

Noyau et électrons

Définition : Atome

Un **atome** est une entité électriquement neutre, constituée d'un noyau chargé positivement et de n_e électrons chargés négativement liés au noyau et formant le **cortège électronique**.

Le **noyau** est formé de $n_p = n_e$ **protons** chargés positivement, et de n_n **neutrons**, électriquement neutres.

Un **ion** est une entité électriquement chargée, formée par ajout ou retrait d'électrons d'un atome (ou d'une molécule). C'est un **cation** (resp. **anion**) si sa charge est positive (resp. négative).

Charge

Définition : Nombre de charge Z

La charge q de tout objet physique est un multiple de la **charge élémentaire** e dont la valeur est, par définition : $e = 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19}$ C. On a :

électron $q_e = -e < 0$,

proton $q_p = +e > 0$,

neutron $q_n = 0$.

La neutralité d'un atome implique $n_e = n_p$. On désigne par $Z = n_p$ le **nombre de charge** ou **numéro atomique**.

Masse

Définition : Nombre de masse A

On nomme **nombre de masse**, noté A le nombre de nucléons $A = n_p + n_n$ d'un noyau. Avec les masses :

électron $m_e = 9,109\,382\,69(16) \cdot 10^{-31}$ kg,

proton $m_p = 1,672\,621\,71(29) \cdot 10^{-27}$ kg,

neutron $m_n = 1,674\,927\,28(29) \cdot 10^{-27}$ kg,

on peut **approximer** la masse m_a d'un atome ou ion selon $m_a \simeq Am_p$.

Élément chimique

Définition : Élément chimique

Un **élément chimique** χ est caractérisé par son nombre de charge Z .

Un **corps pur** est constitué d'une seule espèce chimique.

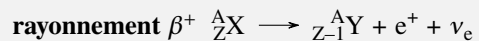
Un **corps pur simple** (resp. **composé**) est constitué d'un seul (resp. de plusieurs) élément.

Isotope

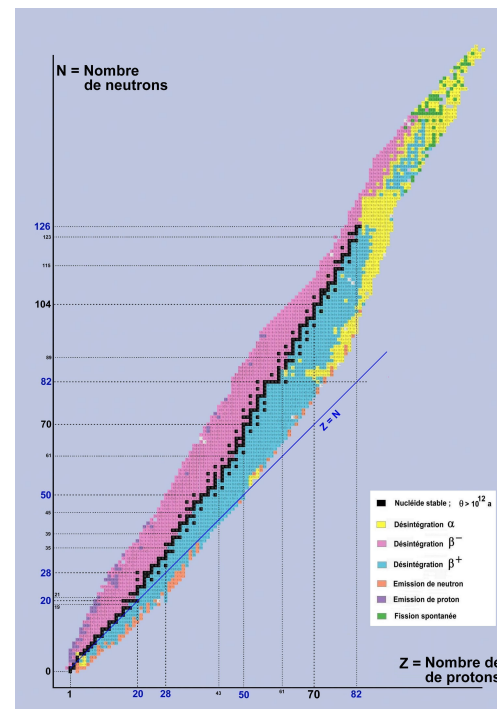
Définition : Définition

Les **isotopes** d'un élément chimique sont des atomes de même numéro atomique Z mais de nombre de masse A différents. Ils sont présents naturellement dans des proportions différentes, caractérisées par leur **abondance naturelle**.

Stabilité

Définition : Principales réactions nucléaires**Durée de vie****Définition : Durée de vie**

Les désintégrations radioactives d'un noyau instable obéissent à des cinétiques d'ordre 1, caractérisées par leur temps de demi-réaction nommé *période radioactive*, notée T .

**Masses atomique et molaire****Définition : Mole**

Une *mole* est la quantité de matière d'un système contenant $6,022\,140\,76 \cdot 10^{23}$ entités.

Le *nombre d'Avogadro* est le nombre d'entités dans une mole. Sa valeur est donc :

$$\mathcal{N}_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Vallée de stabilité

Définition : Masse atomique

La **masse molaire atomique d'un isotope** A_ZX , notée $M({}^A_ZX)$, est la masse d'une mole de A_ZX .

La **masse molaire atomique d'un élément** X , notée $M(X)$, est la moyenne pondérée des masses molaires atomiques des isotopes de X , en proportion de leur abondance naturelle.

