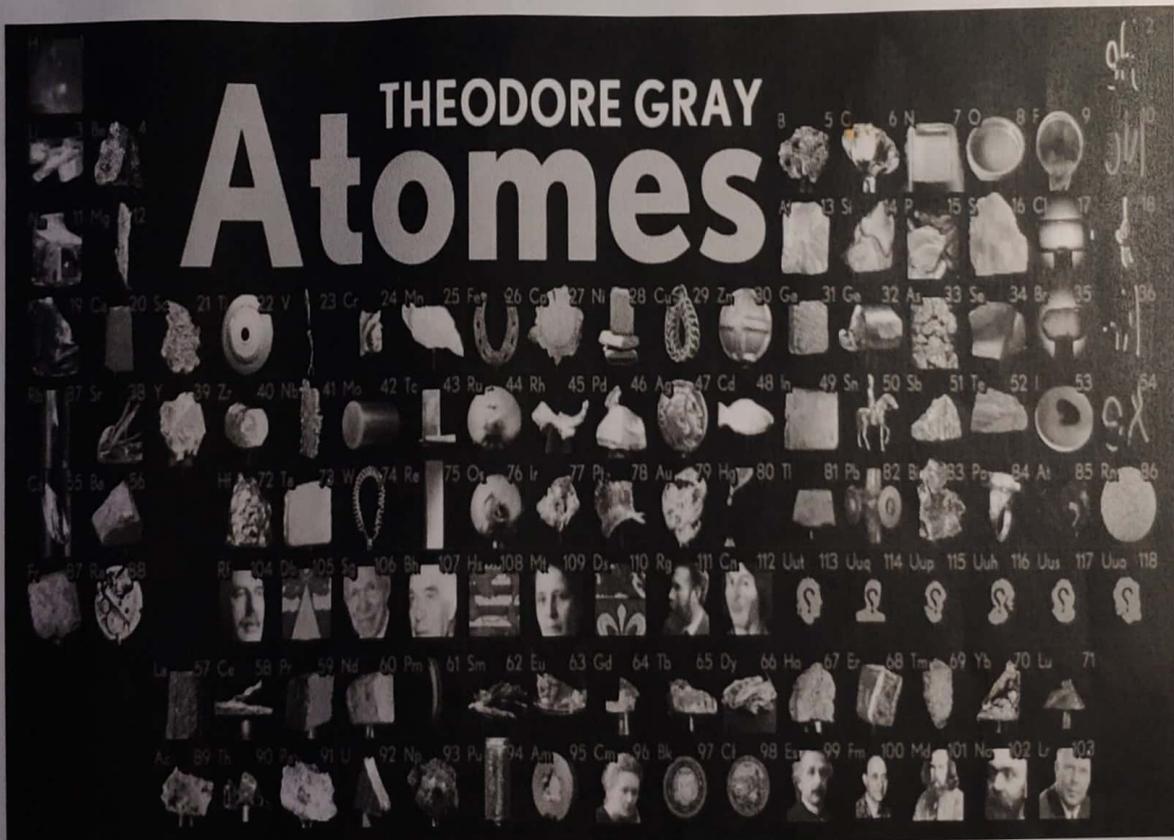


Constitution de la matière

CMI Atomes et molécules. Classification périodique.

- I L'élément chimique 2
 - 1.) L'atome 2
 - 2.) Notion d'élément chimique 2
- II Configuration électronique d'un atome 3
 - 1.) Les nombres quantiques 3
 - 2.) Structure de la classification périodique 3
 - 3.) Familles chimiques 4
- III La liaison covalente 5
 - 1.) Définition. Notation de Lewis 5
 - 2.) Electronégativité: 6
 - 3.) Liaisons multiples 6
 - 4.) Nombre de liaisons formées 7
 - 5.) Exceptions à la règle de l'octet 7
 - 6.) Méthode pour trouver la formule de Lewis la plus probable 8
- IV Géométrie des molécules 10
 - 1.) Principe de la théorie VSEPR (Gillespie 1957) 10
 - 2.) Exemples : 10
 - 3.) Polarité des molécules 12



<https://elementarium.fr/>

<https://www.rsc.org/periodic-table>

<https://www.elementschimiques.fr/?fr>

La classification périodique est proposée en 1869 pour 63 éléments par Mendeleïev qui :

- classe les éléments par masse atomique croissante.
- place dans une même colonne les éléments de propriétés chimiques voisines (6 colonnes).
- laisse quelques cases vides prédisant les propriétés chimiques d'éléments découverts par la suite.

Actuellement 118 éléments chimiques, dont 92 naturels.

I L'élément chimique

1.) L'atome

Un atome est une entité électriquement neutre constituée d'un noyau chargé positivement et d'électrons chargés négativement, en mouvement autour du noyau.

