

# UE 1

## CHIMIE GENERALE

<p><b>FICHE DE COURS 1 :</b> <b>ATOMISTIQUE</b></p>
---

## Table des matières

<b>I.</b>	<b>Structure de l'atome.....</b>	<b>3</b>
1)	<b>Le noyau.....</b>	<b>3</b>
2)	<b>Les électrons.....</b>	<b>3</b>
3)	<b>L'atome.....</b>	<b>3</b>
<b>II.</b>	<b>Atome et énergie.....</b>	<b>4</b>
1)	<b>Le modèle planétaire de Rutherford.....</b>	<b>4</b>
2)	<b>Le spectre électromagnétique.....</b>	<b>4</b>
3)	<b>Le modèle quantique – Bohr-Sommerfeld.....</b>	<b>5</b>
4)	<b>Le modèle ondulatoire (description probabiliste).....</b>	<b>6</b>
<b>III.</b>	<b>Configuration électronique d'un atome.....</b>	<b>8</b>
1)	<b>Règles de remplissage des OA – Etat fondamental.....</b>	<b>8</b>
2)	<b>Ecritures.....</b>	<b>9</b>
<b>IV.</b>	<b>Classification périodique.....</b>	<b>10</b>
1)	<b>Familles.....</b>	<b>10</b>
2)	<b>Caractéristiques.....</b>	<b>11</b>

# I- Structure de l'atome

## 1) Le noyau

- assimilé à une sphère de diamètre  $10^{-15}$  m
- $\simeq$  masse de l'atome
- chargé **positivement**

Nucléons :	proton	neutron
charge	$\simeq +1,6 \cdot 10^{-19}$ C	0
masse	$\simeq 1,7 \cdot 10^{-27}$ kg	$\simeq m_{\text{proton}}$

## 2) Les électrons

- gravitent **autour du noyau** en décrivant une **orbite circulaire**
- chargés **négativement** ( $\simeq -1,6 \cdot 10^{-19}$  C)
- masse =  $9,1 \cdot 10^{-31}$  Kg près de 2000 x moins qu'un proton (ou un neutron)

## 3) L'atome

A = Nombre de masse (nombre de **nucléons** = protons + neutrons)

Z = Numéro atomique (nombre de **protons**)

${}^A_Z X$  L'atome est neutre : autant **d'électrons** que de protons : Z électrons

Pour un ion : Z- charge = Nombre **d'électron**

A - Z = Nombre de **neutrons**

- rayon **1 Å** ( $10^{-10}$  m) principalement constitué de **vide** (*mouche / stade de foot*)
- **nucléides** = atomes ayant le même nombre de protons et le même nombre de neutrons (**même Z et même A**)
- **éléments** = atomes ou ions ayant le même nombre de protons (**même Z**)
- **isotope** = même élément (**même Z**) MAIS nombre de masse (**A**)  $\neq$ .

2 isotopes =            même nombre d'électrons

                              même nombre de protons

                              MAIS nombre de **neutrons**  $\neq$             Ex :  ${}^1_1\text{H}$  ;  ${}^2_1\text{H}$  ;  ${}^3_1\text{H}$

Stable (naturel) ou radioactif (naturel ou non)

masse molaire moyenne :  $M = \sum(x_i M_i)$

avec  $x_i$ : abondance isotopique de l'isotope i et  $M_i$ : Masse molaire de l'isotope i

## II- Atome et énergie

### 1) Le modèle planétaire de Rutherford

- L'électron **gravite autour** du noyau avec une **vitesse uniforme** en décrivant une **orbite circulaire** de rayon  $r$
- L'électron se trouve en mouvement dans un **champ électromagnétique**
- A l'état **fondamental**, l'atome n'émet **pas de rayonnement** (il ne « s'écrase » donc **pas** sur le noyau). L'atome est donc stable et sa durée de vie est apparemment illimitée
- L'énergie est fonction continue de la distance noyau-électron ( $r$ ) :

$$E = -\frac{e^2}{8.\pi.\epsilon_0.r}$$

Modèle en **contradiction** avec la théorie de l'électromagnétisme :  $v$  et  $r$  devraient ↓

