

UE 1

CHIMIE GENERALE

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

Table des matières

I.	Structure de l'atome.....	3
1)	Le noyau.....	3
2)	Les électrons.....	3
3)	L'atome.....	3
II.	Atome et énergie.....	4
1)	Théorie de Bohr.....	4
2)	Modèle quantique.....	5
III.	Configuration électronique d'un atome.....	6
1)	Règles de remplissage des OA – Etat fondamental.....	6
2)	Ecritures.....	7
3)	Couche de valence & LEWIS.....	7
IV.	Classification périodique.....	8

I- Structure de l'atome

1) Le noyau

- assimilé à une sphère de rayon **1 fm** (10^{-15} m)
- chargé **positivement**
- constitué de **nucléons**, 2 types de particules :
- **interactions nucléaires** (courte portée) entre les nucléons

	proton	neutron
charge	$+1,602 \cdot 10^{-19}$ C	0
masse	$1,673 \cdot 10^{-27}$ Kg	$1,675 \cdot 10^{-27}$ Kg $\simeq m_{\text{proton}}$

2) Les électrons

- gravitent autour du noyau en décrivant une **orbite circulaire**
- chargés **négativement** ($-1,6022 \cdot 10^{-19}$ C)
- masse = $9,110 \cdot 10^{-31}$ Kg près de 2000 x moins qu'un proton (ou un neutron)
- **Interactions coulombiennes** entre le noyau et les électrons

3) L'atome

A = Nombre de masse (nombre TOTAL de protons + neutrons)

$\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X$ Z = Numéro atomique (nombre de protons)

Z- charge (si ion) = Nombre d'électron

A - Z = Nombre de neutrons

- rayon **1 Å** (10^{-10} m) principalement constitué de **vide** (*rayon noyau* \ll *rayon atome*)
- la masse d'un atome est \simeq masse du noyau (*masse électron négligeable*)
- **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**)

- nombre de mole : $n = \frac{N}{N_A}$

avec N, nombre de particules identiques et N_A , nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$), correspond au nombre d'atomes de carbone dans 12 grammes de carbone 12.

$$n = \frac{m \text{ (g)}}{M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}}$$

II- Atome et énergie

1) Théorie de Bohr

- Chaque orbite est associée à un niveau d'énergie E
L'électron, e^- , ne peut se situer que sur certaines orbites bien précises ou *permises*, de telle sorte que son énergie **E reste constante** (pas de rayonnement)

- Pour l'**hydrogène**, l'énergie de chaque orbite se calcule par :
$$E(\text{en eV}) = -\frac{13,6}{n^2}$$
$$1\text{eV} = +1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Avec n , nombre quantique de la couche, entier > 0 ; $n = 1$ correspond au niveau le plus bas en énergie correspondant à l'orbite la plus proche du noyau Il s'agit de l'**état fondamental**

Le rayon de l'orbite circulaire sur le niveau n se calcule par :
$$r_n(\text{en } \text{Å}) = 0,53 \cdot n^2$$
$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$$

- Pour un **ion hydrogénéoïde** (ion qui ne possède qu'1 seul électron mais $Z \neq 1$ ex : He^+ , Li^{2+} , ...), l'énergie de chaque orbite se calcule par :

$$E(\text{en eV}) = -\frac{13,6 \cdot Z^2}{n^2}$$

Le rayon de l'orbite circulaire sur le niveau n se calcule par :
$$r_n(\text{en } \text{Å}) = 0,53 \cdot \frac{n^2}{Z}$$

- L'énergie de l'électron dans un atome **d'hydrogène** ou un **ion hydrogénéoïde ne dépend que de n** (*dégénérescence des couches = même énergie*).

Ce n'est plus le cas d'un atome polyélectronique (levée de dégénérescence des couches).
On verra par la suite qu'il dépend ET de n ET de l

- Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (inverse du spectre d'absorption)
 - Lorsqu'un e^- passe d'un niveau n à un niveau m **supérieur** correspond à une **absorption** (de photon $h\nu$). L'inverse correspond à une **émission**
 - Les différents niveaux d'énergie de l'atome sont déterminés par spectroscopie atomique : irradiation de l'atome par des ondes électromagnétiques (UV, visible, IR, RX)
 - A partir de la différence d'énergie, ΔE , entre les 2 niveaux m et n (tel que $m > n$), on peut calculer la fréquence ν et/ou la longueur d'onde λ de la radiation

$$E(\text{en J}) = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \sigma$$

Avec h , constante de Planck $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
 ν , fréquence (s^{-1} ou Hz)
 c , vitesse de la lumière $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
 λ , longueur d'onde (m)
 σ , nombre d'onde (m^{-1})

