UE1 - Chimie Générale : Atomistique

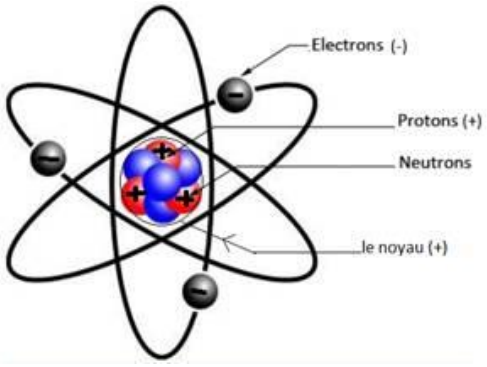
Thomson 1897 : découverte de l'électron
- → Modèle plum-pudding : atome = sphère remplie d'1 substance électriquement positive et fourrée d'e- négatifs

Rutherford 1912 : découverte du noyau => atome = espace vide + partie centrale dense chargée positivement (noyau)
- → Modèle d'atome planétaire

Découverte des nucléons : proton, interaction forte, neutron

Gell-Mann et Zweig 1969 : nucléons ne sont pas des particules élémentaires => quarks
- → Proton = 2 quarks up + 1 quark down
- → Neutron = 1 quark up + 2 quarks down

Structure de l'atome :
$q = -1.602 \times 10^{-19}$ C
$R_{atome} \sim 10^{-10}$ m
$m_e = 9.1094 \times 10^{-31}$ kg
$R_{noyau} \sim 10^{-15}$ m
$q_p = e = 1.602 \times 10^{-19}$ C
$q_n = 0$
$m_p = m_n \sim 1.97 \times 10^{-27}$ kg
$m_n = 1839\ m_e$
$m_p = 1836\ m_e$



Structure de l'atome :

Nucléide : $A = Z+N$
Même nombre de protons = même élément/même nom

Z = numéro atomique
A = nombre de masse

Isotopes : même numéro atomique Z mais A différents

Masse atomique réelle = masse d'un atome réel (kg ou u.m.a) ⇔ *1 atome de C pèse 1.99625×10^{-26} kg et 1 mole vaut 12g/mol* => $N_a = 6.022 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

Remarques :
- *1 u.m.a ~masse d'un proton ~masse d'un neutron*
- *Mole = quantité de masse d'1 système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12g de C*

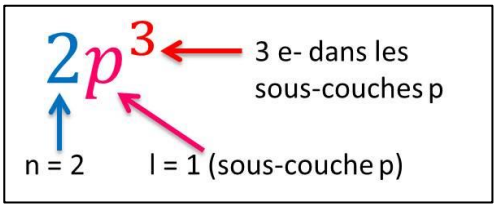
Masse atomique moyenne	$M = \sum_i \frac{\tau_i * M_i}{\sum_i \tau_i}$ ▪ $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_{4....}$ = abondance des # isotopes ▪ M_1, M_2, M_3 = leurs masses atomiques respectives
Masse molaire d'1 élt	Masse atomique réelle de 1 atome du nucléide ^{14}N ~14 u
Masse molaire d'une mØl	Somme des masses molaires des atomes qui constituent la molécule

Modèles utilisés :
- **Modèle de Rutherford** : e- décrit **orbite circulaire** centrée sur noyau immobile
- **Modèle de Bohr** :
  1) e- ne peut se situer que sur certaines orbites précises de sorte que son énergie reste constante
  2) lorsqu'il absorbe ou perd de l'énergie, e- change d'orbite ou de niveau d'énergie

Nombres quantiques :

1) **n, nombre quantique principal** n=1,2,3,…,∞ (si n=∞ l'e- a été éjecté de atome)
   - →quantifie NRJ de e-
   - →définit une **couche électronique** ou un niveau d'NRJ
2) **l, nombre quantique secondaire**
   - →**Sommerfeld** améliore théorie de Bohr grâce aux orbites permises elliptiques
   - →A chaque orbite d'une valeur n, on peut associer plusieurs orbites elliptiques
   - →Chaque orbite empirique est caractérisée par nombre entier l : $0 \leq l \leq n-1$
   - →l caractérise la forme de l'orbitale : définit une **sous-couche électronique**/ sous-niveau d'NRJ
3) **m_l, nombre quantique magnétique**
   - →plan de orbite ne peut avoir que certaines orientations par rapport à la direction du champ

n	1	Couche K
	2	Couche L
	3	Couche M
l	0	Sous-couche s
	1	Sous-couche p
	2	Sous-couche d
	3	Sous-couche f



