

Atome

Un atome est un système de particule dans son plus bas niveau d'énergie. Il est constitué de Z protons et de N neutrons (tous deux dans le noyau) et les électrons qui gravitent autour. Z définit le numéro atomique de l'élément. Les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets (il y a des sauts d'énergie). La distribution de ces niveaux et le nombre d'électrons qu'ils peuvent supporter sont régi par les nombres quantiques (n, l, m, s)

Règle: 2 électrons ne peuvent avoir leurs 4 nombres quantiques identiques. La forme classique du tableau périodique provient de l'interdépendance des 3 premiers nombres quantique, $s = \pm 1/2 =$ moment cinétique,

n est le nombre quantique principal, c'est lui qui définit les lignes de la classification périodique. C'est le nombre quantique de la couche électronique en train de se remplir, les éléments de transitions étant des exceptions.

l est une subdivision du niveau énergétique principal, il est compris entre 0 et $(n-1)$.

Chaque niveau l est lui-même dégénéré un certain nombre de fois: m . m varie de $-l$ à $+l$. il y a donc $2l+1$ valeur pour m .

si $n=4, l=0, m=0 \Rightarrow$ orbital s

$l=1, m=\pm 1, 0 \Rightarrow$ orbital p

$l=2, m=\pm 2, \pm 1, 0 \Rightarrow$ orbital d

$l=3, m=\pm 3, \pm 2, \pm 1, 0 \Rightarrow$ orbital f

Pour une orbital s on peut mettre 2 électrons \Rightarrow 1 case quantique

p	6	$\Rightarrow 3$
d	10	$\Rightarrow 5$
f	14	$\Rightarrow 7$

Pour une période n de la classification, l'énergie augmente avec le nombre d'électrons et on a une discontinuité pour chaque valeur de l ,

Règle de Klechkowski: lorsque l'on remplit les orbitales, l'énergie est répartie sur la somme $n+l$. Pour des valeurs différentes de n et l , l'énergie la plus grande est celle qui a le plus grand nombre quantique principal. ($E_1 < E_2$ si $n_1 < n_2$)

si $n=3, l=0, 1, 2$ donc $n+l= 3, 4, 5$

si $n=4, l=0, 1, 2, 3$ donc $n+l= 4, 5, 6, 7$

si $n=5, l=0, 1, 2, 3, 4$ donc $n+l=5, 6, 7, 8, 9...$

Pour $n+l=5$, cette somme réapparaît 3 fois

si la somme $=4, n=3, l=1$ donc couche 3p

$n=4, l=0$ donc couche 4s

$=5, n=3, l=2$ donc couche 3d

$n=4, l=1$ donc couche 4p

On a le premier décrochage dans la classification en 3d à partir de $Z=21$. Quand on continue, on a un second décrochage à $n=6$ donc au niveau 4f

les éléments de la dernière colonne enns2np6 sont les seuls qui se trouvent sous formes atomique (plus l'hélium)

Subtilités énergétiques

Quand on écrit les structures électroniques on ne met que les électrons externes.

Pour le Chrome Cr en numéro 24, on a $4s^2 3d^4$ donc il y a une case quantique vide, on va donc prendre un électron s car une orbital à moitié pleine est plus stable que si on a une case vide, donc plus d'énergie. pour Mo et W qui se trouvent sous Cr, plus n est grand, plus les niveaux d'énergie se resserrent donc la confusion est de plus en plus grande dans les niveaux, Mo aura la même configuration que Cr mais pas W.

Le bloc f et ses 14 éléments subissent les mêmes contraintes. De La à Lu on appelle Lantanine pour les mêmes raisons que Cr, la structure $5d^1 4f^6$ devient $5d^0 4f^7$.

L'élément Yb attend $6s^2 5d^1 4f^{13}$ mais c'est l'électron s qui va changer d'orbital : $6s^1 5d^1 4f^{14}$ le Ce $6s^2 5d^1 4f^1$ est le seul de la ligne capable de perdre ces 4 électrons pour donner un oxydant très puissant (qui va donc enlever les électrons d'une autre espèce) pour se réduire.

Raisons d'évolution du constat des éléments de la classification

On considère la partie radiale de la fonction d'onde ψ . Il faudrait 4 dimensions pour la représentation or il n'en existe que 3 donc on divise en 2 parties dont la principale est la partie angulaire dont l'extrémité est une probabilité de présence de l'électron.