Tableau périodique**Tableau périodique de Mendeleïev**

Le tableau périodique de Mendeleïev associe *une case à chaque élément chimique* et les ordonne par nombre de charge Z croissant. Il est composé :

- de 7 lignes, nommées *périodes*,
- de 18 colonnes.

On y définit également les **blocs** s, p, d, f selon la dernière sous-couche partiellement remplie.

Électrons de cœur et de valence**Définition : Électrons de valence et de cœur**

Les **électrons de valence** sont ceux situés dans les dernières sous-couches ns np et les sous couches $(n-1)d$; $(n-2)f$ si elles ne sont pas pleines. Les électrons des sous couches d'énergie inférieure sont les **électrons de cœur**.

Les propriétés chimiques dépendent uniquement des électrons de valence qui peuvent « accueillir » d'autres électrons dans les O.A. de leur couche de valence pour former des liaisons chimiques

Familles chimiques**Définition : Gaz nobles $c = 18$**

- Ce sont des gaz monoatomiques neutres dans les conditions standard de température et pression ($\theta = 25^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{ bar}$).
- Ils sont inertes chimiquement donc très stables.

Définition : Alcalins $c = 1$

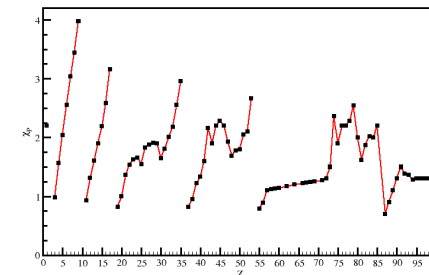
- ce sont des métaux réducteurs : réaction violente avec H_2O en particulier
- ils forment des cations monochargés

Définition : Halogènes $c = 17$

- ce sont des oxydants
- leur corps pur simple est constitué de molécules diatomiques, dont l'état physique dans les conditions standard dépend de la période
- ils forment des anions monochargés (Cl^- , F^-) pour s'entourer du même n_e que le gaz noble le plus proche

Électronégativité**Définition : Électronégativité**

L'**électronégativité** χ_A d'un atome A est un nombre sans dimension qui traduit l'aptitude de A à attirer à lui le doublet électronique qui le lie à un autre atome B .



Pour un atome

Définition : Modèle de Lewis d'un élément

Dans le *modèle de Lewis*, un atome est représenté par le symbole de son élément, entouré de *ses seuls électrons de valence*.

Liaison covalente localisée

Définition : Liaison covalente localisée

Les électrons de valence d'un édifice polyatomique se répartissent dans des *doublets* qui sont :

liants si les électrons sont *localisés entre deux noyaux*,

non liants si les électrons sont *localisés sur un seul noyau*.

Une *liaison covalente localisée* est réalisée par la mise en commun de deux électrons de deux atomes ou ions pour former un doublet liant.

Plusieurs doublets liants entre deux noyaux réalisent une *liaison multiple* localisée.

Règle de l'octet

Règle de l'octet

Lors de la formation des édifices chimiques, les atomes tendent à acquérir la configuration du gaz noble le plus proche :

- par perte/gain d'électrons,
- en formant un ou plusieurs doublets, liants ou non liants.

Pour les éléments des périodes **II** et **III**, cette configuration correspond à être entouré de *quatre doublets, soit un octet*.

Valence d'un élément

Définition : Valence d'un élément

La *valence* x d'un élément est le nombre de liaisons qu'un atome de cet élément doit former pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche.

Charge formelle

Définition : Charge formelle

On associe à chaque noyau X_i d'un édifice chimique un *nombre de charge formelle* N_{fi} égal à $N_{fi} = N_{vi} - N_{ei}$ avec :

- N_{vi} le nombre d'électrons de valence de l'élément X_i ,
- N_{ei} le nombre d'électrons de valence attribués à X_i dans l'édifice.

Pour le déterminer :

- un doublet liant (partagé avec l'autre noyau de la liaison) y contribue pour 1,
- un doublet non liant (localisé sur X_i) y contribue pour 2,
- un électron célibataire y contribue pour 1.