→orientations quantifiées par nombre entier ml tel que : $-l \leq m_l \leq l$, qui définit l'orientation de l'obitale :

l =0 => m_l =0 => 1 seule orientation => 1 orbitale s => 1 case quantique
l =1 => m_l = -1 ; 0 ; 1 => 3 orientations => 3 orbitales p de même NRJ => 3 cases quantiques

4) **s, nombre quantique de spin**
→s = +1/2 dû à la rotation de e- sur lui-même
→2 orientations possibles : m_s = +1/2 (↑) et m_s =-1/2 (↓)

Représentation graphique :

1) Représentations graphiques des orbitales atomiques correspondent **aux directions dans lesquelles la densité électronique est faible ou nulle**
2) Comportement de e- d'NRJ E est décrit par 1 **fct d'onde ψ**. Les signes + et - correspondent aux signes de cette fonction
3) **Densité électronique** est égale au **carré de la fct d'onde** qui caractérise un e- dans une orbitale donnée

Structure électronique des atomes :

Diagrammes d'NRJ :

Atomes : $E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -\frac{1}{n^2} * K = -\frac{1}{n^2} * 13{,}6\ (eV)$ ⇔ K constante 1eV = 1.6 x 10^{-19} J

Hydrogène et hydrogénoïdes (hydrogénoïde = 1 seul e- mais Z#1) : $E_{(eV)} = -13.6 * \frac{Z^2}{n^2}$

E ne dépend que de n ; il y a dégénérescence d'NRJ pour les sous-couches s, p, d, f d'une même couche électronique ⇔ même NRJ pour s, p, d, f s'ils appartiennent à la même couche

Atomes polyélectroniques : E dépend de n et de l : il y a levée de la dégénérescence des sous-couches s, p, d et f d'une même couche électronique

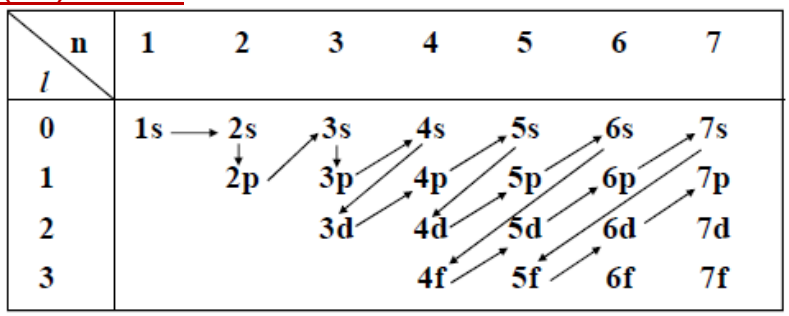
Transition entre niveaux d'NRJ : quand un e- change de niveau d'NRJ, on a absorption ou émission d'un photon d'NRJ

Ecart d'NRJ = $|\Delta E| = h\upsilon = h\frac{c}{\lambda}$ avec h = constante de Planck = 6.626 x 10-34 J.s

Répartition des électrons ou configuration électronique

1) **Principe d'exclusion de Pauli :** 2 e- d'un même atome ne peut pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques
2) **Principe de stabilité :** à l'état fondamental, un atome se trouve dans son état énergétique le plus stable correspondant à l'énergie la plus basse

Règle de Klechkowski (n+l) minimal



Cas des sous-couches 4s et 3d : e- occupent d'abord 4s avant 3d ; de même pour 5s avant 4d

1. Parmi les sous-couches encore vide, la 1ere à se remplir est celle pour laquelle (n+l) est la plus faible
2. Si 2 sous-couches vides sont caractérisées par la même valeur de la somme (n+l)), celle de plus faible nombre quantique principal n se remplit en premier

Nombre d'e- de valence :

- Pour élts dont configuration électronique se termine par **ns^x** ou **(ns^x, np^y)** est donné par le nbre total **d'e- sur le niveau n le plus élevé** :
  - ns^x : x électrons de valence
  - (ns^x, np^y) : (x+y) électrons de valence
- Pour les élts dont configuration électronique se termine par **[ns^x, $(n-1)d^y$]** est donné par le nbre total **d'e- sur le niveau ns le plus élevé et sur celui de (n-1)d** :
  - [ns^x, $(n-1)d^y$] : (x+y) électrons de valence

Exceptions à la règle de Klechkowski :

Chrome :
$_{24}Cr$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ / $3d^5, 4s^1$ et non pas : $3d^4, 4s^2$

Cas similaires : Mo, N, Unh

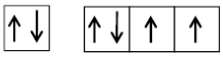
Cuivre :
$_{29}Cu$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ / $3d^{10}, 4s^1$ et non pas : $3d^9, 4s^2$