Pour dx^2y^2 on a 4 lobes le long des axes x et y

dz^2 on a 2 lobes et un tore autour de z

pour dxy, dxz, dyz, on a orbital à 4 lobes qui sont des diagonales des axes.

On utilise la partie angulaire pour la notion de plan nodal (= plan dans lequel la probabilité de présence des électrons est nulle)

L'intérêt de la représentation angulaire est qu'elle donne la géométrie ou l'orientation des directions de liaison et elle indique les plans nodaux. Mais avec cette représentation on ne connaît pas la distance au noyau. Pour la connaître on utilise la représentation radiale qui donne la probabilité de présence des électrons en fonction de la distance au noyau.

Les orbitales s et p sont pénétrantes alors que les orbitales d et f sont peu pénétrantes.

Les orbitales s sont pénétrantes car les électrons sont proches du noyau et il n'y a pas de plans nodaux qui passe par le noyau.

Les orbitales p le sont également avec la probabilité de présence des électrons mais, même si on a un plan nodal, l'espace est peu étroit.

D et f sont peu pénétrantes car la probabilité de présence des électrons reste faible jusqu'à des distances importantes au noyau et beaucoup de plans nodaux passant par le noyau atomique.

Soit les éléments de transition :

Fe: $Z=26$; $3d^6 4s^2$ donc 6 électrons peu pénétrant, proportion $6/26=0,23$ électrons peu pénétrant

Ru: $Z=44$; $4d^7 5s^1$ 17 $17/44=0,38$

Os: $Z=76$; $5d^6 6s^2$ 40 $40/76=0,52$

Plus la proportions d'électrons non pénétrant augmente, plus l'attraction sur les électrons extrême se renforce et le rayon atomique n'augmente pas si vite que le laisse prévoir le nombre d'électron augmentant dans le nuage atomique

	<i>Fe</i>	<i>Ru</i>	<i>Os</i>
Rayon atomique (pm)	126	134	135
Masse molaire (g/mol)	55,8	101,1	190,2
Masse volumiq (g/cm ³)	7,87	12,4	22,6
E de 1ere ionisation	759	711	840

Cette énergie est due à une proportion de plus en plus grande d'électron non pénétrant dans le nuage électronique.

La relativité permet de mieux comprendre les propriétés du coin inférieur droit des éléments d. elle relie la masse à la vitesse de déplacement $m = \text{masse au repos} / \sqrt{1 - (v/c)^2}$ si la vitesse de déplacement $v = c/2$ donc $m = 15\%$. L'atome est un système en équilibre entre l'attraction de cet électron qui tend à l'éloigner du noyau donc plus le noyau sera lourd, plus grande sera sa charge, plus l'attraction augmente, donc pour maintenir l'équilibre il faut que la vitesse de déplacement augmente, cette vitesse devient proche de la lumière d'où l'apparition d'un électron relativiste donc sa masse ne peut plus être assimilée à celle de l'électron au repos.

Dans l'espace atomique :

- *la vitesse de la lumière peut être exprimé en unité de masse atomique et $c = 137,06 \text{UMA}$
- *la vitesse radiale moyenne d'un électron s s'exprime par le numéro atomique correspondant au noyau $v = Z$
- *le rayon d'une orbitale sphérique est inversement proportionnelle à la masse de l'électron exemple, dans l'Os, le rayon orbitalaire s sera 20% inférieur à celui pris en considération pour un électron classique.

Il y a donc une contradiction des orbitales s que l'on appelle contraction relativiste. Cette contraction affecte toutes les couches de l'orbital s. l'effet relativiste s'atténue beaucoup dès qu'il s'agit des orbitales p. il est absent pour les orbitales d et f qui sont peu pénétrants.

En conséquence de la contraction des orbitales s qui vont passer encore plus près du noyau, l'attraction des électrons d et f est affaiblie. On dira que l'effet d'écran des orbitales s a augmenté. On parle donc de l'expansion relativiste des orbitales d et f

Réactivité

Les métaux de transitions sont connus à presque tous les degrés d'oxydation possible, même si certain ne sont pas atteint par voie chimique. On s'intéresse à l'évolution des propriétés du degré d'oxydation à travers les différentes séries de transitions.

