

## 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).

**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**  $m_e = 9,10938269(16) \cdot 10^{-31}$  kg,

**proton**  $m_p = 1,67262171(29) \cdot 10^{-27}$  kg,

**neutron**  $m_n = 1,67492728(29) \cdot 10^{-27}$  kg,

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

## Charge

**Définition : Nombre de charge Z**

La charge  $q$  de toute objet physique est un multiple de la *charge élémentaire*  $e$  dont la valeur est, par définition :  $e = 1,602176634 \cdot 10^{-19}$  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*.

## Élément chimique

**Définition : Élément chimique**

Un *élément chimique*  $\chi$  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**

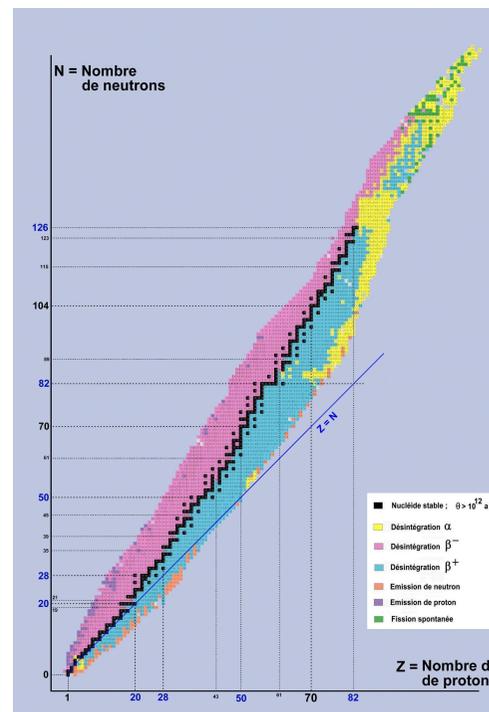
Les *isotopes* d'un élément chimique sont des atomes de même numéro atomique  $Z$  mais de nombre de masse  $A$  différents. Ils sont présents naturellement dans des proportions différentes, caractérisées par leur *abondance naturelle*.

## Masse

## 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  $c = 1$** 

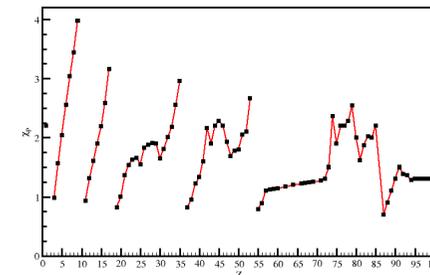
- ce sont des métaux réducteurs : réaction violente avec  $\text{H}_2\text{O}$  en particulier
- ils forment des cations monochargés

**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 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) pour s'entourer du même  $n_e$  que le gaz noble le plus proche

**Électronégativité****Définition : Électronégativité**

L'*électronégativité*  $\chi_A$  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,  $\delta$  est le **pourcentage ionique**<sup>a</sup> 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  $X^-$ .

<sup>a</sup>{

**Principe**

**Méthode VSEPR**

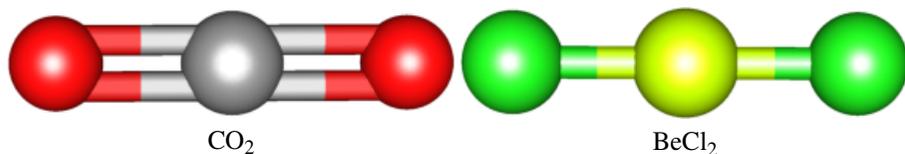
La répartition spatiale des noyaux autour d'un noyau  $X$  central s'effectue en considérant que les doublets (liants ou non liants) et les électrons célibataires, *se répartissent de manière à minimiser leur répulsion électrostatique mutuelle*.

**Structure générale****Structure générale**

En 1<sup>re</sup> 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  $A$ .