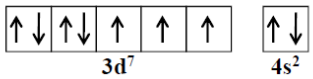
Cas similaires: Ag et Au

Cr et Cu sont toujours à l'état fondamental

3) **Règle de Hund (règle** du spin maximal)

Quand orbitales atomiques ont même NRJ, les e- se répartissent avec un nombre maximum de spin parallèles

pour $_8O$: … / 

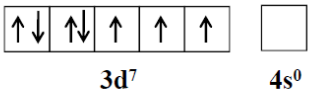
pour $_{27}Co$: … / 

Pour écrire la structure électronique d'une espèce ionisée positivement :

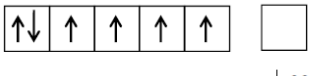
1- Cas général : on enlève d'abord les électrons les plus externes (ceux qui correspondent à *n* le plus grand).

2- Dans le cas des métaux de transition, **on enlève donc d'abord les électrons « s »**

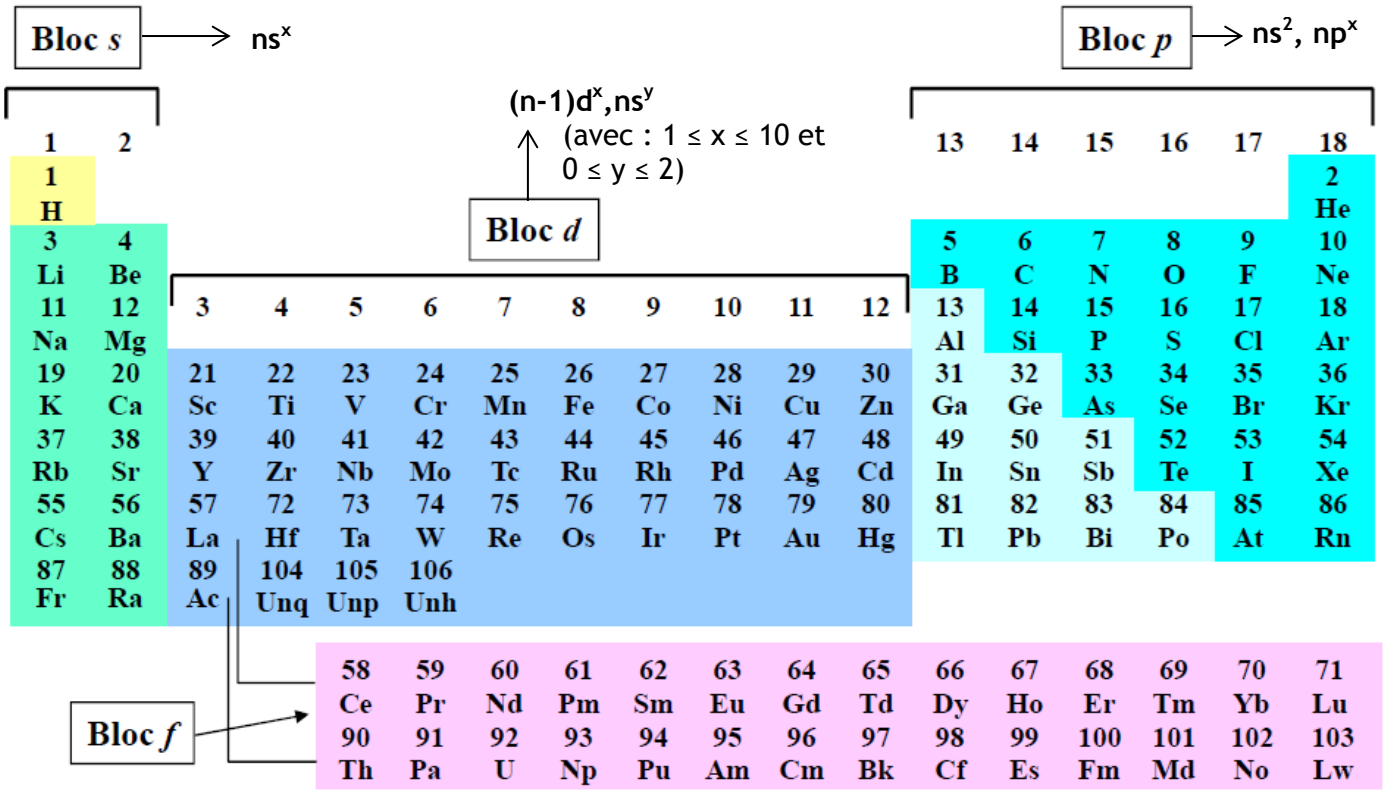
Ainsi : $Co \longrightarrow Co^{2+} + 2e^-$

