

# **Polycopié de Chimie Générale**

---

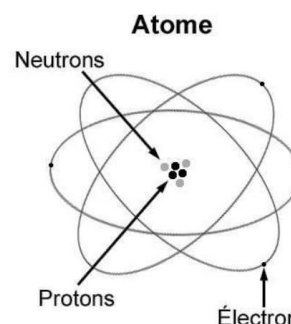
**Fiches de cours etTD**

***Pr :MOHAMMED CHERIF OUIZA***

# Chapitre 2: Atomistique

## Structure de l'atome

L'atome est formé par un **noyau**, chargé **positivement**, autour duquel gravite un nuage d'**électrons**, chargés **négativement**. L'atome est donc une **entité globalement neutre** car il y a autant de protons que d'électrons. Le noyau est composé de deux types de **nucléons** : les **protons**, chargés positivement et qui donnent sa charge positive au noyau, et les **neutrons**, de charge électrique neutre.



## Définitions

- Un **nucléide** est une espèce atomique caractérisée par son nombre de protons et de nucléons.



On le représente par  ${}^A_Z X$  avec **A** le **nombre de nucléons** (aussi appelé nombre de masse), et **Z** le **nombre de protons** (ou numéro atomique). De ce fait, le nombre de neutrons vaut :  $N = A - Z$ .

- Un **élément** est défini par son **nombre de protons** (ou numéro atomique). Ainsi, des nucléides possédant le même numéro atomique porteront le **même nom**.
- Des nucléides sont dits **isotopes** d'un élément s'ils possèdent le **même nombre de protons**, mais pas le même nombre de nucléons (et donc pas le même nombre de neutrons). **Même Z, A différents**.
- La **mole** est une **unité** représentant une **quantité de matière** composées d'autant d'entités chimiques qu'il y a d'atomes dans 12 g de carbone 12, ce qui correspond au **nombre d'Avogadro**  $N_A$  qui vaut  $6,02 \cdot 10^{23}$  (obtenu en faisant le rapport  $12 \text{ g} / \text{masse d'un atome de carbone 12} = 12 / 1,99625 \cdot 10^{-23}$ ).
- La **masse atomique moyenne d'un élément** est la masse de l'élément en fonction de la **répartition de ses différents isotopes** :

$$M = \sum_i r_i M_i$$

Avec : T = le taux d'abondance d'un isotope.

M = la masse atomique correspondant à cette atome.

- La **masse molaire atomique M** d'un nucléide est la masse d'une mole d'atomes de cet élément. Elle s'exprime en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Elle correspond au **nombre de masse A** dans le tableau périodique des éléments.
- La **masse molaire d'une molécule** est la masse d'une mole de molécules de l'entité considérée. Elle se calcule en faisant la **somme des masses molaires atomiques des atomes qui constituent la molécule**.

**À retenir :**

${}^A_Z X$  A = nb de nucléons = nb de masse / Z = nb de protons = n° atomique / N = nb de neutrons = A-Z

- isotope = Z identique, A différent
- m (masse en gramme) = n (quantité de matière en mol) x M (masse molaire en g/mol)
- $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Masse atomique moyenne :  $M = \sum_i r_i M_i$
- Masse molaire d'une molécule :  $M_{\text{molécule}} = \sum M_{\text{atomes constituant la molécule}}$  en g/mol

Exemple : Masse molaire de l'amphétamine  $C_9H_{13}N = 9 \times M_C + 13 \times M_H + M_N$

### Transitions énergétiques

- Rayon de Bohr des orbites n (numéro de la couche quantique (cf supra)) : est la longueur caractéristique séparant l'électron du proton. C'est donc un ordre de grandeur du rayon des atomes. Il vaut  $r = n^2 \times 0,53$  (ÅNGSTROMS)
- Relation de Bohr : c'est le passage d'un niveau d'énergie à un autre accompagné de l'émission (niveau sup vers niveau inf) ou de l'absorption (inf vers sup) d'un photon.

$$|\Delta E| = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Avec :

- h = cste de Planck (donnée)
- $\nu$  = fréquence de résonance (donnée)
- $\lambda$  = longueur d'onde (en m)
- c = célérité (vitesse de la lumière) =  $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

**Nombres quantiques**

**Emission et absorption**

Energie des niveaux

Le diagramme illustre deux niveaux d'énergie,  $E_n$  (niveau inférieur) et  $E_m$  (niveau supérieur). Une flèche rouge ascendante indique l'excitation de l'électron de  $E_n$  vers  $E_m$ , accompagnée de l'absorption d'un photon ('Photon absorbé'). Une flèche verte descendante indique la désexcitation de l'électron de  $E_m$  vers  $E_n$ , accompagnée de l'émission d'un photon ('Photon émis').