### 2) Le spectre électromagnétique

- **Rayonnement électromagnétique = propagation d'une onde électromagnétique** perpendiculaire aux vecteurs : **champ électrique** et **champ magnétique** (perpendiculaires entre eux également)

Oscille selon une loi **sinusoïdale**

Caractérisé par l'**amplitude** : maximum de l'onde

la **fréquence** ( $\nu$ ) : nombre d'oscillations en une seconde (en **Hz**)

la **longueur d'onde** ( $\lambda$ ) : distance entre 2 maxima (en m, **nm**)

- Le spectre électromagnétique est un classement de toutes les ondes électromagnétiques en fonction de leur **longueur d'onde  $\lambda$**  et de leur **fréquence  $\nu$** . Il s'étend des **rayons gammas aux ondes radio**, c'est-à-dire des ondes les plus courtes aux ondes les plus longues.

Rayons gamma	Rayons X	Ultra-violets	Visible	Infra-rouge	Ondes radio (micro-ondes, T.V, radio)
< 5pm	5 pm-10 nm	10-400 nm	400 – 700 nm	700 nm – 1 cm	1 cm – 1 km
Evolution $\lambda$ <b>croissant</b> donc selon $\Delta E$ <b>décroissant</b>					

▪ Nature ondulatoire et nature corpusculaire de la lumière

Nature ondulatoire de la lumière	Nature corpusculaire de la lumière
Onde lumineuse = onde électromagnétique → énergie → phénomène vibratoire	<b>Planck</b> : l'énergie transportée est quantifiée. Théorie du <b>quanta</b> Lors de l'interaction rayonnement-matière, il y a absorption ou émission d'un <b>multiple, a, de <math>h\nu</math></b> (le <i>quantum d'énergie, <math>\epsilon</math></i> ) : $E = a \cdot h\nu$
$c = \lambda\nu$ donc $\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \sigma$ = nombre d'onde	<b>Einstein</b> : photon = particule de masse et de charge nulles qui se propage à la vitesse de la lumière et possède un quantum d'énergie $h\nu$
<b><math>\lambda</math> et <math>\nu</math> sont variables</b> $c$ = célérité de la lumière dans le vide	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ avec $h$ , constante de Planck

▪ Les différents types de spectres atomiques

Spectre d'émission	Spectre d'absorption
Excitation des atomes par chauffage (énergie thermique) ou décharge électrique	Exposition des atomes dans l'état fondamental à une source lumineuse (spectre continu) ; Etat Final > Etat Initial
→ Désexcitation avec <b>émission</b> d'un <b>spectre de raies</b> (donc discontinu) <b>colorées sur fond noir</b>	→ Les atomes absorbent certaines ondes lumineuses → <b>spectre discontinu de raies</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pour chaque élément, les spectres de raies (absorption ou émission) sont <b>quantifiés</b>.</li> <li>• Les longueurs d'ondes des raies sont <b>caractéristiques</b> de l'élément considéré</li> </ul>	

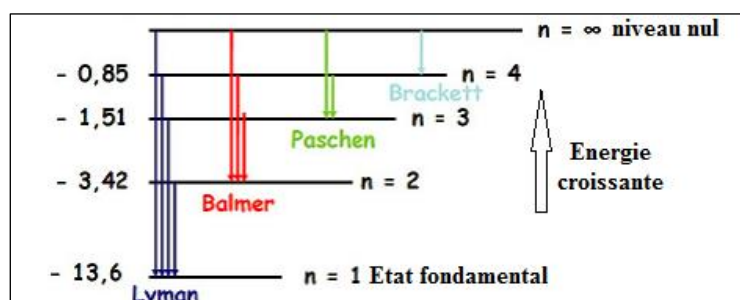
### 3) Le modèle quantique - Bohr-Sommerfeld

▪ Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (inverse du spectre d'absorption)

*vu très rapidement 13<sup>ème</sup> minute vidéo Chap 1.1*

- Existence de nombreuses raies de l'U.V à l'infra-rouge
- Chaque ensemble de raies forme une série

Série	n = 1 <b>Lyman</b>	n = 2 <b>Balmer</b>	n = 3 <b>Paschen</b>	n = 4 <b>Brackett</b>	n = 5 <b>Pfund</b>
Domaine	U.V	U.V visible	Infra-rouge		