Le noyau est constitué d'un assemblage de nucléons :

- les protons chargés positivement.
- les neutrons qui ne sont pas chargés.

Données : Charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Proton $q_p = +e$

Neutron $q_n = 0$

Electron $q_e = -e$

$$m_p \approx m_n \approx 10^{-27} \text{ kg.}$$

$$r_p \approx r_n \approx 10^{-15} \text{ m.}$$

$$m_e \ll m_p \quad (m_e \approx 10^{-30} \text{ kg}).$$

Le noyau comporte A nucléons = Z protons + N neutrons

A est le nombre de masse du noyau (entier positif). La masse du noyau est $m \approx A \cdot m_n$ où m_n est la masse d'un neutron.

Z est le numéro atomique du noyau (entier positif) ou nombre de charges. La charge du noyau est $[Q = Z \cdot e]$ où e est la charge élémentaire.

L'atome (neutre) possède également Z électrons (taille de l'atome $\approx 10^{-10} \text{ m}$).

pas à connaître mais intéressant

2.) Notion d'élément chimique

Un élément chimique est caractérisé par son numéro atomique Z . Tous les représentants d'un élément chimique ont le même nombre de protons dans le noyau.

Le noyau de l'atome est noté ${}^A_Z X$ où X est le symbole de l'élément chimique.

Des atomes ayant même Z et des A différents sont des isotopes. Ils correspondent au même élément.

Exemple : ${}^{12}_6 \text{C}$ et ${}^{14}_6 \text{C}$ (utilise' pour la datation)

Propriété : Au cours d'une réaction chimique, les différents éléments chimiques se conservent.

La masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est la masse d'une mole d'atomes considérés. On l'obtient en faisant la moyenne des masses molaires des différents isotopes naturels, pondérés par leur abondance naturelle x_i :

$$M = \sum_{\text{isotopes}} x_i M_i$$

II Configuration électronique d'un atome

1.) Les nombres quantiques

Ils permettent de décrire l'état d'un électron dans un atome.

On appelle niveau ou couche l'ensemble des états électroniques correspondant à une valeur du nombre quantique principal $n \in \mathbb{N}^*$:

n	1	2	3	4	5	6	7	...
(Niveau)	K	L	M	N				

Chaque niveau comporte n sous-niveaux ou sous-couches caractérisés par le nombre quantique secondaire $l \in \mathbb{N}$

$0 \leq l \leq n - 1$	Nomenclature	l	0	1	2	3
	Sous-niveaux		s	p	d	f ...

Nombre maximal d'électrons par sous couche : $s^2 p^6 d^{10} f^{14}$.

2.) Structure de la classification périodique

Les éléments sont rangés de gauche à droite par ordre croissant de numéro atomique Z (nombre de protons).

7 lignes, appelées périodes (numérotées de haut en bas)

18 colonnes (ou familles chimiques) (numérotées de gauche à droite)

Z augmente d'une unité lorsque l'on passe d'une case à l'autre sur une ligne.

Chaque ligne se termine par un gaz rare (ou gaz noble).

L'ordre de remplissage des couches électroniques permet d'obtenir la configuration électronique de l'atome à l'état fondamental (c'est-à-dire de plus bas niveau d'énergie).

1. On change de ligne (ou de période) lorsqu'on passe de ns à $(n+1)s$: on a donc 7 lignes.

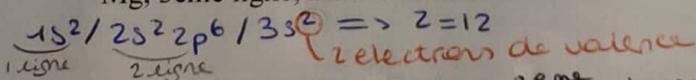
2. On place sur une même colonne les éléments ayant même configuration électronique externe (c'est-à-dire même configuration dans le niveau occupé de n le plus grand) : on a 18 colonnes, les éléments nf étant placés en dehors du tableau.

1ère ligne : $1s^2$ / 2ème ligne : $2s^2 2p^6$ / 3ème ligne : $3s^2 3p^6$ / 4ème ligne : $4s^2 3d^{10} 4p^6$ / 5ème ligne : $5s^2 4d^{10} 5p^6$ / 6ème ligne : $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$ / 7ème ligne : $7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$

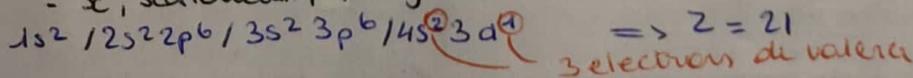
On appelle électrons de valence ceux de la couche de n le plus grand et éventuellement des sous-couches partiellement remplies de n plus petit. On appelle électrons de cœur tous les autres électrons.

Exemple : Donner le nombre d'électrons de valence, ainsi que sa configuration électronique à partir de leur place dans la classification. Vérifier le numéro atomique.