On définit l'état d'un électron (son énergie, ses mouvements, la formes de l'orbitale) dans un atome par 4 paramètres : les **nombre quantiques**.

- **$n$**  est le **nombre quantique principal**. Il peut correspondre à l'ensemble des entiers naturels. Il quantifie l'énergie de l'électron et définit la **couche électronique** ou **orbite circulaire** sur laquelle gravite l'électron. On note K la couche la plus proche du noyau ( $n = 1$ ) et les suivantes L ( $n = 2$ ), M ( $n = 3$ )...
- **$l$**  est le **nombre quantique secondaire**. Il introduit l'association des **orbites elliptiques**, correspondant à un nombre entier  $l$  tel que  $0 \leq l \leq n - 1$ , à une orbite circulaire (c'est-à-dire une valeur de  $n$ ). Le nombre quantique secondaire caractérise la **forme de l'orbitale** et définit une **sous-couche électronique** ou un **sous-niveau électronique**. On note  $s$  la sous-couche correspondant à  $l = 0$ ,  $p$  correspondant à  $l = 1$ ,  $d$  à  $l = 2$  et  $f$  à  $l = 3$ .
- **$m$**  est le **nombre quantique magnétique**. Il quantifie l'orientation de l'orbitale par rapport à la direction du champ magnétique tel que  $-l \leq m \leq +l$ . Par exemple, pour  $l = 2$ ,  $m = -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2$  ; ce qui correspond à 5 orientations, et donc à 5 orbitales  $d$  de même énergie, ou encore à 5 cases quantiques.
- **$s$**  est le **nombre quantique de spin** où  $s = +1/2$  et correspond à la rotation de l'électron sur lui-même. On peut alors décrire deux orientations :  $m_s = +1/2$  ( $\uparrow$ ) et  $m_s = -1/2$  ( $\downarrow$ ).

**À retenir :**

- $n$  = nombre quantique principal = couche électronique =  $\mathbb{N}$
- $l$  = nombre quantique secondaire =  $\mathbb{N}$  = sous-couche électronique avec  $s$  ( $l = 0$ ),  $p$  ( $l = 1$ ),  $d$  ( $l = 2$ ),  $f$  ( $l = 3$ ) et  $0 \leq l \leq n - 1$
- $m$  = nombre quantique magnétique = orientation de l'orbitale = nombre de cases quantiques =  $\mathbb{N}$  et  $-l \leq m \leq +l$
- $s$  = nombre quantique de spin et  $m_s = \pm 1/2$

ou sous forme de tableau :

Nom	Valeurs	Signification
$n$	$1 \leq n \leq 7$	N° de couche quantique ( $n=1$ =couche K ; $n=2$ =couche L ; ...)
$l$	$0 \leq l \leq n-1$	Forme des orbitales $s$ ( $l=0$ ), $p$ ( $l=1$ ), $d$ ( $l=2$ ) et $f$ ( $l=3$ )
$m$	$-l \leq m \leq +l$	Orientations possibles des orbitales 1 pour $s$ 3 pour $p$ 5 pour $d$ 7 pour $f$
$s$	$-1/2$ ou $+1/2$	Deux orientations possibles de l'électron

## Nombre quantique principal $n$ :

$n$  : nombre quantique principal ( $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ ) qui définit la couche quantique (énergie de l'électron). On appelle couche l'ensemble des orbitales qui possèdent la même valeur de  $n$ .

## Nombre quantique secondaire (ou azimutal ou orbital) $l$ :

$l$  est le nombre quantique secondaire ou azimutal, il peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et  $n-1$  :  $0 \leq l \leq n-1$ ,  $l$  définit la notion de sous-couche et détermine les géométries des orbitales atomiques. Dans la notation spectroscopique, à chaque valeur de  $l$ , on lui fait correspondre une fonction d'onde que l'on désigne par une lettre :

- ✓ Si  $l = 0$ , on dit qu'on a l'orbitale **s**
- ✓ Si  $l = 1 \rightarrow$  orbitale **p**
- ✓ Si  $l = 2 \rightarrow$  orbitale **d**
- ✓ Si  $l = 3 \rightarrow$  orbitale **f**

## Nombre quantique tertiaire (ou magnétique) $m$ :

$m$  est le nombre quantique magnétique, il définit la case quantique.  $m$  peut prendre toutes les valeurs comprises entre  $-l$  et  $+l$  :  $-l \leq m \leq +l$

**Remarque** : Il y a  $2l+1$  valeurs de  $m$  ( $2l+1$  orbitales).

## Nombre quantique de spin $s$ :

Pour décrire totalement l'électron d'un atome, il faut lui attribuer un quatrième nombre quantique (noté  $s$  ou  $m_s$ ) lié à la rotation autour de lui-même. Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs :  $S = 1/2$  ( $\uparrow$ ) ou  $S = -1/2$  ( $\downarrow$ ).

