l'unité de quantité de matière: $1 \text{ mole} = \text{nb. atomes dans } 12 \text{ g de } {}^{12}_6\text{C} \Rightarrow N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- La masse molaire d'un élément est la moyenne des masses isotopiques: $M = \sum x_i M_i$

La spectroscopie atomique prouve l'existence de niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome. En effet, les spectres d'absorption ou d'émission ne sont pas continus mais présentent des raies.

- Bohr, à partir du modèle planétaire de Rutherford, attribue à chaque orbite électronique une charge quantifiée $E(n)$.

- Un photon est émis lorsque l'atome passe d'un niveau d'énergie supérieur à inférieur:

$$\text{quantum d'énergie: } h \nu_{n,m} = E(m) - E(n).$$

- Les diagrammes énergétiques se déduisent des résultats expérimentaux, simplement pour l'hydrogène ($E(n) = -\frac{13,6}{n^2}$ en eV) et plus difficilement pour les autres atomes (nécessité de sous-niveaux énergétiques s, p, d, \dots).

La mécanique quantique prouve que l'état probabiliste d'un électron est caractérisé par le quadruplet:

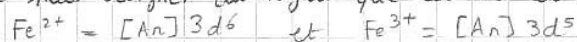
- n : nombre quantique principal ($n = 1, 2, 3, \dots$) définit la couche énergétique (K, L, M)
- l : nombre quantique secondaire ($0 \leq l \leq n-1$) définit la sous-couche énergétique
($l=0 \rightarrow s$; $l=1 \rightarrow p$; $l=2 \rightarrow d$; $l=3 \rightarrow f$)
- m_l : nombre quantique magnétique ou tertiaire ($-l \leq m_l \leq l$), il y a donc dégénérescence des niveaux d'énergie: pour $l=1$, il y a trois sous-niveaux possibles p_{+1}, p_0, p_{-1}
- m_s : nombre quantique magnétique de spin ($m_s = \pm \frac{1}{2}$) associé au mouvement propre de l'électron. À une valeur de n correspond $2n^2$ états électroniques possibles.

Les configurations électroniques d'un atome à l'état fondamental découlent des:

- principe d'exclusion de Pauli: il est impossible que 2 électrons possèdent 4 nombres quantiques $=$.
- principe de stabilité de Klechkowsky: $E(n, l)$ est une fonction croissante de $n+l$, et si égalité de n .
- principe de remplissage de Hund: les électrons se disposent dans l'ordre des énergies croissantes, et en maximisant le nombre de spin $S = \sum m_s$.

Exemple: ${}_{26}\text{Fe} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 3d^6 4s^2 = [\text{Ar}] 3d^6 4s^2$

Les électrons $4s$ sont plus éloignés du noyau que les $3d$ et plus facilement arrachés.



CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS.

Mandéléïeff a imaginé dès 1869 un tableau périodique sous forme de colonnes, précurseur à notre classification périodique actuelle. Les éléments étaient classés alors par masse atomique croissante, alors qu'ils le sont désormais par numéro atomique. L'analyse chimique puis la physique nucléaire ont permis de découvrir plus de 110 éléments.

La classification actuelle correspond à un tableau à 18 colonnes (s: 1-2, d: 1-10, p: 1-6), les éléments f: 1-14 étant sortis du tableau.

- Une ligne ou période correspond à une même valeur de n pour la couche externe.
- Une colonne ou famille correspond à une même configuration de valence.
- Le tableau peut être séparé en blocs s, p, d, f selon le type d'électrons externes mis en jeu.

Les propriétés physiques atomiques ont une évolution continue dans la classification périodique.

- L'énergie de première ionisation EI_1 est associée à $\#$



soit en eV soit en kJ.mol⁻¹ (pour une mole d'atomes) avec 1eV \equiv 96,5 kJ.mol⁻¹

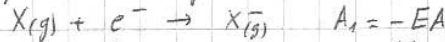
L'ionisation peut se poursuivre $EI_2 > EI_1$ etc...