- Les longueurs d'onde des raies pour des transitions entre un niveau  $p$  et un niveau  $q$  sont données par la formule de Ritz

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{q^2} \right) \quad \text{Avec } q > p$$

$R_H$ , constante de Rydberg  
Les nombres  $p$  et  $q$  sont entiers

### Les postulats du modèle de Bohr – Résultats

- Les électrons **gravitent** autour du noyau supposé fixe sur certaines **orbites**  
**Quantification** du moment cinétique orbital de l'électron :  $p = mvr = \frac{nh}{2\pi}$   
 $m$  : masse ;  $v$  : vitesse et  $r$  : rayon de la trajectoire
- A chaque orbite électronique est associée une valeur de l'énergie
- L'électron situé sur ces niveaux **ne rayonne pas** d'énergie et **n'en absorbe pas** non plus : son énergie est **constante** dans le temps = il est dans un état **stationnaire**
- En l'absence de toute excitation extérieure, l'électron est situé sur la trajectoire **d'énergie la plus basse (état fondamental)**

### Conséquences :

L'énergie de l'électron dans un atome d'hydrogène ne dépend que de **n, nombre quantique de la couche**. L'énergie est **quantifiée**

Attention sa formule est fautive  $h^2$  et non  $h^3$

$$E = -\frac{e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

Les longueurs d'onde des raies pour des transitions entre un niveau  $p$  et un niveau  $q$  sont **toujours** données par la formule de Ritz

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{q^2} \right) \quad \text{Avec } q > p$$

## 4) Le modèle ondulatoire (description probabiliste)

- L'onde de De Broglie associée à l'électron

- La dualité **onde** (phénomène continu) -**particule** (phénomène discontinu)
- Elle permet de prévoir que les électrons se comportent comme une **onde**.
- MECANIQUE ONDULATOIRE

▪ Le principe d'incertitude de Heisenberg

Il est impossible de déterminer simultanément avec précision la position et la vitesse d'une particule.

La théorie de Bohr est incompatible avec ce principe : la notion de trajectoire n'a pas de sens en théorie quantique.

On lui substitue la notion de **probabilité de présence de l'électron**.

▪ L'équation de Schrödinger

- La probabilité de présence de l'électron dans un **volume V** (l'**orbitale atomique**) est donnée par une équation nommée fonction d'onde, notée  $\Psi$ .
- La fonction d'onde est une fonction mathématique  $\Psi(x, y, z, t)$  caractérisant le comportement de l'électron en un point  $M(x, y, z)$  à l'instant  $t$
- Les fonctions d'ondes sont les solutions d'une équation différentielle : l'équation de Schrödinger.
- $\Psi^2$ , carré de la fonction d'onde, représente la densité de probabilité de trouver l'électron en un point **M** de l'espace.

▪ Les nombres quantiques et l'organisation du nuage électronique

La résolution mathématique de l'équation de Schrödinger fait apparaître **3 nombres quantiques**  $n, \ell, m$  qui caractérisent l'**orbitale atomique**.

<b>n</b>	<b><math>\ell</math></b>	<b>m</b>
nombre quantique <b>principal</b>	nombre quantique <b>secondaire</b> ou <b>azimutal</b>	nombre quantique <b>magnétique</b>
<b>Couche principale d'énergie</b>	<b>Sous-couche</b> électronique	<b>Orientation</b> spatiale de l'orbitale selon xyz
$1 \leq n \text{ (entier)} \leq \infty$	$0 \leq \ell \text{ (entier)} \leq n-1$	$-\ell \leq m \text{ (entier)} \leq +\ell$
n = 1 : couche <b>K</b> n = 2 : couche <b>L</b> n = 3 : couche <b>M</b> .....	$\ell = 0$ sous couche <b>s</b> ----- $\ell = 1$ sous couche <b>p</b> ----- $\ell = 2$ sous couche <b>d</b>	1 valeur (0) ----- 3 valeurs (-1,0,+1) ----- 5 valeurs (-2,-1,0,+1,+2)

