
ESSENTIEL AM PCSI

Les électrons d'un atome sont décrits par un quadruplet de nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) , qui ne peuvent varier librement ($n \in \mathbb{N}^*$, $\ell \in \llbracket 1; n-1 \rrbracket$, $m_\ell \in \llbracket -\ell; +\ell \rrbracket$, $m_s \in \{-\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}\}$). Les trois premiers nombres caractérisent une orbitale atomique (OA), dont l'énergie est quantifiée. L'existence de niveaux d'énergie discrets (par opposition à continus) ouvre la voie aux techniques de spectroscopies : un rayonnement n'est absorbé ou émis que s'il correspond (relation de Planck-Einstein $E = h\nu$) à une différence entre niveaux d'énergie de l'espèce étudiée (atome, mais aussi molécule), c'est la condition de résonance.

La règle de Klechkowski précise l'ordre dans lequel les niveaux d'énergie correspondant aux orbitales sont peuplés : ordre croissant de $(n + \ell)$, et ordre croissant de n à $(n + \ell)$ constant. Le principe d'exclusion de Pauli indique que deux électrons d'un même atome ne peuvent être décrits par le même quadruplet, ce qui limite à deux le nombre d'électrons par OA (m_s peut prendre deux valeurs seulement). La règle de Hund stipule que dans un niveau d'énergie donné, le remplissage s'effectue en maximisant le spin.

Ces règles conduisent à la configuration électronique à l'état fondamental de chaque atome. Deux éléments ayant les mêmes électrons de valence ont des propriétés chimiques proches (même famille), ce qui permet d'interpréter *a posteriori* le tableau périodique conçu par Mendeleiev. Les éléments sont regroupés par blocs qui correspondent à la sous-couche en cours de remplissage, le retour à la ligne signifiant qu'un nouveau nombre quantique principal est atteint. La position dans le tableau périodique renseigne donc directement sur la configuration électronique. En outre certaines propriétés présentent des évolutions claires dans le tableau périodique, ainsi l'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut.

La connaissance des électrons de valence de chaque atome permet l'écriture de structures de Lewis, modèle simple des liaisons covalentes. La minimisation de la répulsion électrostatique entre électrons de valence est à la base de la théorie VSEPR, qui permet de prévoir la géométrie autour d'un atome donné par son type AX_nE_m , A étant l'atome considéré, n le nombre d'atomes auxquels il est lié, m le nombre de doublets non liants ou d'électrons célibataires qu'il porte.

Des données expérimentales (longueurs de liaisons, ...) montrent que dans certains cas la description par une unique structure de Lewis n'est pas suffisante. La théorie de la mésomérie consiste à supposer que la molécule réelle peut être décrite comme une moyenne de structures de Lewis. Elle est adaptée pour des systèmes conjugués, avec alternance double-simple-double, double-simple-dnl, double-simple-lacune.

Ces descriptions permettent de déduire des propriétés de polarité des molécules, à partir de la polarité de chacune des liaisons (différence d'électronégativité). Les interactions de faible énergie (10 à 20 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ contre 200 à 400 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour des liaisons covalentes), dite interactions de Van Der Waals, diffèrent selon la polarité ou non des molécules : interaction de Debye entre dipôles permanents, interaction de Keesom entre dipôle permanent et dipôle induit, interaction de London entre dipôles instantanés. En outre pour des molécules possédant un atome d'hydrogène relié à un hétéroatome (N, O, ...) peut s'ajouter la liaison hydrogène (40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Plus

les interactions entre molécules sont fortes, plus les températures de changement d'état sont élevées. Pour la prévision de solubilité ou miscibilité, une bonne règle est « qui se ressemble s'assemble » !