- L'énergie de premier attachement électronique A_1 est associée à



La capture peut se poursuivre : désormais $A_2 > 0$

- L'affinité électronique EA correspond à :



Un halogène qui fixe spontanément ($A_1 < 0$) un électron a une EA positive et élevée.

- L'électronégativité mesure la tendance d'un élément à attirer les électrons d'un doublet.

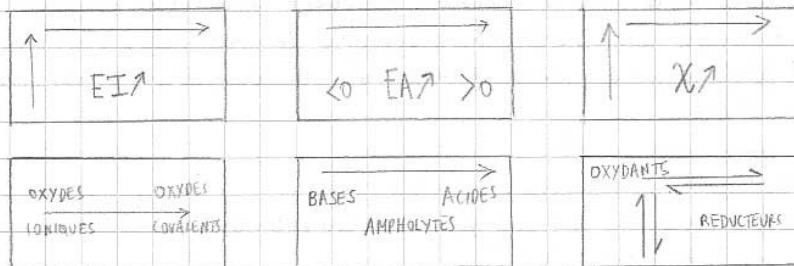
Echelle de Mulliken : $\chi_M = k \frac{EI_1 + EA}{2}$ avec $k = 0,317 \text{ eV}^{-1}$.

Echelle de Pauling : χ_P se déduit d'énergies de liaison.

Les propriétés chimiques peuvent se déduire de la position dans la classification :

- caractère métallique plus marqué droite à gauche et de haut en bas (métal \Rightarrow électrons libres)
- Formation d'oxydes ioniques pour les métaux (ion O^{2-}) et covalent pour les non-métaux, donc évolution d'une chimie ionique vers covalente de gauche à droite.
- Caractère basique ou amphotère des oxydes métalliques, caractère acide des oxydes non métalliques, donc évolution du caractère basique vers acide de gauche à droite.
- Caractère oxydant couplé à l'électronégativité : alcalins très réducteurs, tandis qu'halogènes très oxydants.

Quelques variations...



STRUCTURE ELECTRONIQUE DES MOLECULES

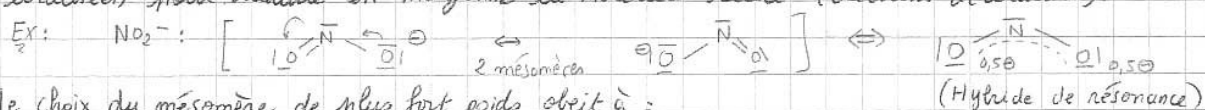
Une liaison chimique résulte des interactions coulombiennes entre les deux atomes. Le minimum d'énergie du système AB définit la longueur de la liaison et l'énergie cohésive.

Lewis définit une liaison covalente comme une mise en commun de deux électrons (doublet de liaison entre A et B, liaison localisée).

A partir des atomes usuels H , $\cdot\dot{C}\cdot$, $\cdot\dot{N}\cdot$, $\cdot\dot{O}\cdot$, $\cdot\dot{F}\cdot$, $\cdot\dot{P}\cdot$, $\cdot\dot{S}\cdot$, $\cdot\dot{Cl}\cdot$ on bâtit les diverses molécules en respectant :

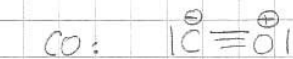
- règle du duet pour l'hydrogène ($\rightarrow He$) : $H-H$
- règle de l'octet pour atomes de la ligne $n=2$ ($C, N, O, F \rightarrow |Ne|$) : $H-\overset{\ominus}{O}-H$, $\langle O=C=O \rangle$ (notion de liaison σ simple et de liaison double $\sigma+\pi$)
- Il peut exister un électron célibataire ($\langle N \equiv O \cdot \rangle$) ce qui confère à la molécule une tendance à la dimérisation, et un caractère paramagnétique.
- Il peut exister une lacune électronique ($\langle BH_3 \rangle$) ce qui définit un acide de Lewis, ce dernier réagissant avec une base de Lewis ($\langle NH_3 \rangle$)
- Il peut apparaître des charges formelles, bien que l'édifice soit neutre
- Extension de l'octet (hypervalence) à partir de la ligne $n=3$, en raison de l'existence des niveaux $3d$. La valence maximale est désormais égale au nombre d'électrons de la couche externe (PCl_5 ou SF_6)