La somme $\sum_i N_{fi}$ des nombres de charges formelle multipliée par e est égale à la charge totale q de l'édifice chimique :

$$e \sum_i n_{fi} = q.$$

Algorithme

Détermination d'une formule de Lewis

Pour une molécule dont on connaît le squelette :

- on dénombre les électrons de valence
- on place un doublet entre chaque noyau
- on place les doublets restant en non liants : d'abord sur les extrémités puis sur les autres noyaux pour atteindre l'octet
- on transforme éventuellement des non liants en liants pour atteindre l'octet en formant des liaisons multiples
- si plusieurs structures sont possibles, on choisit celle minimisant les charges formelles et chargeant négativement (resp. positivement) les noyaux les plus (resp. les moins) électronégatifs

Lacunes électroniques et liaison de coordination**Définition : Lacune électronique et liaison de coordination**

Soit X un noyau dans un édifice chimique. À chaque doublet manquant dans l'environnement de X pour atteindre la structure du gaz noble le plus proche est associé une **lacune électronique** représentée par $\{\}$ autour de X .

Un édifice chimique comportant des lacunes formera des **liaisons de coordination** ou **liaison dative** en captant un doublet non liant d'un autre édifice.

Liaison covalente délocalisée : mésomérie**Définition : Mésomérie**

Quand il existe plusieurs formules de Lewis dont aucune n'est individuellement satisfaisante, il y a **mésomérie** ou **résonance** entre les différentes formules et la liaison est **délocalisée sur plusieurs noyaux**. La véritable structure est alors plus stable que chacune des formules de Lewis.

Longueur**Définition : Longueur d'une liaison chimique**

La longueur d_{X-Y} d'une liaison $X-Y$ est la distance entre les noyaux des éléments X et Y dans l'édifice chimique stable.

Énergie de liaison**Définition : Énergie de liaison**

L'énergie d'une liaison est l'énergie à apporter (dans le référentiel du centre de masse) pour réaliser $X-Y = X^\bullet + Y^\bullet$ sans variation d'énergie cinétique.

Moment dipolaire**Définition : Moment dipolaire**

Le **moment dipolaire** d'une liaison caractérise la **dissymétrie** de la répartition des charges dans un édifice neutre. En notant q la somme des charges positives, G_+ leur barycentre et G_- celui des charges négatives, on définit le **moment dipolaire** :

$$\vec{p} = q\overrightarrow{G_-G_+}.$$

On peut aussi exprimer le moment dipolaire d'une liaison chimique simple $X-Y$ (pour $\chi(X) > \chi(Y)$) de longueur d_{X-Y} selon $\vec{p} = \delta e d_{X-Y} \vec{e}_{X-Y}$. Dans cette formule, δ est le **pourcentage ionique**^a bien qu'il soit compris entre 0 et 1 et non 0 et 100% ($0 \leq \delta \leq 1$)

- $\delta = 0$ correspond à une liaison covalente pure dans laquelle $\vec{p} = \vec{0}$,
- $\delta = 1$ correspond à une liaison **ionique** pure entre le cation Y^+ et l'anion X^- .

^a {

Principe

Méthode VSEPR

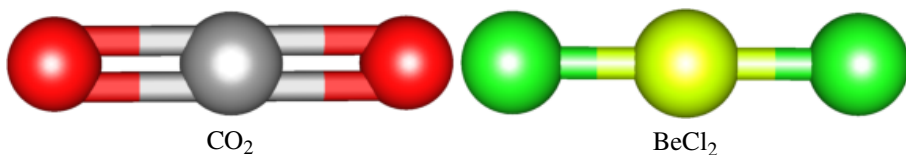
La répartition spatiale des noyaux autour d'un noyau X central s'effectue en considérant que les doublets (liants ou non liants) et les électrons célibataires, *se répartissent de manière à minimiser leur répulsion électrostatique mutuelle*.

Structure générale**Structure générale**

En 1^{re} approximation, les $n + m$ entités (doublets et électrons célibataires) se repoussent *de manière équivalente*, les doublets ou électrons occupent les sommets d'un *polyèdre régulier* inscrit dans une sphère de centre A .

$$n + m = 2$$

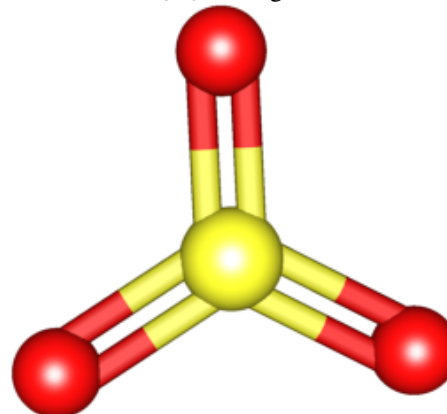
AX_2E_0 : molécule rectiligne ; angle 180°



$$n + m = 3$$

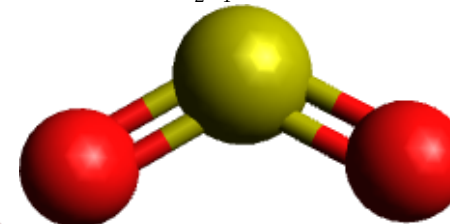
molécule plane ; basée sur un *triangle équilatéral* mais plusieurs géométries selon m et n :