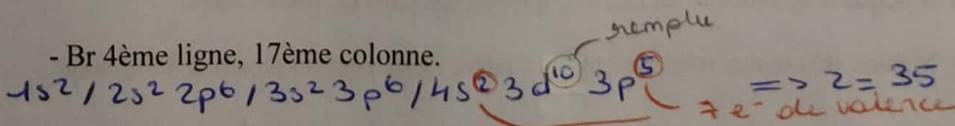
- Mg, 3ème ligne, 2ème colonne :



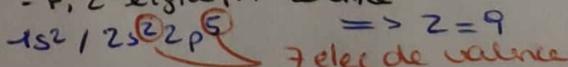
- Sc, scandium, 4ème ligne, 3ème colonne :



- Br 4ème ligne, 17ème colonne.



- F, 2ème ligne, 17ème colonne



- Placer Al $Z=13 \rightarrow 13$ elec à placer
 $1s^2/2s^2 2p^6/3s^2 3p^1 \Rightarrow Z=13$
 il lui manque $5e^-$ pour remplir.
 $18-5=13^e$ colonne.

Bloc p: 6 des
 acquérir la
 métaux

3.) Familles chimiques

Les propriétés chimiques d'un atome sont liées aux électrons de valence.

Tous les atomes veulent acquérir la structure du gaz rare le plus proche dans la classification.

- gain d'électron : par formation de liaison covalente ou d'anions $\rightarrow \ominus$

- perte d'électron par formation de cations. $\rightarrow \oplus$

Remarque : Lors de la formation d'un cation, ce sont les électrons de la couche de n le plus élevé qui partent en premier.

Fe: $Z=26$

$1s^2/2s^2 2p^6/3s^2 3p^6/4s^2 3d^6 \Rightarrow 4^e$ ligne, 8^e colonne

Fe²⁺ $Z=26$ $24e^-$

$1s^2/2s^2 2p^6/3s^2 3p^6/4s^0 3d^6$

Fe³⁺ $Z=26$ $23e^-$

$1s^2/2s^2 2p^6/3s^2 3p^6/4s^0 3d^5$

* Métaux : Tendence à perdre des électrons pour former des cations (ions > 0). Solides cristallins. Atomes bons conducteurs électriques et thermiques. 80 % de la classification.

* La conductivité électrique diminue avec la température.

Red $\rightarrow Ox + ne^-$

\Rightarrow Reducteurs

* ≠ Non-métaux : Tendence à gagner des électrons pour former des anions (ions < 0). Mauvais conducteurs électriques. La conductivité augmente avec la température. 20 % de la classification.

$Ox + ne^- \rightarrow Red$

\Rightarrow Oxydants

* Gaz rares (ou nobles) : 18ème colonne Gaz monoatomiques dans les Conditions Normales de Température et de Pression. Grande inertie chimique. Atomes très stables, car leur couche externe est saturée.

\rightarrow ne participent pas aux réactions

ex: Ne $Z=10 \Rightarrow 1s^2/2s^2 2p^6$

\Rightarrow structure externe en $ns^2 np^6$

Bloc s: 2 premières colonnes Les corps simples correspondants sont des métaux (sauf H), facilement oxydables : ils perdent facilement des électrons, pour acquérir la structure du gaz rare qui précède dans la classification.

* Alcalins : première colonne (sauf H). Métaux très mous, très réducteurs. Cèdent facilement un électron. Réagissent avec l'eau et le dioxygène.

ex: Na $Z=11$

$1s^2/2s^2 2p^6/3s^1 \Rightarrow 1^e$ colonne.

\Rightarrow structure ext en ns^1 .

\rightarrow vase transformer en Na^+

* Alcalino-terreux : deuxième colonne. Perdent deux électrons.

ex: Mg $Z=12$

$1s^2/2s^2 2p^6/3s^2$

\Rightarrow structure en ns^2

$\rightarrow Mg^{2+}$

Bloc p : 6 dernières colonnes. Plutôt oxydants pour les non métaux (en haut à droite), gagnent des électrons pour acquérir la structure du gaz rare qui suit dans la classification. Les corps simples correspondants sont très variés : métaux ou non métaux, gaz rares.

* Halogènes : 17^{ème} colonne. Bons oxydants, gagnent facilement des électrons pour former des ions, ou des molécules diatomiques.
 $a z=17 \quad 1s^2/2s^2 2p^6/3s^2 3p^5 \Rightarrow$ structure en $ns^2 np^5$
 $\rightarrow ce^-$

Bloc d 10 colonnes Métaux de transition

Les corps simples correspondants sont des métaux durs, résistants mécaniquement, de température de fusion élevée. Les solutions contenant les ions sont souvent colorées.