La théorie de la mésomérie intervient quand une formule de Lewis unique ne traduit pas les propriétés de la molécule réelle. On écrit plusieurs formes limites dites mésomères (liaisons localisées) pour traduire en moyenne la molécule réelle (électrons délocalisés)



Le choix du mésomère de plus fort poids obéit à :

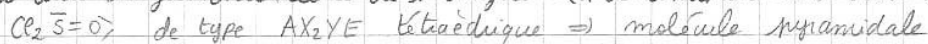
1. règle de l'octet prioritaire (atomes ligne $n=2$)
2. absence de séparation de charges
3. charges en accord avec l'électronégativité
4. même poids si mésomères équivalents.
5. extension de l'octet préférable pour ligne $n \geq 3$ car séparation de charge moindre.



La méthode VSEPR (Gillespie) prévoit la géométrie d'un édifice en minimisant les répulsions entre les diverses paires électroniques autour d'un atome central A.

- AX_2 linéaire, AX_3 trigonale, AX_4 tétragonale, AX_5 bipyramide trigonale, AX_6 octaédrique.
- les doublets non liants (E) ou les liaisons multiples (Y) sont toujours assimilés à des liaisons simples (plus volumineuses : $AX_n E_p Y_q \Rightarrow AX_{n+p+q} \Rightarrow$ géométrie globale).

On déduit alors la géométrie réelle de l'édifice en se limitant aux seuls noyaux.



- les doublets non liants ne doivent pas être comptés s'ils participent à une délocalisation électronique.

Tout édifice est caractérisé par :

- ses paramètres géométriques : longueurs I_{AB} et angles de liaisons ;
- ses paramètres énergétiques : énergies de liaison D_{AB} associées à : $AB_g \rightarrow A_g + B_g$
- ses paramètres électriques : moment dipolaire

$$\|\vec{\mu}_{AB}\| = (\delta e) I_{AB} \text{ avec } \delta \text{ pourcentage de caractère ionique de la liaison.}$$

les moments dipolaires s'ajoutent vectoriellement : $\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i$

INTERACTIONS DE FAIBLE ENERGIE

- Les molécules n'ont pas d'existence individuelle en phase solide ou liquide : il existe des forces intermoléculaires (liaisons faibles).

Les forces de Van der Waals

Ce sont des interactions attractives dipôle-dipôle de 3 types :

- dipôles permanents : effet d'orientation de Keesom.
- dipôle permanent-dipôle induit : effet d'induction de Debye.
- dipôles instantanés : effet de dispersion de London.

L'énergie répulsive des nuages électroniques à très courte distance vient compenser l'attraction électrostatique et définit la longueur (de 0,3 à 0,5 nm) et l'énergie de liaison de Van der Waals (de 1 à 10 kJ.mol⁻¹).

Ces forces expliquent la faible stabilité des cristaux moléculaires ou les interactions des gaz réels. Elles augmentent, comme les constantes physiques, avec la taille des molécules.

La liaison hydrogène

C'est un cas particulier des forces de Van der Waals, plus énergétique (20 à 30 kJ.mol⁻¹) : interaction dipôle-dipôle de type $A^{\delta-} \cdots H^{\delta+} \cdots B$.

La petitesse de H et le fait que A et B restent peu volumineux (ligne n=2, N, O, F) permettent une forte approche : liaison H courte \Rightarrow forte énergie.

Les liaisons H intermoléculaires augmentent les constantes physiques, tandis que les intramoléculaires (chélation) diminuent les constantes physiques.

- La solubilité dans divers solvants s'interprète également en termes de forces de Van der Waals ou de liaisons H.