**Remarque** : Chaque orbitale atomique est donc caractérisée par une combinaison des trois nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m$ .

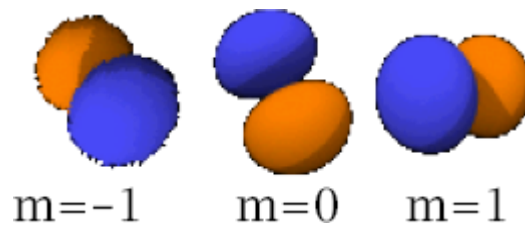
D'une façon générale, pour une couche  $n$  donnée, on aura  $n$  sous-couches,  $n^2$  orbitales et  $2n^2$  électrons au maximum.

### Description des Orbitales :

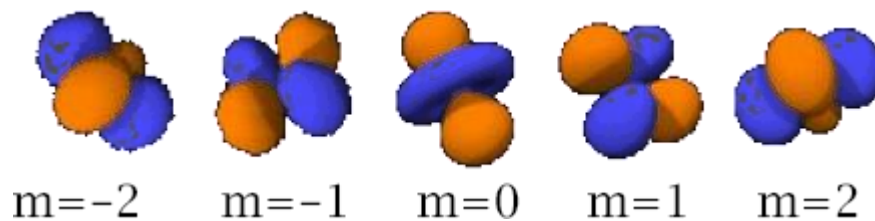
Orbitale s :



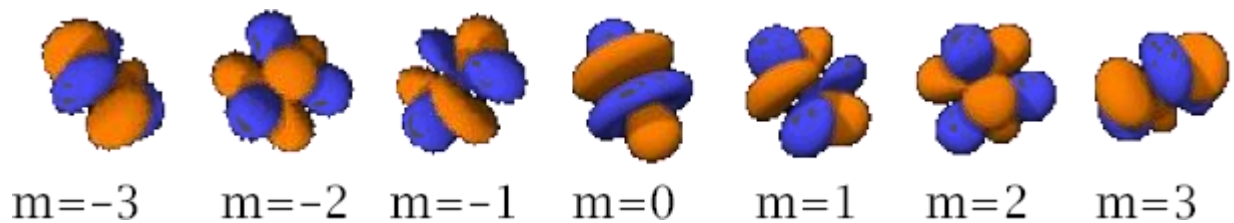
Orbitale p :



Orbitale d :



Orbitale f :



### Exceptions à la règle de Klechkowski :

#### *Exemples :*

Le chrome :  ${}_{24}\text{Cr} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^5, 4s^1$  et non pas :  $3d^4, 4s^2$ .

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

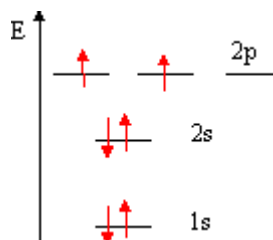
**Principe d'exclusion de Pauli :** Dans un atome, chaque électron doit posséder un jeu de quatre nombres quantiques différents. En conséquence, une orbitale définie par les nombres quantiques  $n, l, m$  ne peut contenir que deux électrons au maximum qui diffèrent par leur quatrième nombre quantique et  $s = + 1/2$  ou  $s = - 1/2$ .



**Règle de Hund** : quand on a plusieurs O.A de même énergie (p, d...), il faut occuper le maximum d'OA avec des spins parallèles.

**Exemple** : cas du carbone Z=6

Configuration :  $1s^2 2s^2 2p^2$



**Remarque** : Le remplissage des couches suit quelques règles. Ainsi, sur chaque couche électronique, il ne peut pas y avoir plus d'un certain nombre d'électrons. D'une façon générale, **le nombre maximal d'électrons sur une couche correspond à,  $2n^2$**  où  $n$  est le numéro de la couche étudiée.

Par exemple, la quatrième couche électronique d'un atome ne peut contenir plus de  $2 \times 4^2$  électrons, soit 32 électrons.

Il existe une autre règle : **la dernière couche électronique**, où couche périphérique, **ne peut contenir plus de 8 électrons**, c'est la règle de **l'octet**. Mais, évidemment, s'il s'agit aussi de la première couche, elle ne pourra comporter plus de 2 électrons, c'est la règle du **duet**.

