

Structure de la matière

Structure électronique

• Un élément chimique est défini par son numéro atomique Z lié au nombre de protons constituant son noyau. Lorsqu'il est sous forme atomique (neutre) un atome est entouré d'un cortège de Z électrons. Un élément peut exister sous formes de plusieurs isotopes qui diffèrent par leur nombre de masse A (nbr de nucléons neutrons + protons), c'est-à-dire par le nombre de neutrons constituant leur noyau. On utilise la notation ${}^A_Z X$ pour caractériser un isotope (la notation X et Z est redondante puisque la donnée de Z définit l'élément X)

↳ ex ${}^{12}_6 C$ ${}^{13}_6 C$ ${}^{14}_6 C$

↳ certains noyaux naturels (comme ${}^{14}_6 C$) ou créés artificiellement et instables, leurs nombres de masses A et/ou leur nombre de charges Z évoluent dans le temps, ils sont dits "radioactifs". Ils se transforment par émission de rayonnement vers un état énergétique plus stable.

• Nbre quantique

- n = nbr quantique principal (entier naturel > 0 ; $n = 1, 2, 3, \dots$) (volume fl d'orb)

- l = " " secondaire ou azimutal ($0 \leq l < n$) $l = 0, 1, \dots, n-1$

soit n valeurs

- m = nbr quantique magnétique $-l \leq m \leq +l$ ($m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$),

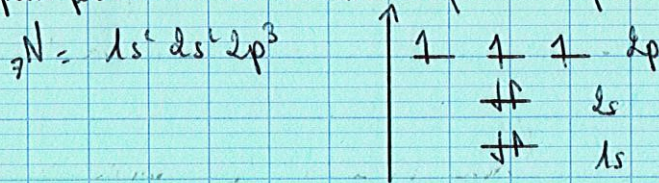
soit $2l+1$ valeurs.

• Règle de Klechkowsky = Dans les atomes polyelectroniques les sous-couches se remplissent par valeurs croissantes de $n+l$. Pour deux valeurs égales, c'est la sous-couche correspondant à la plus faible valeur de n qui se remplit en 1^{ère}. Les s-orbitales sont remplies dans l'ordre $1s - 2s - 2p - 3s - 3p - 4s - 3d + 4p - 5s \dots$

• Principe d'exclusion de Pauli: Dans un atome, 2 électrons diffèrent par au moins un nombre quantique (n, l, m, m_s). Dans une même orbitale atomique notée ca

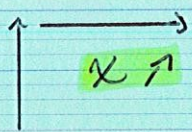
(m, l, m identiques), les électrons doivent avoir des spins différents, et il y a donc au plus $2l+1$ spins antiparallèles par OA.

• **Règle de Hund**: Lorsque plusieurs électrons occupent des orbitales dégénérées, la configuration la plus stable est obtenue lorsque le nombre d'électrons ayant des spins identiques est max. Dans le cas de N, le max $2p$ est occupé par 3 électrons à spin parallèles (un dans chaque OA $2p$)

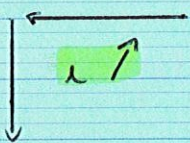


e^- de valence = nb d' e^- sur la dernière couche.

Caractéristiques périodiques



• **L'électronegativité** d'un élément, engagé dans une liaison chimique, est son aptitude à attirer les e^- de la liaison. L'électronegativité augmente vers la droite dans une ligne ($Z \uparrow$, la charge du noyau \uparrow et les e^- sont davantage liés ou il est également plus facile d'attraction vers le gaz rare voisin) et vers le haut dans une colonne.



• **Le rayon atomique** peut être défini comme la distance du noyau à laquelle le proba de présence des électrons de valence est max. Dans le tableau périodique, le rayon atomique diminue de gauche à droite le long d'une période. \propto lié à l'augmentation de la charge effective.

• **Le rayon ionique** donne une idée de la taille des ions. Il est déterminé à partir de la distance entre cations et anions voisins dans un cristal ionique dans le modèle de sphères dures en contact.

\hookrightarrow Pour un cation (charge positive) ayant perdu un e^- (peu rapport à l'atome), le rayon ionique est plus petit que le rayon atomique de l'atome correspondant. Pour un anion (charge négative) ayant gagné un e^- , c'est l'inverse.

• Un oxydant est une espèce capable de capter des électrons, par conséquent les corps simples oxydants correspondent aux éléments très électronegatifs comme le fluor, l'oxygène, le chlore (F_2 , O_2 ou Cl_2).