Fe, Cuivre, Zinc
 $\Rightarrow Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}$

Lanthanides et actinides

Bloc f Métaux de transition. Peu d'évolution sur une ligne.

III La liaison covalente

1.) Définition. Notation de Lewis

Liaison covalente : Mise en commun de deux électrons entre deux atomes, chaque atome fournissant à la liaison un électron de valence. Les 2 électrons participant à la liaison covalente s'appellent doublet liant (DL).

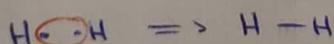
Les électrons de valence ne participant pas aux liaisons s'appellent électrons non liants. Regroupés deux à deux, ils forment des doublets non liants (DNL).

Remarque : Liaison dative : Liaison pour laquelle les deux électrons de la liaison sont apportés par le même atome.

Structure de Lewis d'une molécule : Schéma représentant l'ensemble des doublets liants et non liants (représentés par des tirets). Ne donne aucune indication sur la géométrie spatiale des molécules.

Valence d'un élément dans une molécule : Nombre de liaisons covalentes qu'il forme.

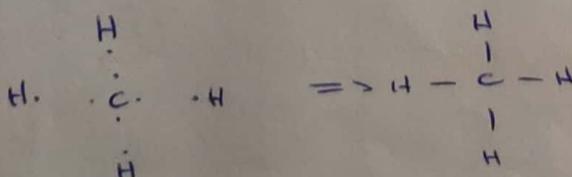
ex: $H_2 \quad HZ=1 \quad 1s^1 \quad 1e^-$ de valence



liaison covalente

ex: CH_4

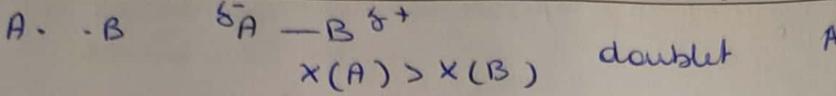
$CZ=6 \quad 1s^2/2s^2 2p^2 \Rightarrow 4e^-$ de valence



\rightarrow tétravalent.

2.) Electronégativité :

Grandeur sans dimension, notée χ , qui traduit l'aptitude d'un atome A à attirer vers lui le doublet électronique qui l'associe à un autre atome B (liaison covalente). Donne l'aptitude d'un atome à garder ses électrons.

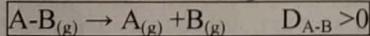


1										18								
1	1 H										2 He							
	$\chi_M = 2,21$										$\chi_P = 2,20$							
1	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
2	0,84	1,40											1,93	2,48	2,33	3,17	3,90	-
	0,98	1,57											2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	-
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
	0,74	1,17											1,64	2,25	1,84	2,28	2,95	-
	0,93	1,31											1,61	1,93	2,19	2,58	3,16	-
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
	0,77	0,99	-	-	-	-	-	-	-	-	1,36	1,49	1,82	2,50	1,59	2,18	2,62	-
	0,82	1,00	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	1,90	1,65	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96	-
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
	0,50	0,85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,57	2,44	1,46	2,08	2,52	-
	0,82	0,95	1,22	1,33	1,64	2,16	1,92	2,18	2,28	2,20	1,93	1,69	1,78	1,80	2,05	2,09	2,66	-
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,79	0,89	1,10	1,29	1,50	2,26	1,94	2,18	2,20	2,28	2,54	2,00	1,62	1,87	2,02	2,0	2,2	-
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac															
	-	-	-															
	0,7	0,9	1,1															

3.) Liaisons multiples

Plusieurs paires d'électrons peuvent être mises en commun entre deux atomes d'un édifice polyatomique :
 2 paires donnent une liaison double, 3 paires une liaison triple.
 Plus le nombre de paires est important, plus les atomes sont fortement liés.

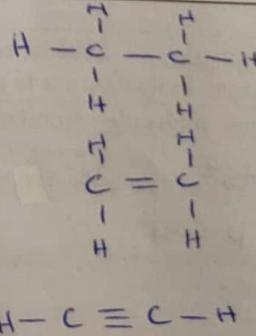
Energie de liaison : Energie à fournir à la molécule gazeuse pour la dissocier en atomes gazeux.



Ethane : distance entre deux carbones $d_{C-C} = 154 \text{ pm}$
 C_2H_6 Energie de liaison $D_{C-C} = 346 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ethène : $d_{C-C} = 134 \text{ pm}$ $D_{C-C} = 623 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 C_2H_4

Ethyne : $d_{C-C} = 120 \text{ pm}$ $D_{C-C} = 834 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 C_2H_2



4.) Nombre de liaisons formées ***

Par mise en commun d'électrons, les atomes d'une molécule vont s'associer de façon à ce que chacun d'eux acquière la configuration électronique du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.

Règle du duet : H s'associe de façon à être entouré d'un doublet d'électrons.