Exception.

### Représentation des cases :

On peut également, et cela est parfois plus intéressant, représenter les cases quantiques par de petits carrés. Les électrons, lorsqu'ils sont présents, sont représentés par une flèche vers le haut (*spin up*) ou vers le bas (*spin down*). On a ainsi quelque chose.

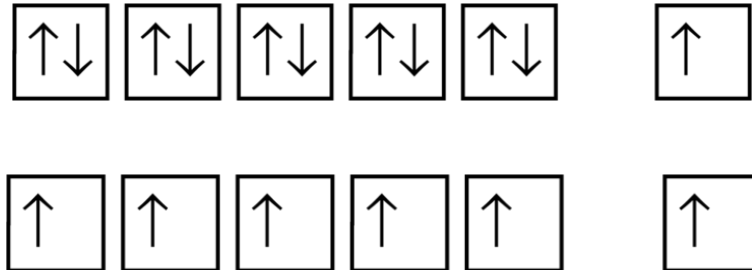


Les électrons

- ✓ Remplissent les cases de gauche à droite, correspondant à des énergies croissantes (d'après  $a$ ) ;
- ✓ Les électrons remplissent d'abord une sous-couche avant de s'apparier (d'après  $h$ ) et portent un spin *up* lorsqu'ils sont célibataires ;

- ✓ Il ne peut y avoir, dans une case, que deux électrons. Dans ce cas, ils ont un spindifférent (d'après  $p$ ).

On aura ainsi des configurations de la forme :

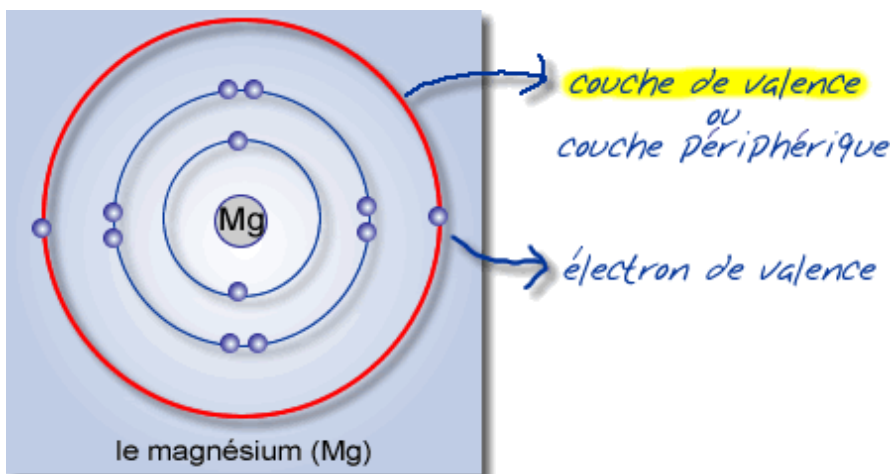


Mais *pas* de la forme suivante (car une case d'énergie haute est occupée alors que les cases d'énergie plus basse ne le sont pas, ce qui viole le principe  $a$ ) :



### Couche de valence :

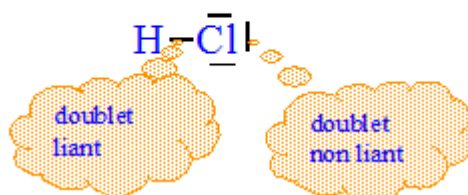
**Electrons de valence** : sont les électrons qui se trouvent sur la couche de valence et qui sont susceptibles d'intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques entre différents atomes pour former une molécule.



### Schéma de LEWIS

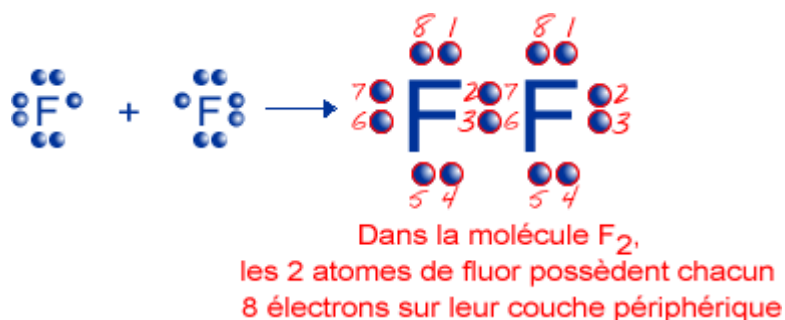
Les propriétés chimiques d'un atome dépendent de sa **couche électronique externe** (couche de valence). Le schéma de LEWIS d'un atome représente cette couche électronique:

Seuls les électrons externes sont représentés. Un doublet d'électrons est symbolisé par un petit trait



## Règle de l'octet

Règle empirique selon laquelle, dans une molécule organique, chaque atome doit être entouré de 8 électrons (en LEWIS). Cette règle est souvent prise en défaut. D'une façon plus générale, **les atomes ont tendance à acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche** en fixant ou cédant des électrons.