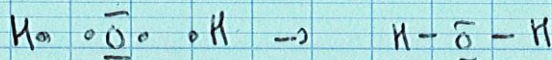
Un réducteur est une espèce capable de céder des e^- , par conséquent les corps simples réducteurs correspondent aux éléments peu électronegatifs comme le lithium (Li), le sodium ...

La liaison chimique

• Les atomes peuvent se combiner par mise en commun d'électrons de valence, pour tendre à acquies la configuration électronique du gaz noble voisin. La stabilité maximale d'une molécule est obtenue lorsque chaque atome de la 2^e (ou 3^e) période est entouré de 4 paires d' e^- libres ou liées (règle de l'octet).

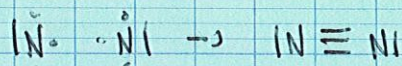
L'atome d'oxygène possède 6 e^- de valence et l'hydrogène 1

• Dans la molécule d'eau chaque H est entouré de 2 e^- et le O de 8 e^- (2 doublets libres et 2 doublets liés)

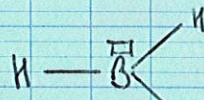


• Azote $\rightarrow 5e^-$ de valence

diazote \rightarrow chaque N entouré de 8 e^-

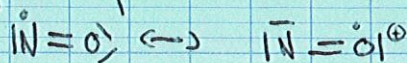


↳ il est parfois impossible d'entourer chaque atome de 4 paires d' e^- . Lorsqu'il manque sur un atome un doublet d' e^- :



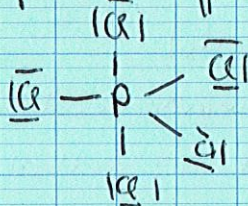
pour satisfaire l'octet, on dit que l'atome porte une bande électronique. Le bore de BH_3 est entouré de 6 e^-

Les composés à nombre impair d' e^- de valence ne peuvent pas vérifier la règle de l'octet et possèdent un e^- non apparié. Pour NO, on peut proposer 2 formes de Lewis pour lesquels un des atomes O ou N ne vérifie pas la règle de l'octet.

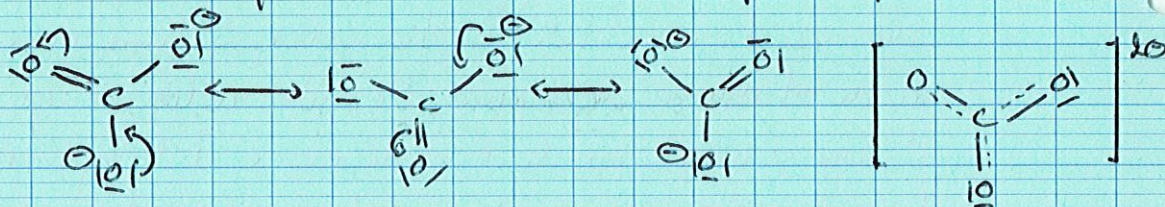


Les éléments de la 3^e classe (essentiellement : Si, P, S, Cl) peuvent former des composés dans lesquels ils sont entourés de plus de 4 paires d' e^- (dû à la présence

d'OA d'orbitales et proches en énergie). Dans PCl_5 , le phosphore est entouré de 10 e⁻. On parle d'hypervalence.



• **Resonance**: l'ion carbonate CO_3^{2-} est décrit par le superposé de 3 formes mésomères. Aucune des formes mésomères pris individuellement n'a de réalité chimique, mais les 3 contribuent à la description de la structure. La conduct° des formes mésomères s'effectue en redistribuant différemment les liaisons multiples et les paires libres, le squelette de la molécule n'étant pas modifié.



On peut résumer par un seul schéma (hybride de résonance) où les pointillés désignent les 4 électrons délocalisés (le passage d'une forme mésomère à l'autre déplace simultanément un doublet liant et un doublet libre) sur les quatre atomes. De l'écriture de ces formes mésomères (identiques par symétrie), on déduit que 3 liaisons C-O ont m[^] longueur, que les trois O portent les m[^] charges partielles.

La mésomerie est un facteur de stabilité = plus le nbre de formes mésomères est grand, plus la molécule est stable.