$$n + m = 2$$

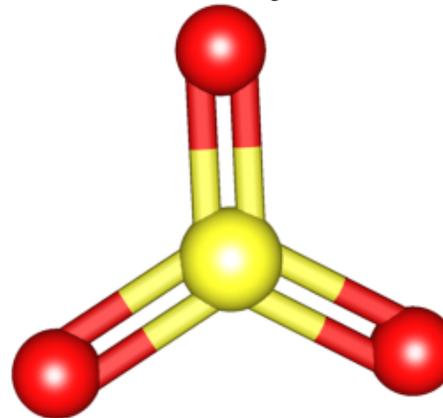
$AX_2E_0$  : molécule rectiligne ; angle  $180^\circ$



$$n + m = 3$$

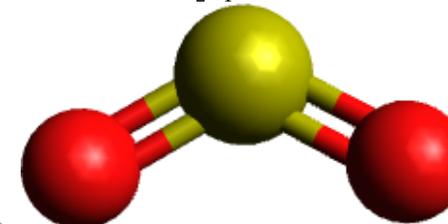
molécule plane ; basée sur un *triangle équilatéral* mais plusieurs géométries selon  $m$  et  $n$  :

$AX_3E_0$  : triangulaire



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

$AX_2E_1$  : coudée

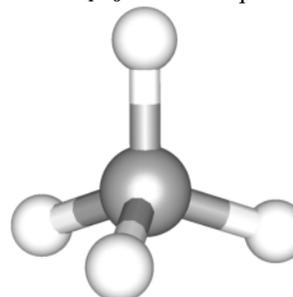


$$SO_2 \widehat{OSO} = 119,5^\circ$$

$$n + m = 4$$

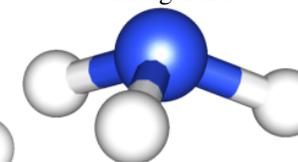
molécule basée sur un *tétraèdre*

$AX_4E_0$  : tétraédrique



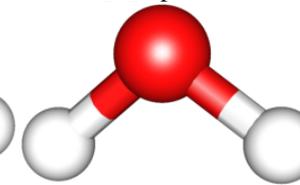
$$CH_4 \widehat{HCH} = 109,5^\circ$$

$AX_3E_1$  : pyramidal à base triangulaire



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

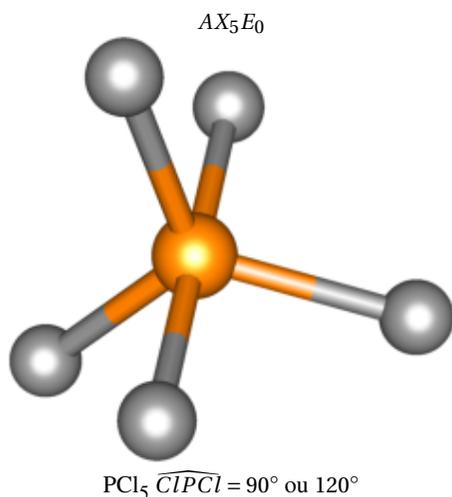
$AX_2E_2$  : plan coudé



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

$$n + m = 5$$

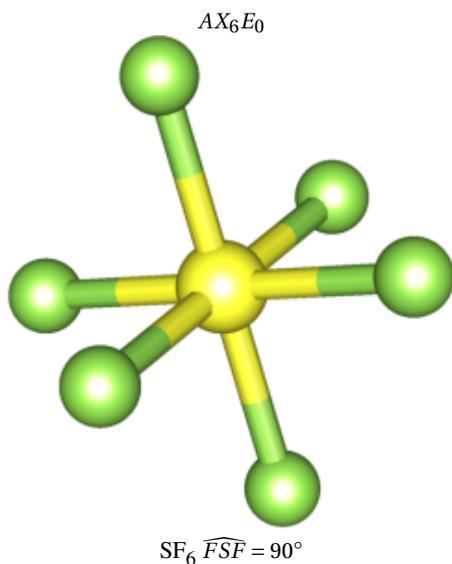
molécule basée sur une *bipyramide à base triangulaire*



$$n + m = 6$$

### Présentation

molécule basée sur un *octaèdre*



### 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  $\alpha$  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	molécules polaires
$\alpha / (4\pi\epsilon_0)(\text{\AA}^3)$	2,46	2,63	3,61	

### 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  $\alpha$ , 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  $\alpha_1$  et le dipole induit d'une molécule de polarisabilité  $\alpha_2$ , 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 <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub>	2,26	1,47	45	5	50
H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>	480	15
CO	350	0,64
HCl	330	3,4
NH <sub>3</sub>	310	6,2
H <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub>	6,2	24
H <sub>2</sub> O	17	26

**Pouvoir dispersif d'un solvant**

solvant	benzène C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	éther C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	éthanol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	eau H <sub>2</sub> O	acétone CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
$p(D)$	0	1,15	1,70	1,85	2,90
$\epsilon_r$	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****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  $\chi$ , 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