**Remarques :**

**Il y a n sous-couches (ou n valeurs de  $\ell$ ) par couche n :** pour  $n = 2$  ; 2 sous-couches : s, p

**Il y a 2  $\ell + 1$  valeurs de m**

Un **4ème nombre quantique** existe, **s**, nombre quantique magnétique de **spin**. Il permet de connaître l'**orientation** de l'électron au sein de l'OA. 2 valeurs possibles :

$$s = +\frac{1}{2}, \text{ noté : } \uparrow$$

$$s = -\frac{1}{2}, \text{ noté : } \downarrow$$

**A noter :** - Le **nom** des OA sera défini par ses nombres  $n$  et  $\ell$ .

Ainsi la couche K correspond à l'OA **1s** ( $n = 1$  et  $\ell = 0$ )

la couche L correspond aux OA 2s et 2p

la couche M correspond aux OA 3s, 3p et 3d

- **Le nombre des OA par couche  $n$  est égal à  $n^2$  :**

Couche 1 : 1 OA ; couche 2 : 4 OA (1 OA s et 3 OA p) ; ...

1 valeur de **m** correspond 1 OA représentée par 1 **case quantique**

- **+  $n$  est grand, + le volume  $V$  de l'OA est grand :**

$$V(1s) < V(2s) < V(3s) < \dots$$

### III- Configuration électronique d'un atome

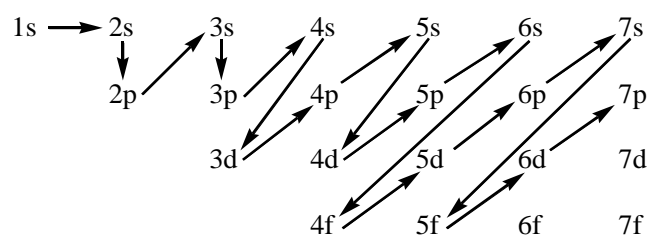
Chaque électron est caractérisé par un quadruplet **UNIQUE** de nombres quantiques ( $n$ ,  $\ell$ ,  $m$ ,  $s$ ). Il convient donc de **respecter certaines règles**

#### 1) Règles de remplissage des O.A. – Etat fondamental

▪ **Klechkowski :**

toujours respecter l'**ordre croissant en énergie** :  $n+\ell$  la plus faible

valeurs de  $n + \ell$  croissantes



▪ **Pauli :**

**2 e<sup>-</sup>** au maximum dans une O.A. et les 2 e<sup>-</sup> seront obligatoirement de spin **opposé** :  $\uparrow \downarrow$

1 orbitale **ns** peut accueillir au maximum **2 électrons**

3 orbitales **np** **6 électrons**

5 orbitales **nd** **10 électrons**

Donc le **nombre** maximum d'électrons pouvant remplir une couche **n est égal à  $2n^2$**



- **Hund :**

Dans une sous couche l, remplir un maximum d'O.A. par des électrons de spins parallèles et positifs avant de les appairer

*Souvent\* en respectant toutes les règles, on obtient l'état **fondamental** de l'atome c'est-à-dire l'état énergétique le plus bas.*

*Les atomes ne sont pas nécessairement, à tout moment, dans leur état fondamental, on parle alors d'état **excité**, toujours instable et de courte durée de vie. Le retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon*

## 2) Ecritures

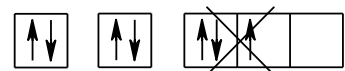
- Prenons l'exemple de l'azote  ${}^7\text{N}$ , 2 écritures possibles : - sous forme de **cases quantiques** :



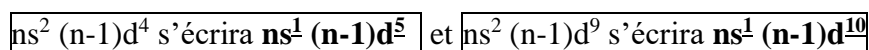
-ou bien :  $1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^3$

$1s^2$

Rq : l'écriture suivante est interdite :



- \*Attention (exemples du cours  ${}_{24}\text{Cr}$  et  ${}_{29}\text{Cu}$  **MAIS PAS SEULEMENT !!**) :



car + stable, donc il s'agit de l'état **fondamental**

- **Couche de valence :** couche la plus éloignée du noyau donc le **nombre quantique principal n le plus élevé** :

exemple :  ${}^7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$ ; sa couche de valence est  $2s^2 2p^3$ .