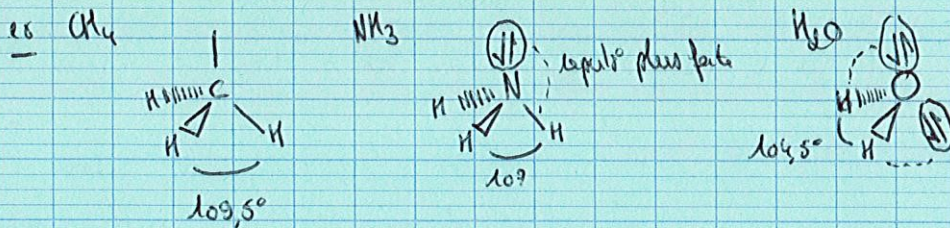
• **Méthode VSEPR (Valence Shell Electronic Pair Repulsion)**

↳ Autour d'un atome A donné sont dispersés n doublets électroniques (liant ou non liant; une liaison multiple compte pour un doublet; un électron célibataire compte pour un doublet); ils s'éloignent au max les uns des autres de façon à minimiser leur énergie de répulsion.

Dans le cas où les n doublets sont liants les géométries moléculaires sont;

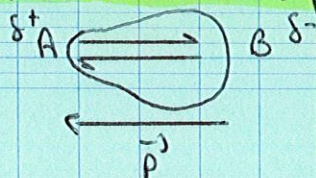
m	X	E	Type	Géométrie prévue	Exemples
2	2	0	AX_2	Linéaire (180°)	$X-A-X$ $CO_2, NNO, HCN, \&N_2$
3	3	0	AX_3	Triangle équilatéral (120°)	NO_3^-, CO_3^{2-}, CCl_4 $SO_3, AlCl_3, BH_3$
2	1	AX_2E	Coudée ($< 180^\circ$)	\uparrow $X-A-X$	$NO_2^-, SO_2, NOCl$ O_3
4	4	0	AX_4	Tétraèdre ($109^\circ 28'$)	CH_4, NH_4^+, SO_4^{2-} PCl_5, SO_2Cl_2
3	1	AX_3E	Pyramide à base triang.	\uparrow $X-A-X$	H_3O^+, NH_3, PCl_3 SO_3^{2-}, XeO_3, SCl_2
2	2	AX_2E_2	Coudée ($< 109^\circ 28'$)	\uparrow $\leftarrow A \rightarrow X$	H_2O, SCl_2, NH_2^-
5	5	0	AX_5	Bipyramide trigonale (90° ou 120°)	PF_5, PCl_5
6	6	0	AX_6	Octaèdre (90°)	$SF_6, \&F_6, PF_6^-$

• **figure de repulsion** = correspond à la répartition spatiale des doublets liants et non liants, la **géométrie** à la répartition des seuls doublets liants.



Forces intermoléculaires

• Lorsque les atomes impliqués dans la **liaison chimique possèdent des électronégativités différentes**, le nuage électronique n'est plus disposé de façon symétrique et une **faible charge opposée se développe sur chaque atome**. La **liaison est alors polarisée** et possède un **moment dipolaire permanent** (orienté comme sur la figure).



↳ une molécule est polaire si le barycentre des charges négatives est \neq de celui des charges positives

Un champ électrique externe peut déformer le nuage électronique d'une molécule. (qui peut être apolaire), les points de barycentre des charges négatives sont alors modifiés, il y apparaît d'un moment dipolaire induit $\vec{p} = \alpha \vec{E}$

La cte de proportionnalité α est la polarisabilité de la molécule, elle caractérise l'aptitude du nuage élect. à se déformer sous l'effet d'un champ élec.

↳ Cette cte est prop. au volume de la molécule

• Interactions dipôle permanent - dipôle permanent (Keesom)

↳ deux molécules polaires interagissent de façon attractive avec une énergie potentielle en $-1/r^6$

• Interact° dipôle permanent - dipôle induit (Debye)

↳ une molécule polaire (créant un champ élec.) peut induire un dipôle dans une molécule polarisable voisine à cause de la déformat° du nuage électronique. Le dipôle induit interagit alors avec la molécule polaire et les 2 molécules s'attirent.

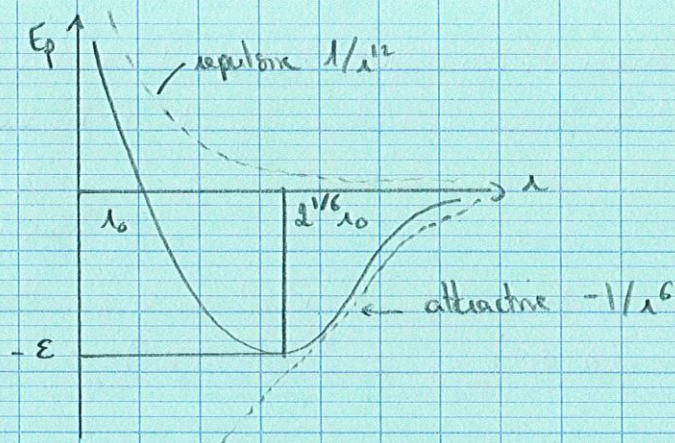
• Interact° dipôle instantané - dipôle induit (London)

↳ une molécule non polaire (exemple du benzène) admet néanmoins une fluctuat° de la répartit° instantanée de ses électrons créant ainsi un dipôle instantané capable d'induire un dipôle sur la molécule polarisable voisine. A nouveau ces 2 dipôles s'attirent.