- pour $_{27}Co^{2+}$: (25 e^-) 

$Co \longrightarrow Co^{3+} + 3e^-$

- pour $_{27}Co^{3+}$: (24 e^-) 

Classification périodique des éléments :



Colonne :	Famille :	Structure électronique ext :
1	Alcalins	ns^1
2	Alcalino-terreux	ns^2
3 à 12	Métaux transition	
17	Halogènes	ns^2, np^5
18	Gaz rares	ns^2, np^6 sauf pour He : ($1s^2$)

- Eléments d'une même ligne constituent une **période**
- Eléments d'une même période ont le même **nombre de couches électroniques**

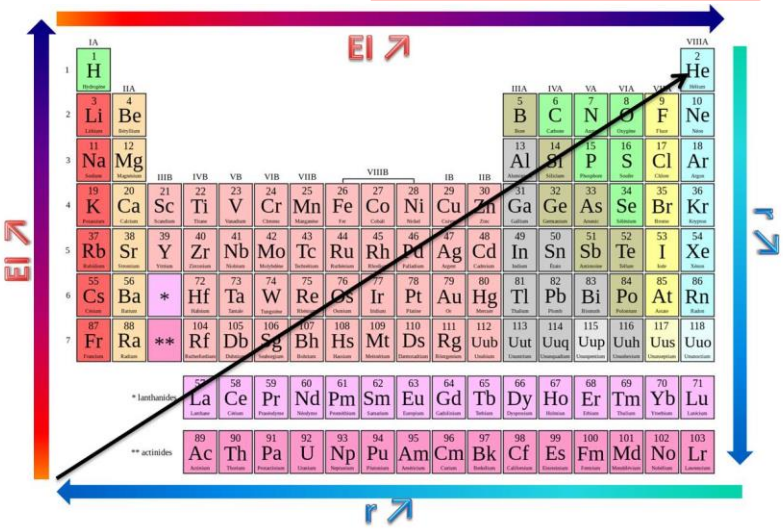
Energie d'ionisation (⇔ potentiel d'ionisation)

NRJ de 1ère ionisation EI est l'NRJ nécessaire à un atome isolé pour lui arracher un e-

$$A_{(g)} \xrightarrow{EI_1} A^+_{(g)} + e^- \qquad \mathbf{EI_1 > 0}$$

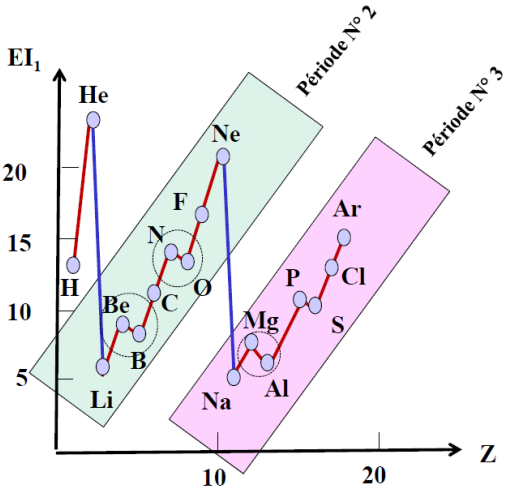
NRJ de n^ième ionisation EI_n :

$$A^{(n-1)+}_{(g)} \xrightarrow{EI_n} A^{n+}_{(g)} + e^- \qquad EI_n > EI_{n-1}$$



⚠ Il existe des discontinuités :

- EI_1(Be) > EI_1(B)
- EI_1(Mg) > EI_1(Al)
- EI_1(N) > EI_1(O)



Affinité électronique AE et Energie de fixation E_{fix}

AE est **opposé « en signe »** de E_{fix} : **AE = $-E_{fix}$**

$$A_{(g)} + e^- \xrightarrow{E_{fix.}} A^-_{(g)} \Rightarrow AE = -E_{fix.}$$

AE peut être **+ ou -** ; si AE>0 : A- a alors une NRJ plus faible que A : ion A- est plus stable que A

Electronégativité EN

Mesure l'aptitude d'un élément à attirer vers lui des e- au sein d'une **liaison covalente** => apparition de **charges partielles**

- → Echelle de Mulliken : $EN = \frac{(EI_I + AE)}{2}$
- → Echelle de Pauling : basée sur NRJ de dissociation (E_d) en kJ/mol