- Chaque ensemble de raies forme une série

Série	n = 1 Lyman	n = 2 Balmer	n = 3 Paschen	n = 4 Brackett
Evolution selon ΔE décroissant donc selon λ croissant →				

Raie de tête ou première raie	transition $n + 1 \rightarrow n$	ΔE la + petite	λ la + grande
Raie limite	transition $n = \infty \rightarrow n$	ΔE la + grande	λ la + petite

La longueur d'onde λ se calcule : $\frac{1}{\lambda} = \sigma = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$
avec R_H , constante de Rydberg et $m > n$

L'écart d'énergie ΔE se calcule : $\Delta E = 13,6 \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$ avec $n_i > n_f$

2) Modèle quantique

- **Une orbitale atomique (OA)** correspond à l'espace, au volume dans lequel on a le plus de chance (probabilité ++) de trouver l'électron
- Cette orbitale est décrite par **3** nombres quantiques :

n	l	m
nombre quantique principal	nombre quantique secondaire	nombre quantique magnétique
Energie de l'OA	Sous-couche électronique et forme de l'orbitale	Orientation spatiale de l'orbitale selon xyz
$1 \leq n \leq \infty$	$0 \leq l \leq n-1$	$-l \leq m \leq +l$
	$l = 0$ OA s ----- $l = 1$ OA p ----- $l = 2$ OA d ----- $l = 3$ OA f	1 valeur (0) 1 orientation, 1 OA s ----- 3 valeurs (-1,0,+1) 3 orientations, 3 OA p ----- 5 valeurs (-2,-1,0,+1,+2) 5 orientations, 5 OA d ----- 7 valeurs (-3,-2,-1,0,+1,+2,+3) 7 orientations, 7 OA f

Remarques :

Il y a n sous-couches par couche n : pour $n = 2$; 2 sous-couches : s, p

Il y a $2l+1$ valeurs de m_l

- 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 :

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

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

- Le **nom** des OA sera défini par ses nombres n et l.
Ainsi la couche K correspond à l'OA 1s (n = 1 et l = 0)
la couche L correspond aux OA 2s et 2p
la couche M correspond aux OA 3s, 3p et 3d

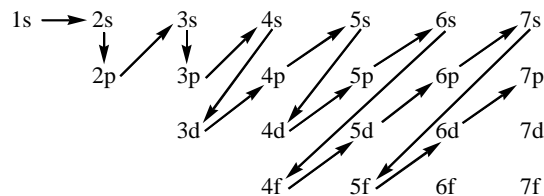
- Le **nombre** des OA **par couche n** est égal à **n²** : Couche 1 : 1 OA ; couche 2 : 4 OA (1 OA s et 3 OA p) ; ...
- Dans le cas d'atomes **polyélectroniques**, il y a **levée de dégénérescence** des sous couches s, p, d, f, ... (les **sous couches** sont d'énergie **différentes**).
RAPPEL *ce n'est pas le cas pour l'hydrogène et les ions hydrogénoïdes*

III- Configuration électronique d'un atome

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

- Klechkowski** : toujours respecter l'ordre croissant en énergie : n+l la plus faible

valeurs de n + l croissantes



- Pauli** : 2 e⁻ au maximum dans une O.A. et les 2 e⁻ seront obligatoirement de spin **opposé**

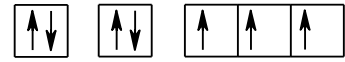
1 orbitale ns peut accueillir au maximum	2 électrons
3 orbitales np	6 électrons
5 orbitales nd	10 électrons

Remarque : Il y a **2n²** électrons au maximum dans une couche d'énergie **n**,
Couche K (n = 1) : 1 seule OA donc 2 électrons max (de spin opposé)
Couche L (n = 2) : 4 OA donc 8 électrons max

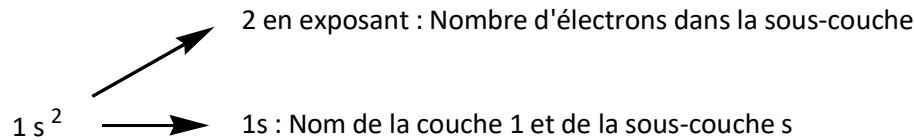
- Dans une sous couche l, remplir un maximum d'O.A. par des électrons de spins parallèles et positifs avant de les appairer
- Chaque électron est ainsi caractérisé par un quadruplet **UNIQUE** de nombres quantiques (n, l, m, s).