D'une part, la réactivité est lié à l'électronégativité : moins un métal de transition est électronégatif, plus il est réducteur, c'est à dire qu'il s'oxyde facilement. Donc quand on a beaucoup d'électrons d, plus se sera difficile d'oxyder. On peut montrer cette évolution à l'aide des potentiels red/ox standard : oxydant si $E^\circ > 0$ donc déplacement vers la droite de l'équation : $Mn^+ + ne^- = M$
Réducteur si $E^\circ < 0$ gauche

avec $n =$ nombre d'électrons échangés

Série n°	élément	n	E° (V)	bloc
1	Sc	3	-2,02	d1
1	Ti	3	-1,21	d2
1	Ni	2	-0,23	d8
1	Cu	1	+0,52	d10 s1
1	Zn	2	-0,76	d10 s2
2	Y	3	-2,37	d1
2	Tc	2	-0,5	d5
2	Ru	3	+0,38	d6
2	Ag	1	+0,8	d10 s1
2	Cd	2	-0,4	d10 s2

Le métal est de moins en moins réducteur quand le nombre d'électrons augmente.

On est réducteur dans la première série jusqu'à d8 alors qu'en d5 dans la deuxième série et de moins en moins réducteur dans la troisième série.

Cu, Ag, Au: 3 métaux difficiles à oxyder et facilement obtenu à partir de leur minerais. Plus les métaux sont durs à oxyder, plus leurs composés et donc leurs minerais sont faciles à réduire.

Au n'a pas de minerai, il existe à l'état natif c'est ce que l'on appelle une pépite d'or.

L'augmentation brutale du potentiel quand on passe de Ag à Au est la copie que l'on passe du 5s au 6s.

Zn: $E^\circ = -0,76V$

Cd: $E^\circ = -0,40V$

Hg: $E^\circ = +0,85V$

Zn et Cd sous forme métal sont réducteurs et Hg a un potentiel élevé comme Ag,

Hg est un atome isolé or c'est un élément lourd donc à l'état liquide avec faible énergie d'atomisation

Dans la première série de transition, pas de contraction ni de dilatation relativiste donc liaison instable car 4s vide donc tendance à capture. Quand on forme une liaison covalente par recouvrement met en jeu les 2 orbitales.

Dans la troisième série, pour des raisons semblables mais plus complexes que certain met en jeu les éléments dans la deuxième série de transition interne (5f) et une orbital que l'on appelle des degré d'oxydation +6

Propriétés liées à la variation spécifique de l'électronégativité métaux de transition

L'intérêt est de prévoir la formation du composé le plus stable dans une réaction d'échange d'ions
 $ACl_2 + BSO_4 = ASO_4 + Bcl_2$

L'électronégativité élevé des éléments de transition laisse prévoir qu'ils sont peu attracteurs des électrons et cela dépend de leur position dans la classification.

*Cations: les plus électronégatif vont donner des ions mous (do: +1,2,3). Ces cations auront tendance à former liaisons covalentes avec des nions. Ils sont entourés par coquille élément. Les cations durs auront tendance à former des liaisons ioniques avec les anions. Dans les éléments frontières entre 2 do, le plus bas à tendance molle et le do le plus élevé est à tendance dure
 ex: Cu mou, Fe dur, Fe²⁺ dur, Fe³⁺ dur

*Anions: les anions simples comme fluorure ou oxyde sont considérés comme anions durs. Si on prend N et Cl on a des ions intermédiaires. S et Br sont des anions mous. Plus un anion est gros, plus il est mou
ex: S²⁻ mou, CuS²⁻ mou, SO₄²⁻ dur car do +6 et élément externe sur O.
on peut considérer que tous les anions complexes oxygénés donc fluorés sont des anions durs

CD=cations dur; AD= anions durs; CM= cations mous; AM= anions mous

on a les combinaisons: CD/AD, CD/AM, CM/AM, CM/AD

L'expérience et les considérations thermodynamiques de niveau élevé montrent que la force motrice d'une réaction entre de tels composés est la formation du composé le plus ionique c'est à dire CD/AD car énergie réticulaire $\ll 0$.

ex: $ZnI_2 + HgCl_2 = ZnCl_2 + HgI_2$ donc CD/AM+CM/AD=CD/AD+CM/AM

Cu⁺ mou; Cu²⁺ dur

Ce type de comportement est lié au changement de do essentiel dans de nombreux processus vitaux. On s'empoisonne car on bloque les do dans un composé trop stable et que l'on bloque ainsi une fonction biologique.