

Atomistique

Introduction (rappel) :

Un atome est constitué d'un noyau de charge positive, formé de protons et de neutrons, autour duquel un ou plusieurs électrons de charges négatives forment le nuage électronique. On le représente habituellement ainsi :



$A \rightarrow$ Nombre de nucléons (= proton + neutrons)

$X \rightarrow$ élément quelconque du tableau périodique

$Z \rightarrow$ Numéro atomique, propre à chaque élément (=nb de protons)

Un excédent d'électron provoquera une charge totale nette négative (du à la charge des électrons), on parle alors d'ions. Dans ce cas-là on parlera d'Anion ce qui signifie donc un gain d'électron malgré le signe -.

Moyen mnémotechnique : Anion \Rightarrow 2 n , 1 n pour le négatif et l'autre pour le gain.

Le Cation, c'est le contraire: c'est un ion de charge positif et donc une perte d'électrons qui ne compense plus la charge positive du noyau.

Remarque : On place cette différence de charge qu'elle soit positive ou négative en haut à droite de l'élément concerné.

Nombre de neutrons (charge neutre) : $N = A - Z$

I-L'électron : où se cache-t-il?

A-Système électronique

Tout d'abord l'électron se comporte à la fois comme une onde et une particule, on parle de dualité onde/particule (équation de De Broglie revu en UE3), pour le ou les localiser dans le cortex électronique ce n'est donc pas si simple, on utilise alors des fonctions d'ondes dont la résolution permet de « prédire » (domaine probabiliste de la physique quantique) leur **localisation** et leur **niveau énergétique** on parle d'un « état » **de l'électron**.

Pour résoudre cette énigme, cette fonction, on a besoin de **4 nombres « quantiques »** :

- « **n** » ou **nombre quantique principal** défini la « **couche** » et le niveau d'énergie dans lequel évolue l'électron : $n=1$ la 1^{er} couche ; $n=2$ 2eme couche ...

Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite

- « ℓ » ou **nombre quantique secondaire** va définir la forme de l'**orbitale atomique** (OA)

Si $\ell=0 \Rightarrow$ OA de type s (max 2 électrons)
électrons)

Si $\ell=2 \Rightarrow$ OA de type d (max 10

électrons)
Si $\ell=1 \Rightarrow$ OA de type p (max 6 électrons)

Si $\ell=3 \Rightarrow$ OA de type f (max 14

Moyen mnémotechnique : **Sa Paire De Fesse**

⚠ « ℓ » respecte toujours $0 \leq \ell \leq n-1$

- « m » ou **nombre quantique magnétique** correspond aux **directions probables de l'OA**.

⚠ $-\ell \leq m \leq +\ell$ si vous connaissez ℓ vous en déduisez le nombre de direction, il vous suffit de compter le nombre d'entier compris entre les bornes.

Par exemple : $\ell=0$ donc $m=0$ donc aucune direction particulière

si $\ell=1$, $-1 < m < 1$, il y a bien 3 entiers -1 ; 0 ; 1 ce qui donne 3 directions possibles p_x ; p_y ; p_z (p car $\ell=1$) qui sont aussi appelées **cases quantiques dégénérées**.

- « s » **nombre quantique de « spin »** toujours égal à **+1/2 ou -1/2**, cela traduit la rotation de l'électron dans un sens ou dans l'autre.

⚠ Le nombre de spin « s » est totalement différent de l'OA de type s !

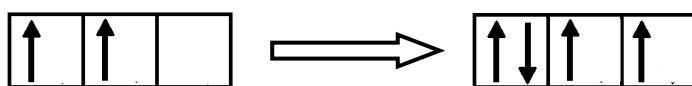
Remarque : Chaque combinaison de ces 4 nombres quantiques correspond à un seul électron, à un seul état quantique. Pour n, l, m fixés l'OA et la case quantique dégénérée (plus précisément) correspond à **2 électrons** au maximum (celui ayant un spin de $\frac{1}{2}$ et l'autre de $-\frac{1}{2}$). Ces 2 points forment le **principe d'exclusion de Pauli** et on représente l'OA ainsi :



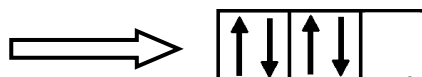
Ici l'OA est pleine, composée d'un électron spin +1/2 \uparrow et d'un autre -1/2 \downarrow .