N a donc 5 électrons de valence

- **Valence d'un atome :** nombre de liaison covalente possible donc nombre d'électrons célibataires

exemple :  ${}^7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$ ; N a donc 3 électrons célibataires, il est **trivalent**

- **Lewis d'un atome:** l'écriture de la couche de valence d'un atome permet de connaître le nombre de doublet (électrons de spin opposé dans la même OA ou électron appariés) et d'électrons célibataires

Dans le cas de N en case quantique : 

on remarque la présence d'une paire d'électrons **appariés** et de 3 électrons **célibataires**.

nous obtenons la structure de **Lewis** de l'atome : 

- Autre exemple :  
le titane,  ${}_{22}\text{Ti}$ , on a une configuration électronique à l'état fondamental :  
 ${}_{22}\text{Ti} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$  MAIS on écrira :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$   
on respecte l'ordre de remplissage (Klechkowski) MAIS on réorganise la configuration électronique en réécrivant **par n croissant**

#### Couche de valence des métaux de transition :

on prend en compte les électrons **(n-1) d** et **n s**

Ainsi pour le  ${}_{22}\text{Ti} : 3d^2 4s^2$ . Ti a donc 4 électrons de valence

ATTENTION ceci n'est valable **UNIQUEMENT** que pour les **métaux de transition** (bloc d)

**L'écriture par n croissant** permet de ne pas se tromper quand on veut écrire la configuration d'un ion : on enlève les électrons de **la droite vers la gauche**.

En effet, l'électron arraché est celui qui se trouve sur le n le plus grand

Ainsi pour le  ${}_{22}\text{Ti}^+$  on aura donc :  $3d^2 4s^1$

## IV. Classification périodique


### 1) Familles

ALCALIN $ns^1$	perdent facilement l'électron de valence ( $ns^1$ ) pour devenir $M^+$ (même structure que le gaz noble <b>précédent</b> )
METAUX	ATTENTION ${}_1\text{H}$ n'est pas un alcalin faible électronégativité $E^-$

<b>ALCALINO TERREUX</b> $ns^2$ <b>METAUX</b>	perdent facilement les 2 électrons de valence ( $ns^2$ ) pour devenir $M^{2+}$ (même structure que le gaz noble <b>précédent</b> ) faible $E^-$
<b>HALOGENE</b> $ns^2 np^5$ <b>NON METAUX</b>	captent facilement 1 électron pour devenir $X^-$ halogénure (même structure que le gaz noble <b>suivant</b> ) grande $E^-$ ( <b>F</b> est le + électronégatif)
<b>GAZ RARE</b> $ns^2 np^6$ (sauf ${}_2\text{He} : 2s^2$ )	Très stable, <b>inerte</b> chimiquement (les OA de valence sont <b>saturées</b> ) Tout atome tend à acquérir la configuration électronique du gaz rare le + proche : ${}_{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ${}_{11}\text{Na}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6$ comme le Néon ${}_{10}\text{Ne}$ ${}_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ${}_{17}\text{Cl}^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ comme ${}_{18}\text{Ar}$

## 2) Caractéristiques

- Electronégativité ( $E^-$ ) = capacité d'un élément d'**attirer les électrons** : un **halogène** (F, Cl, Br, I) situé à droite de la classification est considéré comme étant très  $E^-$  (donc **oxydants**), tandis qu'un **alcalin** (à gauche : Li, Na, K...) est considéré comme très peu  $E^-$ , on parle même d'éléments électropositifs ( $E^+$ ) (donc **réducteurs**)

$E^-$   de gauche à droite au sein d'une même période  
et de bas en haut au sein d'une même famille

2 valeurs : Echelle de Mulliken

**Echelle de Pauling**

- Règle de Sanderson**: un élément est un **métal** si le **nombre d'électron** appartenant au rang **n** le plus grand est  $\leq$  à **n**

exemple :  ${}_{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  est un métal. (**1** électron en couche  $n=3$ )

${}_{7}\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$  n'est pas un métal. (**5** électrons en couche  $n=2$ )

- Les **métaux**
  - Partie gauche de la classification (**sauf H**) et centre de la classification périodique.
  - Solides (**sauf Hg**)
  - Conducteurs
  - Donnent des cations

- Les **NON métaux**
  - Partie droite de la classification (**sauf gaz rares**)
  - Solides ou gaz (**sauf Br**)
  - Non conducteurs
  - Donnent des anions

En résumé :