- E_d (liaison réelle covalente polaire A-B) - Moyenne des E_d A-A et B-B = Δ
- $|EN_{(B)} - EN_{(A)}| = \Delta^{1/2}$ avec Δ = énergie de résonnance en eV
- $\Delta = E_d(liaison\ réelle\ covalente\ polaire) - E_d(liaison\ covalente\ à\ 100\%)$
- E_d(liaison covalente à100%) = $\sqrt{E_{A-A} * E_{B-B}}$
- $|EN_{(B)} - EN_{(A)}| = 0.102\sqrt{E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} * E_{B-B}}}$ en ($eV^{1/2}$)

Echelle de Pauling est une échelle relative : EN de F = 4.0 (en $eV^{1/2}$)

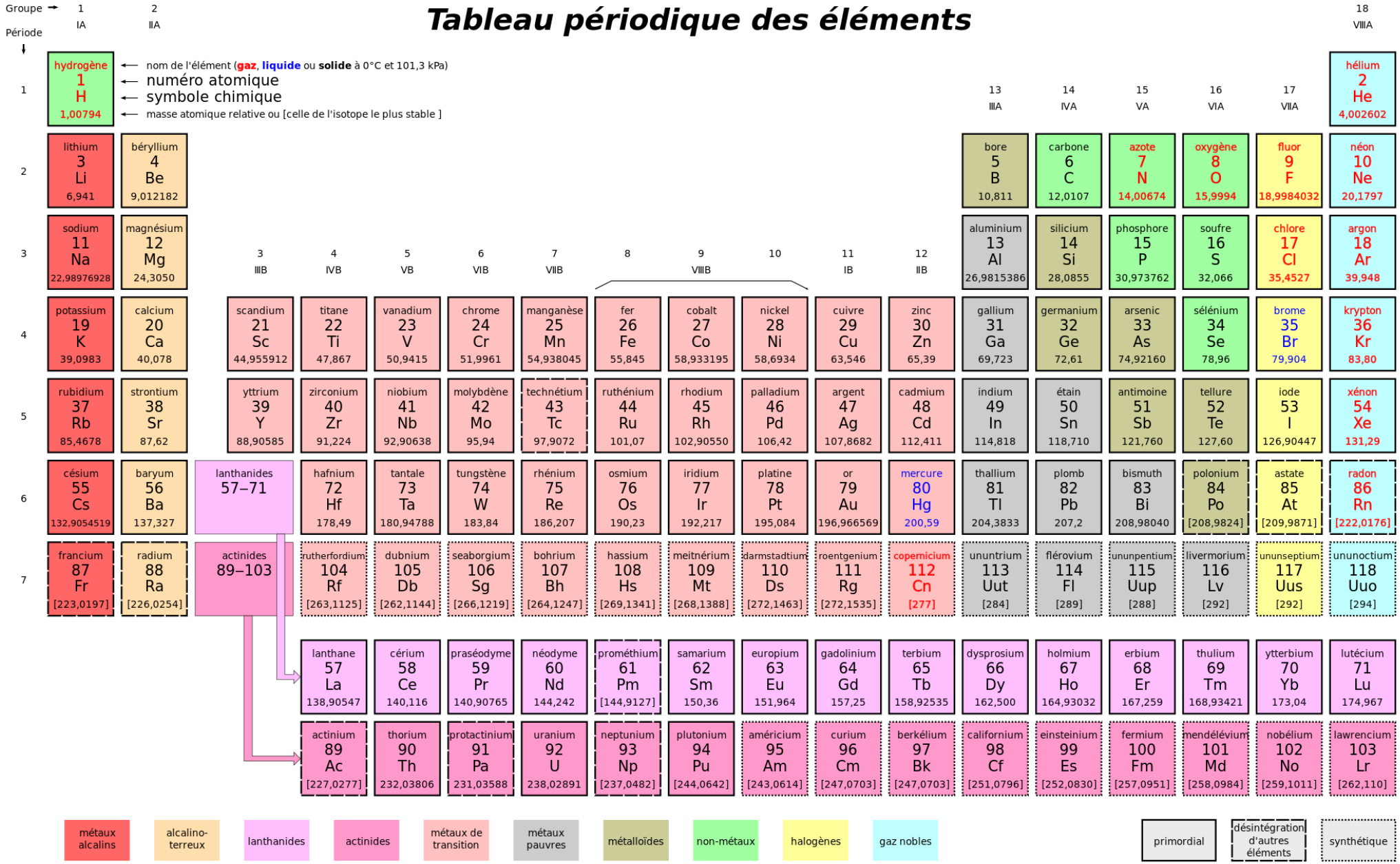



Tableau périodique des éléments