2) Ecritures

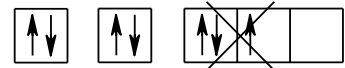
- Prenons l'exemple de l'azote ${}_{7}\text{N}$, 2 écritures possibles: - sous forme de cases quantiques :



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



Rq : l'écriture suivante est interdite (règle de Hund) :



- 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**

3) Couche de valence & LEWIS

- **Couche de valence :**

la **couche de valence** d'un atome correspond à la **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

CAS des métaux de transition : on prend en compte les électrons **n s et (n-1) d**.

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)

- **Lewis :**

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 électrons appariés) et d'électrons célibataires

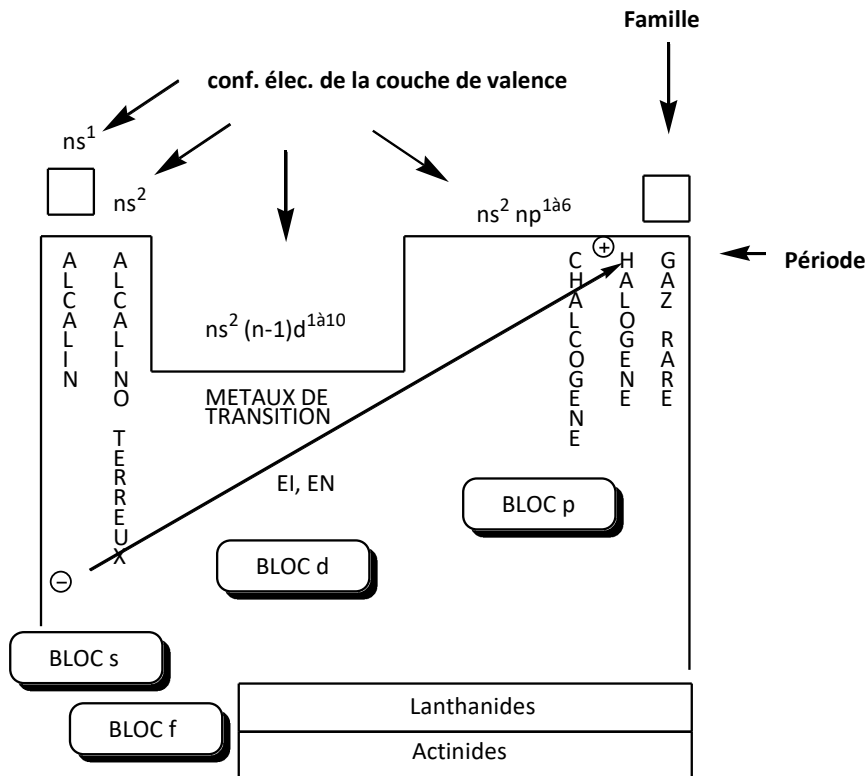
Dans le cas de N **en case quantique** :

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

nous obtenons la structure de **Lewis** de l'atome : $\cdot \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot$

IV- Classification périodique

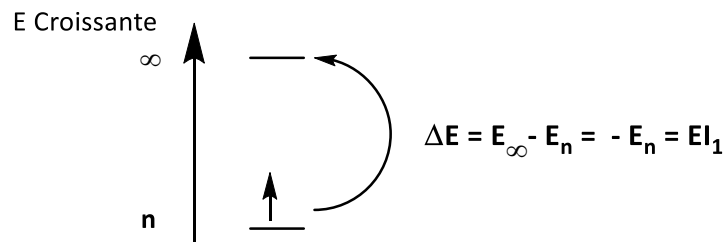
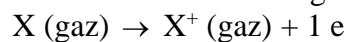
- Les éléments appartenant à la même **famille** (18 colonnes) ont les **mêmes propriétés chimiques et même nombre d'électrons de valence**.
- Les éléments d'une même **période** (7 lignes) ont la **même valeur du nombre quantique principal n**



Energie d'ionisation (**EI**) = c'est l'énergie nécessaire (toujours > 0) pour arracher un électron, le faire passer d'un niveau n au niveau n = ∞ (E_∞ = 0)

L'électron n'est alors plus retenu par le noyau

La réaction de **première ionisation** de l'atome X à l'état gaz est la suivante :



EI₁ est **toujours** < à EI₂ (< EI₃, ...)

EI augmente, dans la classification périodique, de gauche à droite* et de bas en haut.

***ATTENTION toutefois :**

Pour une même période, l'énergie d'ionisation d'un **alcalino-terreux (ns²)** est > à celle d'un élément de type **ns² np¹**