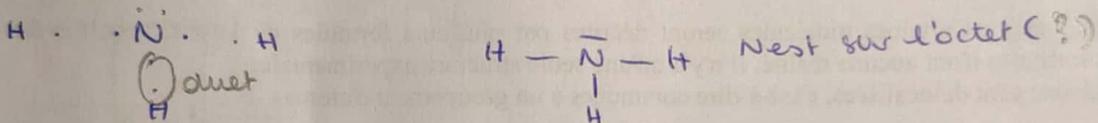
Règle de l'octet : Pour les lignes $n = 2$ et $n = 3$ de la classification (et pour les blocs s et p des lignes suivantes), l'atome s'associe de façon à être entouré en général de 4 doublets (8 électrons).

Se rappeler que les éléments dans le coin en haut à droite de la classification respectent en général l'octet : C N O F Cl

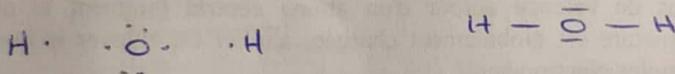
ex: $H-H$ règle du duet

ex: $H-C \equiv C-H$ les H suivent le duet
les C suivent l'octet (entouré de 4 doublets)

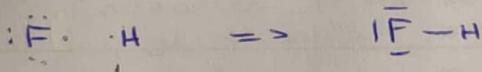
ex: NH_3 $N: Z=7 \rightarrow 1s^2/2s^2 2p^3$
 $5e^-$ de valence



ex: H_2O $O: Z=8 \rightarrow 1s^2/2s^2 2p^4 \Rightarrow 6e^-$ de valence



ex: HF $F: Z=9 \rightarrow 1s^2/2s^2 2p^5 \Rightarrow 7e^-$ de val



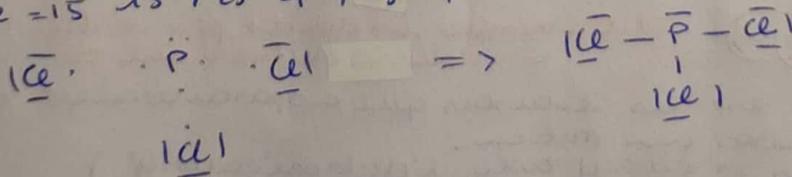
5.) Exceptions à la règle de l'octet

 $n \geq 3$

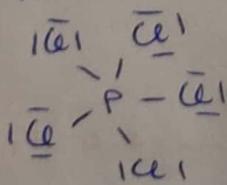
a) Hypervalence : Concerne les éléments uniquement à partir de la troisième période (grâce aux orbitales d).

ex: PCl_3 et PCl_5

$P: Z=15 \rightarrow 1s^2/2s^2 2p^6/3s^2 3p^3 \Rightarrow 5e^-$ de val



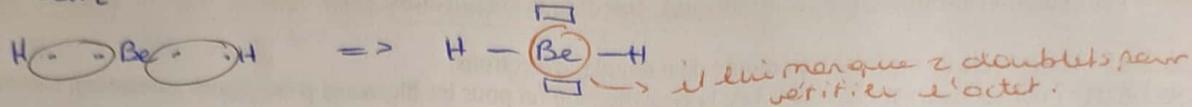
Pour PCl_5 :



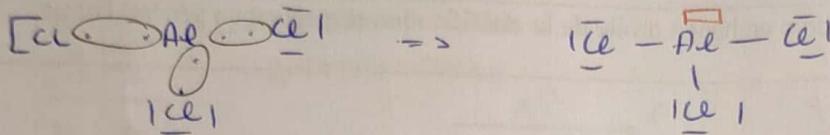
ce vérifie l'octet
 \Rightarrow hypervalence

b) Lacune électronique : Représente le doublet manquant pour que l'élément vérifie la règle de l'octet ou du duet.

ex: BeH_2 $\text{Be} : Z=4 \quad 1s^2/2s^2 \Rightarrow 2e^- \text{ de val}$



ex: AlCl_3 $\text{Al} : Z=13 \quad 1s^2/2s^2/2p^6/3s^2/3p^1 \Rightarrow 3e^- \text{ de val}$



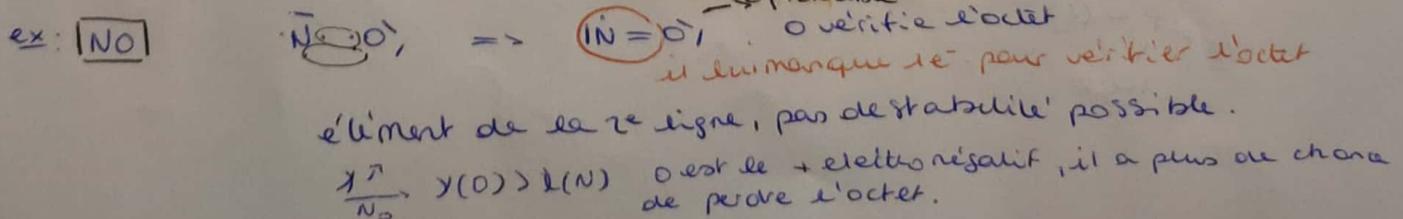
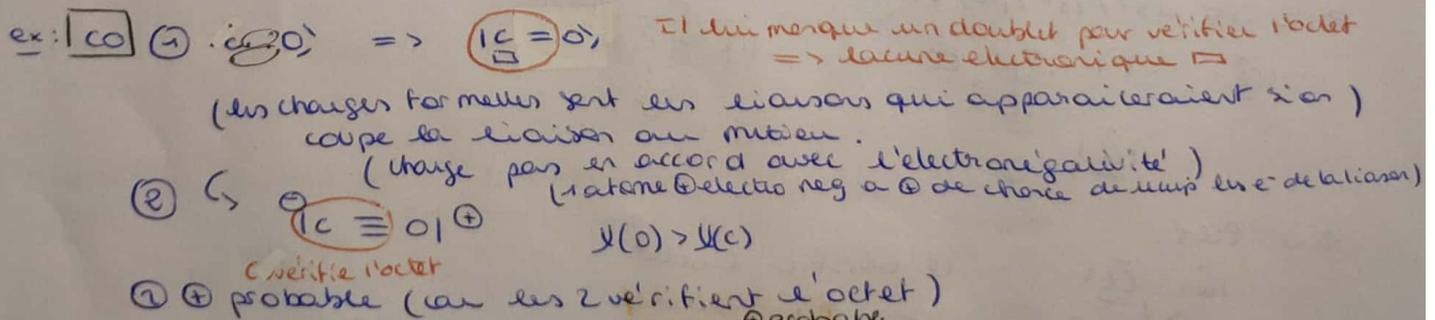
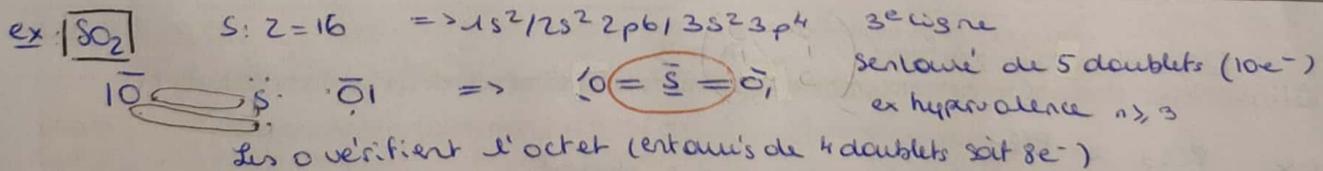
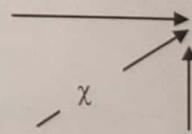
Remarque : Mésonérie : Certaines molécules seront décrites par plusieurs formules de Lewis, appelées formules mésomères. Ces formules n'ont aucune réalité. Il n'y a qu'une seule structure expérimentale. En réalité, les liaisons sont délocalisées, c'est-à-dire communes à un groupement d'atomes.

6.) Méthode pour trouver la formule de Lewis la plus probable ***

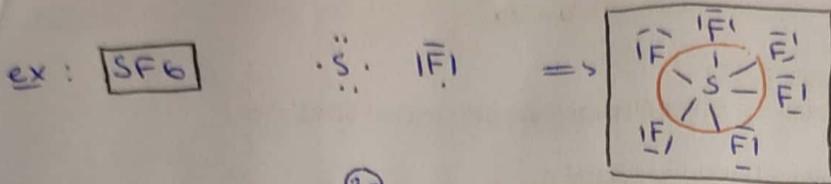
1. Disposer les atomes entourés de leurs électrons de valence autour d'un atome central (souvent le moins électronégatif, si celui-ci n'est pas précisé). Si la structure est globalement chargée, ajouter ou enlever le nombre d'électrons correspondants sur l'élément le plus ou le moins électronégatif.
2. Relier les électrons pour former des liaisons entre les atomes, puis des doublets non liants (de façon à ce que les atomes respectent l'octet (pour $n \leq 2$) ou l'hypervalence (pour $n \geq 3$)).
3. Calculer et placer les charges formelles et les lacunes électroniques

En résumé, pour choisir la formule de Lewis, il faut :

- 1 Respect de l'octet : coin en haut à droite de la classification : C N O F Cl
- 2 Hypervalence à partir de $n \geq 3$.
- 3 Moins de charges formelles
- 4 Charges en accord avec l'électronégativité χ .
- 5 Pas de molécule cyclique à moins de 6 atomes. !



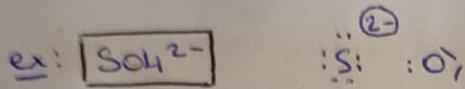
Présence d'1 e⁻ relib = radical libre.
 Réaction grande, durée de vie courte.



tous les F vérifient l'octet.

Sen hypervalence.
 (6 doublets)

↳ ok car S sur 3^e ligne.



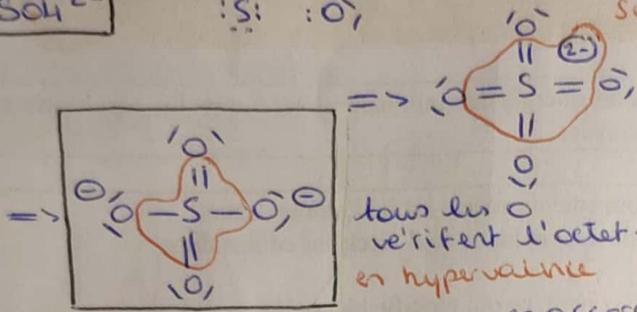
Sen hypervalence

tous les O vérifient l'octet

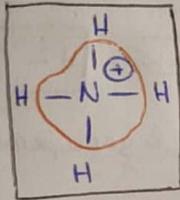
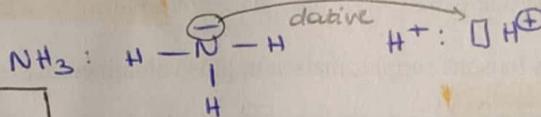
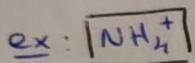
$X(S) < X(O)$

\uparrow \uparrow \uparrow

charges ne correspondent pas à X.



⇒ charges en accord avec électro-négativité.



Rg SO_4^{2-} : En réalité, tt les liaisons sont intermédiaires entre 1 simple et 1 doublet
 ⇒ plus on a de formes mésomères, plus la structure de Lewis est possible.

IV Géométrie des molécules

1.) Principe de la théorie VSEPR (Gillespie 1957)

Valence Shell Electron Pair Repulsion ou répulsion des paires électroniques des couches de valence.

On considère une molécule construite autour d'un atome central A.

- Tous les doublets liants X et non liants E de la couche externe de valence de l'atome A se trouvent statistiquement à la même distance du noyau, comme s'ils se plaçaient à la surface d'une sphère dont le noyau occuperait le centre.
- Ces doublets se repoussent entre eux.

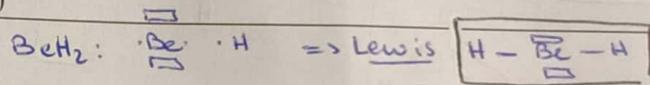
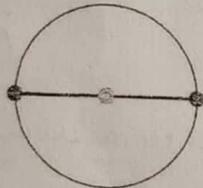
La géométrie de la molécule sera celle pour laquelle son énergie est minimale, c'est-à-dire les répulsions entre doublets minimales, donc les distances entre doublets maximales.

La molécule est notée AX_mE_n m : nombre de groupements auquel est lié l'atome central.
n : nombre de doublets non liants ou d'électrons célibataires.

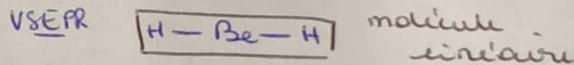
- les doublets non liants sont plus encombrants qu'un doublet liant, ce qui modifie les angles.
- les électrons célibataires comptent comme une paire d'électrons, mais sont moins encombrants qu'un DNL ou qu'un DL.
- les liaisons multiples sont assimilées à des liaisons simples mais sont plus volumineuses.
- les lacunes électroniques ne prennent pas de place (!)

2.) Exemples :

$m+n=2$

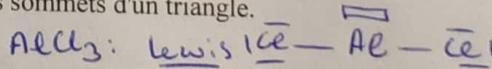
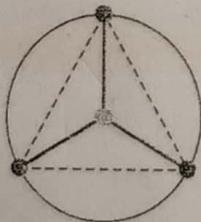


VSEPR: Atome central Be lié à 2 groupements $\Rightarrow AX_2$



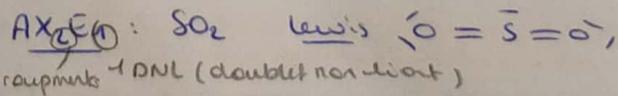
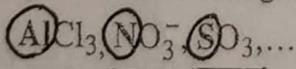
AX_2E_0 : l'édifice est linéaire ; BeH_2, CO_2, HCN, \dots

$m+n=3$: Doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un triangle.

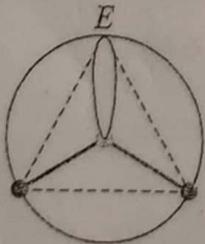


VSEPR: AX_3 $\alpha = 120^\circ$ molécule triangulaire ou trigonale plane

AX_3E_0 : l'édifice triangulaire ;

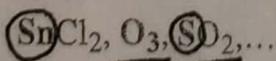


$\hat{H} = DNL$

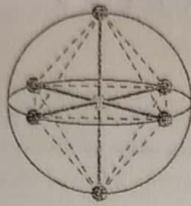


VSEPR: $\alpha < 120^\circ$ molécule coudée

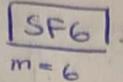
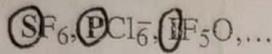
AX_2E_1 : édifice coudé ;



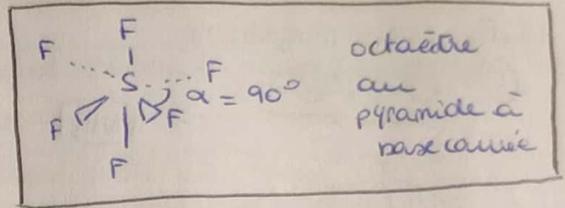
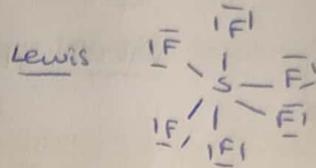
$m = 6$: doublets d'électrons pointant vers les sommets d'un octaèdre



AX_6E_0 : édifice octaédrique ;



VSEPR
 AX_6



3.) Polarité des molécules

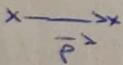
Si les atomes liés par une liaison covalente ont une différence d'électronégativité suffisante, la liaison est dite **polarisée** : l'atome le plus électronégatif porte une charge partielle négative δ^- et l'autre une charge partielle positive δ^+

Remarque : On considère parfois que la différence d'électronégativité doit être **supérieure à 0,4**.

Une molécule est **polaire** si le barycentre des charges positives $P(+q)$ n'est pas confondu avec le barycentre des charges négatives $N(-q)$.

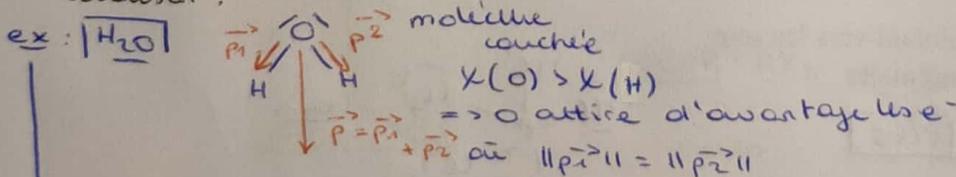
Le **moment dipolaire permanent** est noté \vec{p} (ou $\vec{\mu}$) est défini par $\vec{p} = q\vec{NP}$ (Unité : le Debye 1D $\approx \frac{1}{3} 10^{-29}$ C.m)
Pour l'eau, $p = 1,86$ D.

$N(-q)$ $P(+q)$

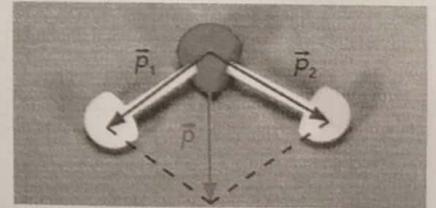


Rg : barycentre pour les masses = centre de gravité.

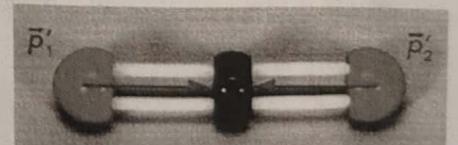
moment bipolaire d'une molécule ou d'un ion polyatomique = Σ moments dipolaires de chaque liaison.



La molécule d'eau est polaire : elle possède un moment dipolaire (permanent).

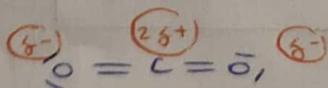


$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p} \neq \vec{0}$

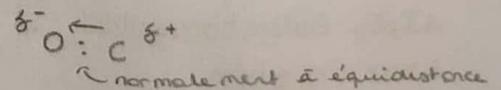


$\vec{p}'_1 + \vec{p}'_2 = \vec{0}$

ex : CO_2 molécule linéaire



$\chi(O) > \chi(C) \Rightarrow$



\vec{p}_1 \vec{p}_2
 $\|\vec{p}_1\| = \|\vec{p}_2\|$
 $\Rightarrow \vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{0}$

la molécule est apolaire (non polaire)
elle ne possède pas de moment dipolaire (permanent).