AX_3E_0 : triangulaire



$$SO_3 \widehat{OSO} = 120^\circ$$

AX_2E_1 : coudée

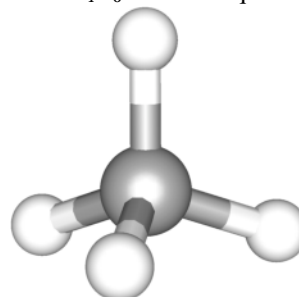


$$SO_2 \widehat{OSO} = 119,5^\circ$$

$$n + m = 4$$

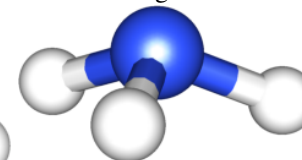
molécule basée sur un *tétraèdre*

AX_4E_0 : tétraédrique



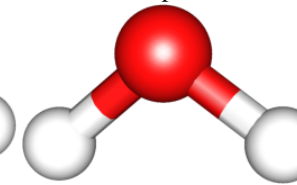
$$CH_4 \widehat{HCH} = 109,5^\circ$$

AX_3E_1 : pyramidal à base triangulaire



$$NH_3 \widehat{HNH} = 107,8^\circ$$

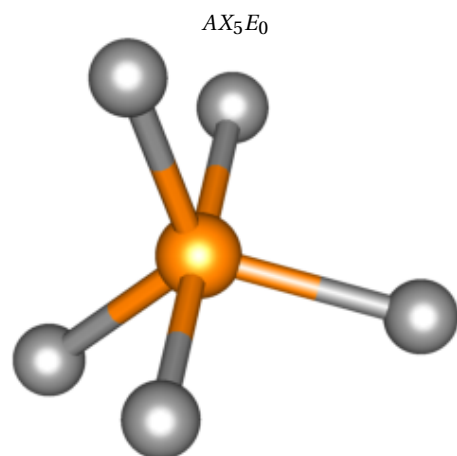
AX_2E_2 : plan coudé



$$H_2O \widehat{HOH} = 104,5^\circ$$

$$n + m = 5$$

molécule basée sur une *bipyramide à base triangulaire*



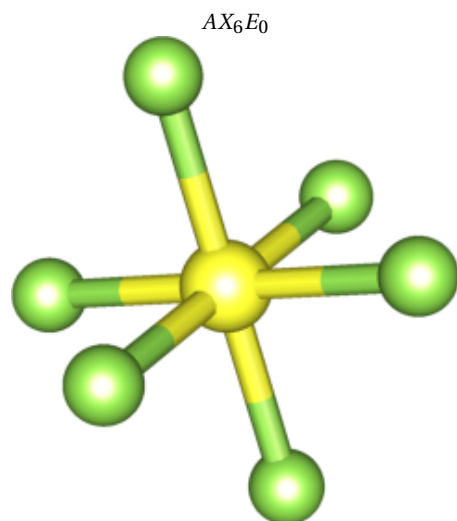
on peut également avoir AX_4E_1 (SF_4)...

$PCl_5 \widehat{ClPCl} = 90^\circ \text{ ou } 120^\circ$

$$n + m = 6$$

Présentation

molécule basée sur un *octaèdre*



on peut également avoir AX_5E_1 (BrF_5)...

$SF_6 \widehat{FSF} = 90^\circ$

Molécule polaire

Définition : Molécule polaire

Une molécule est dite *polaire* si elle présente un moment dipolaire *permanent*. Il est pour cela nécessaire que des liaisons soient *polarisées*. Elle est *apolaire* sinon.