B-Configuration électronique ou distribution des électrons au sein de l'atome :

Pour pouvoir placer les électrons dans leur OA on utilise la **règle de Hund** : «les électrons vont occuper les cases quantiques dégénérées avec des valeurs de spin qui vont maximiser la valeur du spin total » ce qui donne en langage compréhensible : « d'abord on les place de manière parallèle dans chaque case quantique dégénérée tout en respectant la règle de Pauli puis on peut placer les électrons de spin opposé » Voici un exemple qui résume parfaitement tout cela :



En ne respectant pas la règle de Hund, cela aurait donné



Le non-respect du principe de Pauli aurait pu donner



Attaquons maintenant les OA en elle-même

OA de type s: une seule case quantique qui contient au max 2 électrons (e^-), on a :

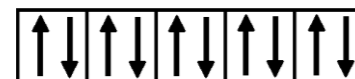


Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite

OA de type p : 3 cases quantiques dégénérées et donc au max 6 e⁻ :



OA de type d : 5 cases quantiques dégénérées et donc 10 e⁻ au maximum :



Et ainsi de suite, avec f ayant 7 OA donc 14 e⁻...

Maintenant concernant l'ordre de remplissage des OA, on utilise la *règle du « n+l minimum »* , c'est à dire que l'on remplit les OA de manière croissante en faisant la somme de n et l (on commence par n=1+l=1 → 1s puis n=2 ...).

Si la somme de n et l entre deux Orbitales atomiques est identique, l'OA ayant le plus petit n est remplie en première. n=1+l=1 → 2s puis n=1+l=2 → 2p

Mais voici le *moyen mnémotechnique* (qui résume tout cela sans avoir besoin de se taper la tête contre un mur) :

ss / ps / ps / dps / dps / fdps / fdps !!! A connaître par cœur !!!

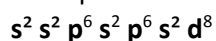
On y indique en exposant le nombre d'électrons présents dans l'OA ainsi on aura s² ou s¹ (seulement ces 2 choix car l'OA de type s ne peut accueillir au maximum que 2 électrons) ou encore p¹ p² p³ ... p⁶ (6 électrons dans l'OA de type p au maximum).

Exemples : pour mettre tout cela en application :

- Commençons avec le Nickel [₂₈Ni], ici la méthode sera détaillée

1-D'abord utilisons le moyen mnémotechnique : **s s p s p d p s d p s ...**

2-Mettre en exposant le nombre d'électrons tout en respectant leur nombre maximum par couche (2 pour s, 6 pour p ...). C'est pourquoi le tableau périodique des éléments vous sera indispensable à connaître ou du moins les éléments les + importants, avec leurs numéros atomiques qui correspondent aux protons mais aussi aux électrons dans le cas d'atomes non ionisés) :



3-Compter à partir de 1 pour s : **1s² 2s² p⁶ 3s² p⁶ 4s² d⁸**

⚠ Il n'existe **pas** d'OA de type **1p, 2d, 3f (ou inférieur)** car tout simplement la 1^{er} couche (1s, nommée aussi K) ne comporte que 2 électrons au maximum donc une OA de type s suffit il en va de même pour les 1d, 2d, 2f, 3f ... qui n'ont tout simplement pas d'utilité puisque les couches sont déjà remplies au maximum.

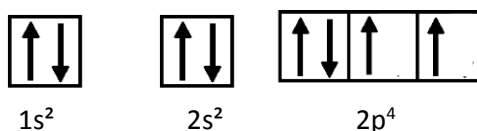
Donc compter à partir de 2 pour p : **1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² d⁸**

Enfin compter à partir de 3 pour d : **1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d⁸** → Configuration électronique du [₂₈Ni]

- Appliquons cela à l'oxygène :

Configuration électronique de l'oxygène [₈O] : **1s² 2s² 2p⁴** → Si l'on résume: en gras **le type d'orbital**, en souligné **la couche**, et en exposant le nombre d'électron contenu dans chaque OA.

Schématiquement cela donne :



Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite

Remarque: dans l'OA de type p on remarque bien les 3 « directions » probables en notant $m=-1$ (qui contient $2e^-$) ; $m=0$ ($1e^-$) et $m=+1$ ($1e^-$).

Cependant il existe des **exceptions** concernant surtout les OA de type d :

$-(n+1)s^2 nd^{10} \rightarrow nd^{10} (n+1)s^2$. Ainsi le zinc ($Z=30$) ne se terminera pas par $4s^2 3d^{10}$ mais par $3d^{10} 4s^2$.

$-(n+1)s^2 nd^4 \rightarrow (n+1)s^1 nd^5$. Le chrome ($Z=24$) ne s'écrit pas $4s^2 3d^4$ mais $4s^1 3d^5$ (version du prof).