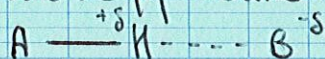
↳ Ces 3 interact° présente une énergie potentielle attractive en $-1/r^6$. Pour décrire entièrement l'interaction entre 2 molécules il faut ajouter une interact° répulsive opérant surtout à très courte distance, en effet les molécules ne peuvent pas s'interpénétrer

→ On introduit généralement le potentiel de Lennard-Jones

$$E_p = 4\epsilon \left[\underbrace{\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12}}_{\text{repuls°}} - \underbrace{\left(\frac{r_0}{r}\right)^6}_{\text{VdW}} \right]$$

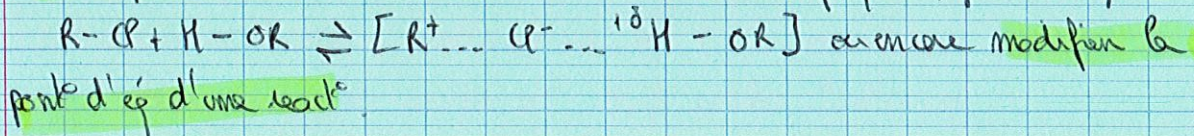


- Une liaison hydrogène est une liaison de nature essentiellement électrostatique qui se développe entre un hydrogène polarisé positivement (lié à un hétéroatome électroattracteur A : O, N et F) et un hétéroatome B porteur d'un doublet libre. La liaison est optimale si A, H et B sont alignés. L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de qlq dizaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

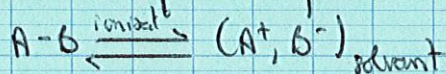


Solvants

- Son rôle premier consiste à dissoudre les réactifs organiques afin de les amener en contact dans une même phase (souvent homogène). Néanmoins, il peut également avoir un rôle plus actif en étant lui-même réactif comme dans une réaction de solvolysse (ex : $t\text{BuCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow t\text{BuOH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$). Il peut également solliciter l'électrophilie d'un centre carboné (caractère catalytique), par exemple :



- Le degré d'ionisation d'un substrat ou d'un sel dépend directement du pouvoir ionisant du solvant c'est-à-dire de sa capacité à former des paires d'ions solvées :



- ↳ caractérisé au moment dipolaire du solvant : benzène ($\mu = 0$) \rightarrow faible pouvoir ionisant
eau ($\mu = 1,85 \text{ D}$) \rightarrow permet la formation de paires d'ions.

Degré de dissociation (ou dispersion) ionique d'une paire d'ions dépend du pouvoir dissociant du solvant, c'est-à-dire de sa capacité à élargir les ions en réduisant les forces électrostatiques les liant : $f_{elec} = \frac{q_+ q_-}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2}$

Le pouvoir est d'autant plus important que la permittivité relative du solvant est grande :

$$(A^+, B^-)_{solvant} \xrightleftharpoons{\text{dissociation}} (A^+)_{solvant} + (B^-)_{solvant}$$

↳ Les espèces chimiques ne se dissocient pas dans le benzène ($\epsilon_r = 2$) alors qu'elles le sont dans l'eau ($\epsilon_r = 80$)

• Les solvants protiques : susceptibles de former des liaisons hydrogène ou de libérer un proton mobile (acide) : les alcools, l'eau, les amines (primaire ou secondaire) ou les acides carboxyliques.

↳ possèdent un moment dipolaire et permittivité relative élevés et sont ionisants (protiques) et dissociants. Les ions y sont donc libres et solvatisés. De plus, ils solubilisent les molécules possédant également des liaisons H.

• Les solvants protiques (p grand) et aprotique (sans liaisons H ou H mobile) comme le DMSO ou le DMF sont ionisants et généralement aussi dissociants. De plus ces solvants solubilisent correctement les molécules polaires via des interactions dipôle-dipôle.

• Les solvants aprotiques et apolaires comme les hydrocarbures, (le benzène, le cyclohexane...), CCl_4 ou les éthers possèdent un moment dipolaire et une permittivité relative faible, les espèces chimiques y existent sous forme covalente ou de paires d'ions non dissociées.