Moment dipolaire induit

Définition : Polarisabilité et dipôle induit

Une espèce chimique X est dite *polarisable* si sa déformation sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} lui fait acquérir un moment dipolaire \vec{p} ou modifie son moment dipolaire permanent. On nomme *polarisabilité* le paramètre α tel que :

$$\vec{p}_X = \alpha_X \vec{E}$$

Ordres de grandeur

molécule X_2	H_2	O_2	N_2	Cl_2
rayon covalent de X (pm)	31	66	71	102
$\alpha / (4\pi\epsilon_0)(\text{\AA}^3)$	0,79	1,60	1,76	4,61

molécules apolaires

molécule HX	HF	HCl	HBr
rayon covalent de X (pm)	57	102	120
$\alpha / (4\pi\epsilon_0)(\text{\AA}^3)$	2,46	2,63	3,61

molécules polaires

Attraction entre dipôles permanents

Effet d'orientation de Keesom

L'énergie potentielle d'interaction entre des molécules *polaires* de moment dipolaires permanents p_1 et p_2 distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_K} = -\lambda_K \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6}.$$

Attraction entre dipôle permanent et dipôle induit**Effet d'induction de Debye**

L'énergie potentielle d'interaction entre une molécule *polaire* de moment dipolaire permanent p et une molécule *apolaire* de polarisabilité α , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_D} = -\lambda_D \frac{\alpha p^2}{r^6}.$$

Attraction entre dipôle instantané et dipôle induit**Effet de dispersion de London**

L'énergie potentielle d'interaction entre le dipole instantané d'une molécule de polarisabilité α_1 et le dipole induit d'une molécule de polarisabilité α_2 , distantes de r est :

$$\mathcal{E}_{\text{pot}_L} = -\lambda_L \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}.$$

Importance relative des différentes contributions

molécule	$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} (1 \cdot 10^{24} \text{ cm}^3)$	$p(\text{D})$	% Keesom	% Debye	% London
Ar	1,66	0	0	0	100
Cl ₂	4,61	0	0	0	100
CO	1,98	0,11	0,002	0,08	99,9
HCl	2,63	1,03	16	5	79
NH ₃	2,26	1,47	45	5	50
H ₂ O	1,48	1,85	77	4	19

Bilan : interaction de Van der Waals**Définition : Énergie de liaison de Van der Waals**

On nomme *énergie de liaison de Van der Waals* l'énergie de liaison de l'interaction obtenue en prenant en compte la somme des interactions dipolaires attractives et de la répulsion due au principe de Pauli.

Bilan : ordres de grandeurs

molécule	$r_{VDW}(\text{pm})$	$\mathcal{E}_{\ell,VDW}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Ar	380	0,55
Cl ₂	480	15
CO	350	0,64
HCl	330	3,4
NH ₃	310	6,2
H ₂ O	280	17

Origine**Définition : Liaison hydrogène**

Une liaison hydrogène est la liaison attractive à courte portée entre :

- un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome de O,N,F
- un doublet non liant d'un atome de O,N,F d'une autre molécule.

Une espèce capable de former des liaisons hydrogènes est dite *protique*.

Une espèce *polaire* et *protique* est dite *protogène*.

Ordres de grandeur

molécule	$\mathcal{E}_{\ell,VDW}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\mathcal{E}_{\ell,H}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
HF	2,8	29
NH ₃	6,2	24
H ₂ O	17	26

Pouvoir dispersif d'un solvant

solvant	benzène C_6H_6	éther $C_2H_5OC_2H_5$	éthanol C_2H_5OH	eau H_2O	acétone CH_3COCH_3
$p(D)$	0	1,15	1,70	1,85	2,90
ϵ_r	2,3	4,4	24	78	21

Dispersion et caractère polaire

Les solvants polaires sont les plus dispersifs.

Types d'espèces chimiques

Définition : Types d'espèces chimiques

Molécule protique polaire (protogène) Elles possèdent un moment dipolaire permanent et peuvent former des liaisons hydrogène. Les interactions de Keesom, London et hydrogène interviennent.

Molécule aprotique polaire Elles possèdent un moment dipolaire permanent mais ne peuvent pas former de liaisons hydrogène. Les interactions de Keesom et London interviennent.

Molécule aprotique apolaire Seules les interactions de London interviennent.

Indispensable

- les blocs de la classification périodique
- les familles chimiques
- le modèle de Lewis et la règle de l'octet
- la méthode VSEPR : connaître les structures générales et les raisonnements qualitatifs prédisant les modifications d'angles par rapport aux polyèdres réguliers et les moments dipolaires
- allure générale des variations de χ , lien avec les propriétés physico-chimiques
- notions sur les dipôles et les solvants, ordres de grandeur (des longueurs, des énergies, des moments dipolaires)
- solubilité et miscibilité en fonction du caractère protique/polaire des espèces

Indispensable