$-(n+1)s^2 nd^9 \rightarrow (n+1)s^1 nd^{10}$ (cf exception) $\rightarrow nd^{10} (n+1)s^1$. Le cuivre ($Z=29$) ne se finira pas $4s^2 3d^9$ mais $3d^{10} 4s^1$.

C-Configuration électronique des ions

Que ce soit pour les anions ou les cations il faut avant tout chose écrire la configuration électronique de l'atome non ionisé. Dans le cas des cations (perte d' e^-), on enlèvera d'abord les électrons de la couche la plus externe (n le + grand) puis les électrons placés en dernier.

Exemples: Cu ($Z=29$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1 \rightarrow Cu^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$
 Fe ($Z=26$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 \rightarrow Fe^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

D-Vocabulaire

- **Electron(s) célibataire(s)** : électron seul dans son orbital atomique, et donc forcément de spin $+1/2$ (règle de Hund). **Remarque:** ce sont ces e^- qui établiront des liaisons entre les atomes.
- **Couche de valence** : elle correspond à la couche n la plus élevée et contient donc les e^- les plus externes (couche de valence de l'oxygène ${}_8O$ est 2 : $1s^2 2s^2 2p^4$)
- **Electron(s) de valence** : il s'agit des e^- de la couche de valence (l'oxygène possède 6 électrons de valence ($1s^2 2s^2 2p^4$)). **Remarque :** la représentation de Lewis ne représente que ces e^- .
- **Valence** : c'est le nombre d' e^- célibataire et donc de liaisons disponibles possibles avec d'autres atomes (la valence de l'oxygène est 2, il peut donc créer 2 liaisons inter-atomes, cf OA schéma de l' ${}_8O$)

II-Propriétés électroniques :

A-Les propriétés magnétiques :

Un atome ou un ion est dit **paramagnétique** s'il possède un ou des **électrons célibataires** (nombre différent d' e^- de spin $+1/2$ et $-1/2$).

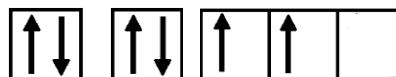
Un atome ou un ion est dit **diamagnétique** s'il ne possède aucun **électron célibataire** (c'est-à-dire que les OA sont occupées par $2e^-$). **Moyen mnémotechnique :** diamagnétique \rightarrow deux e^- par OA

B-Les hypervalences :

Lorsqu'un atome possède des **cases** quantiques **dégénérées** vides de même nombre quantique n (la couche de valence est donc une aide précieuse), qu'un ou plusieurs doublets non liants (afin de pouvoir « transporter » un e^- d'une case quantique à une autre), on peut obtenir une **hypervalence**. Les atomes possédant une OA de type d sont plus sujet à ce genre d'événement (ligne 3 et 4 du tableau périodique des éléments). De plus un atome que vous connaissez fort bien utilise ce phénomène : le Carbone. ($Z=6$)

Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite

Ecrivons sa configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^2$

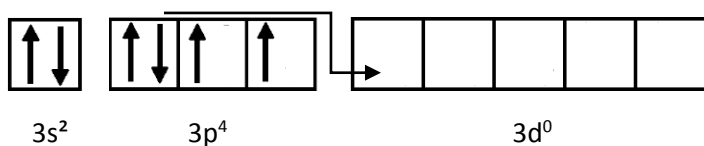


Ici sa valence est de 2, donc à priori seuls 2 liaisons sont possibles, or vous savez que le Carbone est représenté, en général, lié à 4 éléments, comme par exemple CH_4 . En réalité celui-ci est en valence secondaire ce qui donne :

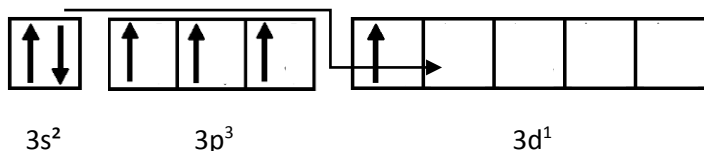


Certains atomes peuvent même reproduire ce phénomène plusieurs fois comme le soufre, on parle de valence secondaire et tertiaire (d'où le mot hypervalence) passant ainsi de 2 liaisons au départ à 6 en valence tertiaire !

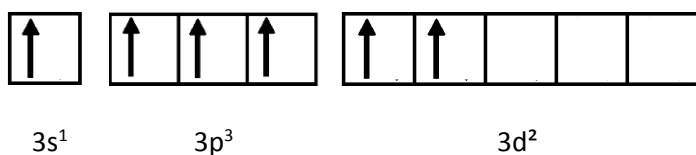
Soufre $Z=16$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ ($4s^0 3d^0$) (repérer la couche de valence, ici 3)



Valence primaire 2 liaisons disponibles



Valence secondaire 4 liaisons dispo.