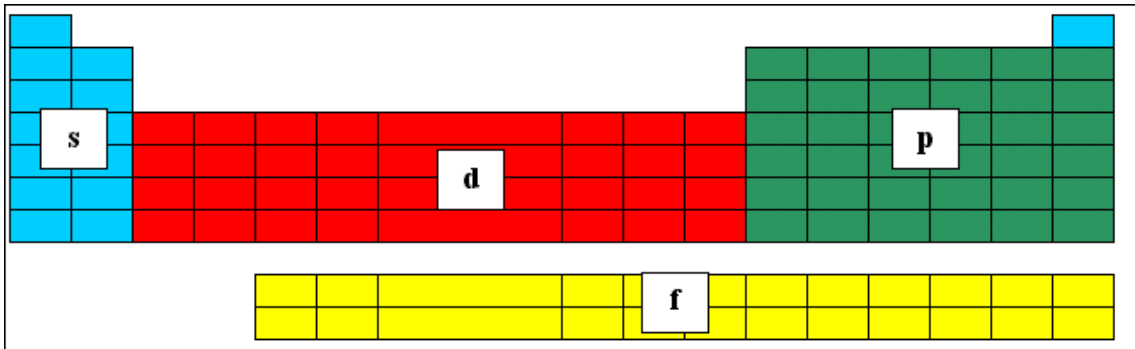


## Sachez qu'il existe des exceptions à la règle de l'octet.

Certains atomes peuvent posséder PLUS de 8 électrons sur leur couche périphérique et d'autres atomes MOINS de 8 électrons.

## 2. Classification périodique des éléments :

On a vu qu'il existe de nombreux éléments chimiques différents. Afin de s'y retrouver plus facilement, on les regroupe dans une classification périodique en fonction de leurs propriétés.



### Configuration électronique

Le **principe d'exclusion de Pauli** stipule que deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

Le **principe de stabilité** indique qu'à l'état fondamental, un atome se trouve dans son état énergétique le plus stable, c'est-à-dire celui ayant l'énergie la plus basse.

La **règle de Klechkowski** ou **(n + l) minimal** énonce que les sous-couches sont remplies de sorte que **n + l soit croissant** et qu'en cas d'égalité, la sous-couche ayant **le plus petit n** est remplie en premier.

Il existe toutefois des **exceptions** à la règle de Klechkowski car ces configurations sont énergétiquement favorables :

- le chrome :  $^{24}\text{Cr} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^5, 4s^1$  et non .../  $3d^4, 4s^2$
- le cuivre :  $^{29}\text{Cu} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^{10}, 4s^1$  et non .../  $3d^9, 4s^2$ .

La **règle de Hund** ou **règle du spin maximal** impose que les électrons se répartissent avec un **maximum de spins parallèles**. Elle permet de remplir des

cases quantiques représentant chacune une orbitale atomique. Ainsi, on remplit d'abord les cases de gauche à droite avec des spins  $+1/2$  ( $\uparrow$ ), puis lorsque toutes les cases d'une sous-couche sont remplies, on complètera avec des spins  $-1/2$  ( $\downarrow$ ) jusqu'à épuiser le nombre d'électrons de la sous-couche.

### À retenir :

- principe d'exclusion de Pauli : deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques
- principe de stabilité : état fondamental = énergie la plus basse
- règle de Klechkowski :

n \ l	1	2	3	4	5	6	7
0	1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s
1		2p	3p	4p	5p	6p	7p
2			3d	4d	5d	6d	7d
3				4f	5f	6f	7f

- exceptions à la règle de Klechkowski :  ${}_{24}\text{Cr}$ ,  ${}_{29}\text{Cu}$ ,  ${}_{42}\text{Mo}$ ,  ${}_{47}\text{Ag}$   
 Petite astuce (très beau je vous l'accorde, mais efficace) :  
 Croque Mon  $3d^5 4s^1 / 4d^5 5s^1$   
 Cul t'auras de l'Argent  $3d^{10} 4s^1 / 4d^{10} 5s^1$
- Règle de Hund : maximum de spins parallèles