Valence tertiaire 6 liaisons dispo.

Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite

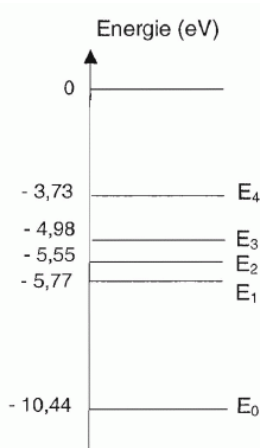
III-Energie des niveaux (ou couches) et des transitions:

En réalité, l'atome n'est pas toujours dans son état fondamental (c'est-à-dire que tous les électrons sont dans leurs couches respectives représentant ainsi le niveau énergétique le plus bas) ou ionisé, il existe un état intermédiaire : l'excitation. Au contraire du phénomène d'hypervalence, les électrons vont « sauter » d'une couche à l'autre (de la 1 à la 3 par exemple). Cela nécessite de l'énergie, absorbée sous forme de photons. Le phénomène contraire est observé (de la couche 3 à la 1), on parle de désexcitation et dans ce cas la de la lumière est émise (l'énergie en surplus est libérée). On peut mesurer l'énergie de chaque niveau des hydrogénoïdes (atomes ou ions ne possédant qu'un seul e^-) grâce à cette formule :

$$E_n(\text{en eV}) = -\frac{(K \times Z^2)}{n^2} \quad \text{avec } Z = \text{numéro atomique} \quad n = \text{niveau d'énergie de l}'e^-$$

$K = 13.6 \text{ eV}$

⚠ En est toujours négative !!! Au delà de 0 il y a ionisation



⚠ si $n = 1$ cela signifie que l'atome est dans son *état fondamentale* et donc si $n = 2$ il s'agit du *1^{er} niveau d'excitation* !!

$$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Maintenant pour mesurer la différence d'énergie nécessaire pour qu'un électron passe d'un niveau n à n' , nous allons appliquer une autre formule. Nous sommes toujours dans le domaine de la physique quantique, l'énergie est quantifiée, c'est-à-dire que l'énergie apportée doit être exactement celle demandée pour passer d'un niveau à un autre, **ni plus ni moins**.

$$E_{n \rightarrow n'}(\text{en eV}) = 13,6 \times Z^2 \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

Remarque : cette formule s'applique aussi bien aux émissions qu'aux absorptions d'énergies, seulement dans un cas il faudra fournir l'énergie (absorption) tandis que dans l'autre non (émission)

Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite

IV-Tableau périodique des éléments :

Les atomes sont classés en lignes (selon leur couche de valence) et en colonnes (selon le nombre d'e- de valence). On distingue par **colonne** des familles :

1 ^{er} : Hydrogène + Alcalins (type ns^1 , $n \geq 2$; cation+++)	17 ^{ème} : Halogènes (type $ns^2 np^5$; anions+++)
2 ^{ème} : Alcalino-terreux (type ns^2 , $n \geq 2$; cation+++)	18 ^{ème} : Gaz rare (type $ns^2 np^6$; stable+++)

Bloc s										Bloc p									
ns ¹										ns ²									
ns ²										ns ²									
Bloc d										Bloc p									
ns ¹										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									
ns ²										ns ²									

Remarques: Les atomes auront tendance dans leur ionisation à vouloir reproduire la configuration électronique du gaz parfait le plus proche, en effet ces éléments sont très stables. C'est pourquoi on a Li^+ , Cl^- , Na^+ ...

Et par ligne d'autres type de familles :

4,5,6 : Métaux de transition (cations +++) 6^{ème} : Lanthanide (type $4f^x$) 7^{ème} : Actinides (type $5f^x$)

Moyen mnémotechnique :

- 2^e ligne : **Lili Bésa Bien Chez Notre Oncle Florentin Nestor**
- 3^e ligne : **Napoléon Mangea Allègrement Six Poulets Sans Claquer d'Argent**
- 1^{er} colonne : **Homme Libre Nait Kelques fois Robuste c'est le Cas en France**
- 17^e colonne : **Florentin Claqua Brutalement Irène A terre**
- 18^e colonne (la meilleure) : **Hercule Négligea d'Arracher le Korsage de Xena et Ronfla**

Et pour le plaisir faites un petit tout ici : http://fr.wikibooks.org/wiki/Liste_de_mn%C3%A9moniques

Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite