

## LA CHIMIE EST LA SCIENCE DE LA MATIÈRE ET DE SA TRANSFORMATION

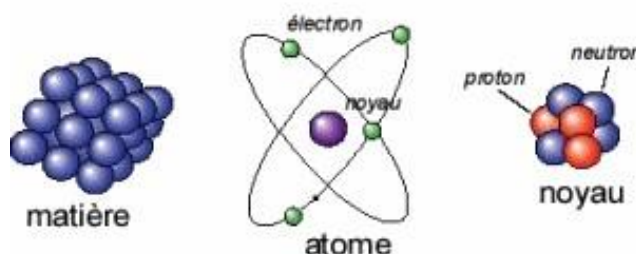
Au cours de ce chapitre nous étudierons les « briques élémentaires » de la matière : les atomes.

### Objectifs pour le concours

- Ⓢ Dans un premier temps nous exposerons les généralités sur l'atome.
- Ⓢ Puis nous étudierons la structure électronique des atomes.
- Ⓢ Enfin, nous nous intéresserons au tableau périodique et aux propriétés des atomes.

### 1 Définitions

La matière est formée à partir de grains élémentaires: les atomes. L'atome est un ensemble électriquement neutre comportant une partie centrale, le noyau (protons + neutrons), où est centrée pratiquement toute sa masse, et autour duquel se trouvent des électrons.



#### 1.1 Le noyau

Le noyau renferme deux types de particules massives

- ⚡ Le **proton** qui a une charge de  $+1,60 \cdot 10^{-19}$  C (coulombs) ce qui correspond à la charge élémentaire pour une masse de  $1,673 \cdot 10^{-27}$  kg.
- ⚡ Le **neutron** qui a, quant à lui, une charge **nulle** pour une masse de  $1,675 \cdot 10^{-27}$  kg. On remarque donc que protons et neutrons ont une masse proche mais une charge totalement différente. Le noyau a donc une charge **positive**. Les neutrons et les protons constituent les **nucléons** qui sont maintenus ensemble par interaction forte.

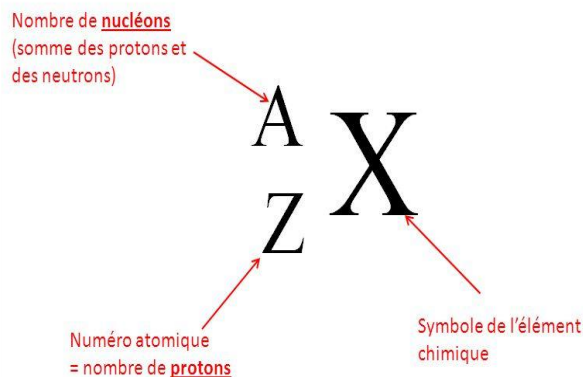
#### 1.2 Le nuage électronique

Il correspond à l'ensemble des électrons. Un électron a une charge de  $-1,60 \cdot 10^{-19}$  C et une masse de  $0,911 \cdot 10^{-30}$  kg. Il est donc **1800 fois moins lourd** que le proton. Sa charge est **négative** et juste opposée à celle du proton. Un atome comporte autant d'électrons que de protons (sa charge globale est donc nulle) et l'univers renferme exactement le même nombre de protons que d'électrons. Les électrons occupent tout l'espace de la matière. Le noyau contient l'essentiel de la masse de l'atome.

### 1.3 Identification des éléments

#### 1.3.1 Représentation

A chaque élément chimique, on a associé un symbole. Il s'écrit toujours avec une majuscule, éventuellement suivie d'une minuscule :



Z est appelé numéro atomique ou nombre de charge, il désigne le nombre de protons (c'est aussi le nombre d'électrons pour un atome neutre). Pour un élément quelconque, la charge du noyau (protons) est  $+Ze$ . De même la charge des électrons sera  $-Ze$ .

A est appelé nombre de masse, il désigne le nombre de nucléons (protons + neutrons).

Si N représente le nombre de neutrons, on aura la relation :  $A = Z + N$

Un atome étant électriquement neutre, il a le même nombre d'électrons que de protons puisque ceux-ci sont de charge opposée.

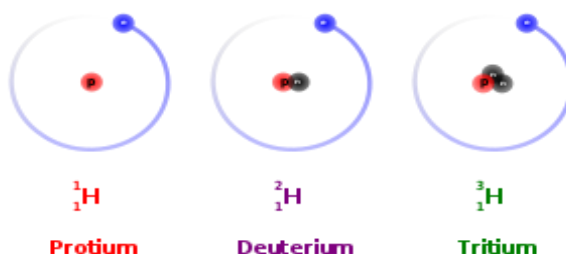
Ce tableau regroupe les principales caractéristiques des particules élémentaires :

		Masse (en kg)	Charge (en C)	Taille (en m)
Noyau	Neutron	$1,6749 \cdot 10^{-27} = 1839 m_e$	0	$10^{-15}$
	Proton	$1,6726 \cdot 10^{-27} = 1836 m_e$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	
Électrons		$9,1094 \cdot 10^{-31}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	$10^{-10} \text{ 1Å}$

Comme le montre ce tableau, la masse est principalement contenue dans le noyau et le volume de l'atome est principalement dû à la taille du cortège électronique.

#### 1.3.2 Isotopes

Ce sont des atomes de même numéro atomique **Z** et de nombre de masse **A** différent. Un élément peut avoir un ou plusieurs isotopes. Il n'est pas possible de les séparer par des réactions chimiques, par contre cela peut être réalisé en utilisant des techniques physiques notamment la spectroscopie de masse.



### 1.3.3 Masse atomique

La masse atomique est égale à la somme des masses des constituants de l'atome :

$$m_{\text{atome}} = Z_{\text{me}} + Z_{\text{mp}} + N_{\text{mn}} \text{ (kg)}$$

L'utilisation de cette unité n'est pas commode, des unités chimiques plus faciles à manipuler ont donc été choisies ; le terme de référence étant le carbone 12.

Par définition, l'unité de masse atomique qu'on note **u.m.a** est le  $\frac{1}{12}$  ème de la masse d'un atome de carbone 12 ( $^{12}\text{C}$ ).

$$\text{u.m.a} = \frac{1}{12} m_{\text{C}}$$

L'unité de masse atomique (u) est l'unité pratique de mesure du poids d'un atome, la référence est l'atome  $^{12}\text{C}$  qui pèse 12 u.m.a. On estime ainsi que  $1 \text{ u.m.a} \sim m_{\text{proton}} \sim m_{\text{neutron}}$ .

### 1.3.4 Mole et masse molaire

A notre échelle, on raisonne sur une certaine quantité de matière appelée mole: La mole est la quantité de matière qui contient autant d'atomes qu'il y a dans 12g de carbone 12. Le nombre est appelé nombre d'Avogadro  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

$$10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Par définition: Une mole d'atomes de carbone 12 pèse 12g. La masse d'un atome vaut 12 u.m.a, donc :

$$12 \text{ g} = N_A \cdot 12 \text{ u.m.a} \text{ ou encore } 1 \text{ u.m.a} = 1/N_A = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg.}$$

### 1.3.5 Masse molaire

La masse d'une mole d'atomes d'un élément est appelée la masse molaire de l'atome.

La masse molaire **M** d'une entité est la masse d'une mole de cette entité : pour une mole d'atome  $^A_Z\text{X}$   $M \sim A \text{ g.mol}^{-1}$ .

### 1.3.6. Isotopes

Les isotopes d'un élément sont des nucléides qui ont le même numéro atomique (Z), mais des nombres de masse (A) différents. Z, le nombre de protons permet d'identifier la nature de l'élément et donc ses propriétés chimiques.

Par exemple :  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^{13}_6\text{C}$  et  $^{14}_6\text{C}$

Le  $^{12}_6\text{C}$  a 6 neutrons,  $^{13}_6\text{C}$  a 7 neutrons et  $^{14}_6\text{C}$  a 8 neutrons.

#### 1.2.6.1. Masse atomique relative

Des isotopes ont donc un même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons.

Dans le cas général, un élément possède un ou plusieurs isotopes ; donc la masse atomique sera la somme des proportions relatives à chaque isotope.

$$m = \sum(x_i \cdot m_i) \text{ u.m.a}$$

De même la masse molaire sera :  $M = \sum(x_i \cdot M_i) \text{ (g/mole)}$

## 2. Modèles classiques de l'atome

De nombreuses modélisations de la structure électronique des atomes ont été proposées au cours de l'histoire, nous ne verrons que les deux plus récentes qu'il faut absolument connaître.

### 2.1 Modèle de Rutherford

Appelé aussi modèle planétaire car le noyau positif représente le soleil et les électrons décrivent des orbites autour du noyau comme les planètes autour du soleil.

- ✓ La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces d'attractions  $F_a$  par les forces centrifuges  $F_c$  dues à la rotation des électrons autour du noyau.
- ✓ L'avantage de ce modèle c'est qu'il ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique.

**Par contre, il présente des inconvénients :**

- 🌐 La théorie électromagnétique exige que l'électron rayonne des ondes électromagnétiques, donc il va perdre de l'énergie et finirait par tomber sur le noyau.
- 🌐 L'énergie lumineuse émise varie de façon continue.

Ces deux conclusions sont en contradiction avec l'expérience.

### 2.2 Modèle de Bohr

Ce modèle ne s'applique qu'aux atomes mono électroniques, donc l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes, c'est-à-dire les ions qui n'ont qu'un seul électron ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$  ...).

Dans ce modèle, Bohr postule que l'électron ne peut se situer que sur certaines orbites autour de l'atome dans lesquelles l'électron a une énergie précise. L'électron ne peut passer d'une orbite à une autre qu'en absorbant de l'énergie (absorption ou excitation) ou en émettant de l'énergie (émission ou désexcitation).

On numérote les couches grâce au nombre quantique  $n$  qui permet de déterminer sur quelle couche l'électron se trouve. La couche la plus proche du noyau, et donc la plus stable énergétiquement, est la couche numéro 1 ( $n = 1$ ), lorsqu'il est sur cette couche l'électron est dans son état fondamental.

**Le nombre quantique  $n$**  est un entier naturel, c'est-à-dire qu'il prend toutes les valeurs entières de 1 à l'infini :  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

### 2.2.1 Description (cas de l'atome d'hydrogène)

Pour lever les contradictions précédentes, Bohr propose quatre hypothèses :

- Dans l'atome, le noyau est immobile alors que l'électron de masse  $m$  se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon  $r$  ;
- L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie ; on les appelle "orbites stationnaires" ;
- Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe de l'énergie :

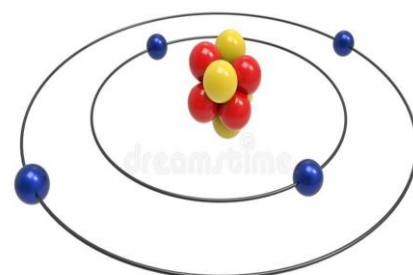
$$\Delta E = h \cdot \nu$$

- Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (quantification du moment cinétique) :

$$mvr = n \cdot h / 2\pi$$

$h$  : constante de Planck ( $6.62 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$  M.K.S.A)

et  $n$  : entier naturel.



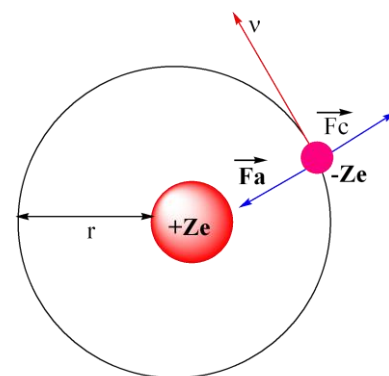
### 2.2.2 Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

Le système est stable par les deux forces  $\vec{F}_a$  et  $\vec{F}_c$ :

· Force d'attraction :  $\vec{F}_a = e^2 / 4\pi\epsilon_0 r^2$  · Force centrifuge :  $F_c = mv^2 / r$

Le système est en équilibre si :  $\vec{F}_a = \vec{F}_c$

$$mv^2 = e^2 / 4\pi\epsilon_0 r \quad (1)$$



#### 2.2.2.1 Energie totale du système

$$E_T = E_c + E_p$$

$E_c$  : énergie cinétique

$E_p$  : énergie potentielle, elle est due à l'attraction du noyau

Donc :  $E_p = F_a \, dr = -e^2 / 4\pi\epsilon_0 r$  D'autre part :  $E_c = mv^2 / 2$

Donc :

$$E_T = -e^2 / 8\pi\epsilon_0 r \quad (2)$$

#### 2.2.2.2 Rayon de l'orbite :

On sait que : Donc : (1) et (3) donnent :  $mvr = n \cdot h / 2\pi$

$$mv^2 = n^2 \cdot h^2 / 4\pi^2 m r^2 \quad (3)$$

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 \cdot h^2}{e^2 m \pi} \quad (4)$$

C'est le rayon de l'orbite où circule l'électron ; il est quantifié. Si on remplace (4) dans (2), on obtient :

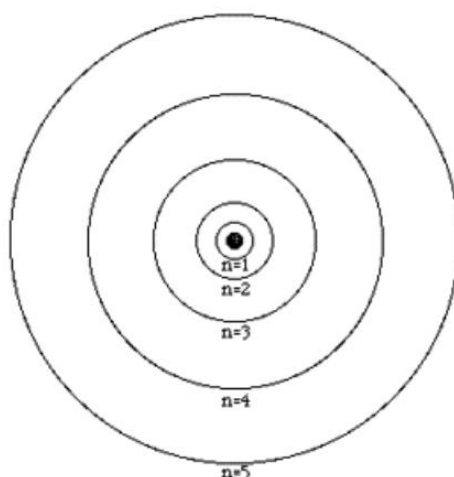
$$E_T = - \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 n^2 \cdot h^2} \quad (5)$$

L'énergie totale d'un électron

est donc discrète ou quantifiée.

· Pour n=1 (état fondamental : l'électron occupe l'orbite de rayon r<sub>1</sub> et d'énergie E<sub>1</sub>) r<sub>1</sub> = 0,529 Å (1Å = 10<sup>-10</sup> m). ; E<sub>1</sub> = -21,78.10<sup>-19</sup> J = -13,6 eV (1eV = 1,6.10<sup>-19</sup> J)

Le rayon r<sub>1</sub> est nommé rayon de Bohr, l'expression (4) s'écrit : r<sub>n</sub> = n<sup>2</sup> · r<sub>1</sub>



Les rayons des orbites ne peuvent prendre que certaines valeurs r<sub>n</sub>.

E<sub>1</sub> c'est l'énergie d'un atome d'hydrogène dans lequel l'électron se trouve sur la couche K, la relation (5) peut s'écrire plus simplement :

$$E_n = E_1/n^2$$

· Pour n =2 (Premier état excité) : r<sub>2</sub> = 4r<sub>1</sub> = 2,116 Å et E<sub>2</sub> = E<sub>1</sub>/4 = -3,4 eV · Pour n = 3 (Deuxième état excité) : r<sub>3</sub> = 9r<sub>1</sub> = 4,761 Å et E<sub>2</sub> = 1,51 eV

Le modèle de Bohr est encore appelé «modèle des couches»

n = 1 couche K

n = 2 couche L

n = 3 couche M.....etc.

**Tableau des énergies des premiers états énergétiques de l'atome H**

Couche	n	r <sub>n</sub> (nm)	E <sub>n</sub> (eV)
K	1	0,0529	-13,6
L	2	0,2116	-3,40
M	3	0,4761	-1,51
N	4	0,8467	-0,85

### 2.2.3 Absorption et émission d'énergie

A chaque orbite permise correspond un niveau énergétique déterminé. Les transitions électroniques d'une orbite vers une autre se font par sauts et sont accompagnées de l'émission ou de l'absorption d'un photon d'énergie:

$$\Delta E = E_f - E_i = E_1/n_f^2 - E_1/n_i^2 = E_1 (1/n_f^2 - 1/n_i^2) = h \nu$$

état final

E<sub>i</sub> : état initial

h : constante de Planck

ν : fréquence de radiation (en Hz)

#### 2.2.3.1 Absorption:

La transition d'un état moins excité vers un état plus excité se fait par **absorption** d'un photon d'énergie bien précise, il faut que ce photon ait exactement l'énergie correspondant à la différence d'énergie entre les deux niveaux :  $\Delta E = h \nu = h.c/\lambda$

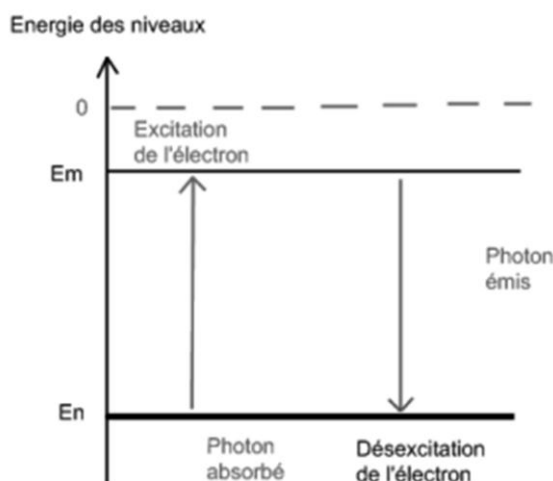
Où c est la vitesse de la lumière (c = 3.10<sup>8</sup> m.s<sup>-1</sup>) et λ la longueur d'onde du photon (en m).

*Ou bien lorsqu'un électron passe d'un niveau n (orbite de rayon r<sub>n</sub>) à un niveau p (p>n) supérieur (orbite de rayon r<sub>p</sub>), il absorbe une radiation de fréquence ν n-p.*

#### 2.2.3.2 Emission:

De la même manière, la transition d'un état excité vers un état moins excité se fait par émission d'un photon d'énergie bien précise :  $\Delta E = h \nu = h.c/\lambda$

*Ou bien lorsqu'un électron passe d'un niveau p à un niveau n (p > n), il émet une radiation de fréquence ν p-n.*



**Par exemple :**

Pour passer de la couche K à la couche L, on a  $\Delta E = 10,2 \text{ eV}$ , la longueur d'onde du photon incident est de  $\lambda = h.c/\Delta E = (6,626.10^{-34} \times 3.10^8)/(10,2 \times 1,6.10^{-19}) = 121 \text{ nm}$ .

**Attention !**

**Il faut convertir l'énergie en Joules (1 eV = 1,6.10<sup>-19</sup> J)**

Lorsque n tend vers l'infini, l'électron n'est plus en interaction avec le noyau, il y a donc ionisation. Pour effectuer cette ionisation, on estime que l'électron était dans son état fondamental E<sub>1</sub>, l'énergie d'ionisation E<sub>ion</sub> s'exprime :

$$E_{\text{ion}} = E_{\infty} - E_1 = 0 - E_1 \text{ d'où } E_{\text{ion}} = - E_1$$

**Attention cette énergie d'ionisation est toujours positive.**

**Par exemple, l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est E<sub>ion</sub> = 13,6 eV.**

#### 2.2.4 Comparaison: spectre d'émission et spectre d'absorption

- Le spectre d'émission d'une source lumineuse s'obtient en analysant la lumière émise par la source à l'aide d'un spectroscopie.

On obtient soit un spectre continu dans le cas d'émission continu,



Où soit des raies colorées sur un fond noir dans le cas de raies d'émission.



Pour obtenir un spectre de raies d'émission, il faut que le corps soit un gaz chaud sous faible pression.

- Le spectre d'absorption d'un gaz s'obtient en illuminant le gaz par de la lumière blanche.

Le gaz absorbe les photons de certaines fréquences discrètes, ou de certaines bandes de fréquence. La lumière transmise par le gaz est analysée à l'aide d'un spectroscopie.

On obtient des raies ou des bandes noires sur fond arc-en-ciel.

Pour obtenir un spectre de raies d'absorption, il faut que le corps soit un gaz froid.





### 2.2.5 Rayonnement électromagnétique

Les rayons lumineux sont caractérisés par la propagation d'une onde électromagnétique à la vitesse de la lumière ( $c = 3.10^8$  m/s). Cette onde est caractérisée par sa longueur d'onde  $\lambda$  ou par son nombre d'onde  $\sigma$  :

$$\lambda = 1/\sigma = c/v \quad v: \text{la fréquence}$$

Le spectre de l'ensemble des radiations peut se présenter de la façon suivante :



### 2.2.6 Spectre d'émission ou d'absorption de l'atome d'hydrogène

#### Quantification de l'énergie:

L'énergie émise ou absorbée par un électron est :

$$\Delta E = E_p - E_n = h\nu \quad p > n$$

$$\Delta E = (1/n^2 - 1/p^2) \text{ me} / 8\epsilon_0 h^2 \text{ Or } h\nu = h.c/\lambda$$

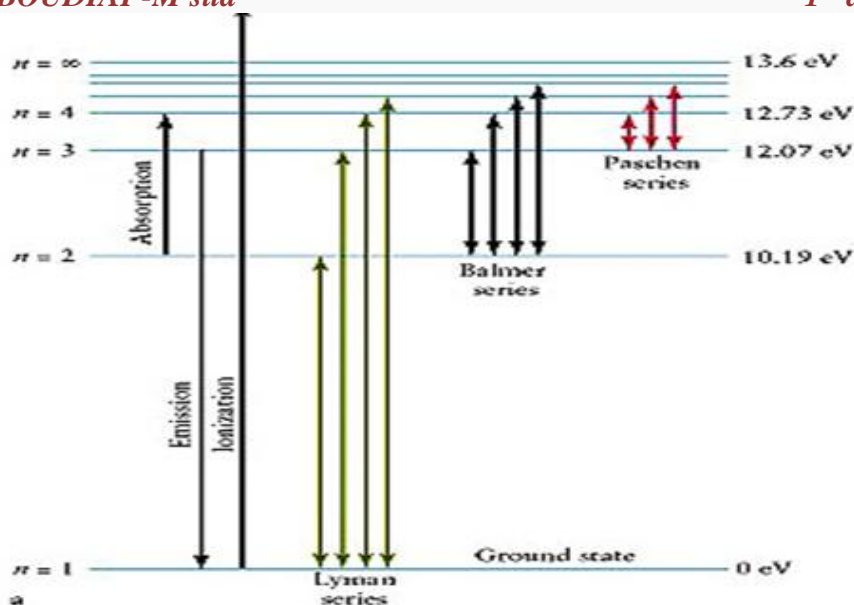
$$\text{Càd } 1/\lambda = \sigma = (1/n^2 - 1/p^2) \text{ me} / 8\epsilon_0 h^2 c$$

$$1/\lambda = RH(1/n^2 - 1/p^2)$$

Avec :  $RH = \text{me} / 8\epsilon_0 h^2 c = 1,09737 \text{ m}^{-1}$ , appelé constante de Rydberg

Cette relation permet de calculer les différentes longueurs d'onde. En général, on trouve plusieurs séries de spectre selon l'état où se trouve l'électron :

- \* Série de Lyman :  $n = 1$  et  $p > 1$  ( $p = 2, 3, \dots, \infty$ )
- \* Série de Balmer :  $n = 2$  et  $p > 2$  ( $p = 3, 4, \dots, \infty$ )
- \* Série de Paschen :  $n = 3$  et  $p > 3$  ( $p = 4, 5, \dots, \infty$ )
- \* Série de Brachett :  $n = 4$  et  $p > 4$  ( $p = 5, 6, \dots, \infty$ )
- \* Série de Pfund :  $n = 5$  et  $p > 5$  ( $p = 6, 7, \dots, \infty$ )



### 3 Les nombres quantiques

#### 3.1 Le nombre quantique principal $n$ , avec $n = 1, 2, \dots$

C'est le nombre quantique principal, noté  $n$ , qui détermine le niveau principal d'énergie  $E_n$  de l'atome et définit les couches énergétiques. C'est un entier strictement positif (donc non nul).

On appelle niveau (ou couche) l'ensemble des électrons correspondants à une valeur de  $n$ :

Le niveau **K** correspond à  $n=1$

Le niveau **L** correspond à  $n=2$

Le niveau **M** correspond à  $n=3$

Un niveau  $n$  peut contenir jusqu'à  $2n^2$  électrons :

Pour le niveau  $n = 1$ , le nombre maximum d'électrons est de 2

Pour le niveau  $n = 2$ , le nombre maximum d'électrons est de 8

Pour le niveau  $n = 3$ , le nombre maximum d'électrons est de 18

Pour le niveau  $n = 4$ , le nombre maximum d'électrons est de 32 et ainsi de suite, toujours en suivant la même règle...

#### 3.2 Le nombre quantique secondaire $\ell$ , avec $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$ ou bien ( $0 \leq \ell \leq n - 1$ )

Le nombre quantique secondaire, noté  $\ell$  (lettre L minuscule ( $\ell$ )), définit la notion de sous-couches. Il peut prendre  $n$  valeurs, de  $0$  à  $n - 1$ , et détermine la géométrie des orbitales atomiques de sorte que la lettre attribuée à la sous-couche et à l'orbitale est la même. On a donc :

- Orbitale s pour  $\ell = 0$  ;
- Orbitale p pour  $\ell = 1$  ;
- Orbitale d pour  $\ell = 2$  ;
- Orbitale f pour  $\ell = 3$ .

### 3.3 Le nombre quantique magnétique m, avec $m \in [-\ell, +\ell]$ ou bien $(-\ell \leq m \leq +\ell)$

Le nombre quantique magnétique (ou tertiaire), noté **m**, est un entier relatif compris entre  $-\ell$  et  $+\ell$ . Ce nombre décrit l'orientation de l'électron dans le champ magnétique des autres charges. Autrement dit, m détermine l'orientation de l'orbitale.

Exemple n°1: pour  $\ell = 1$ , on peut avoir  $m = -1, 0$  ou  $1$ .

Exemple n°2: pour  $\ell = 3$ , on peut avoir  $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ .

Il y a donc  $2\ell + 1$  valeurs possibles de **m**.

### 3.4 Le nombre quantique: le spin

Le nombre quantique quaternaire dit « nombre de spin » est noté **s**. Il est nécessaire pour que l'électron soit complètement décrit par la fonction d'onde; pour autant, elle n'en dépend pas. Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs :  $+\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ . Il définit l'orientation de l'électron dans le champ magnétique. Ce quatrième nombre quantique est lié au spin de l'électron qui est de valeur  $s = \frac{1}{2}$ : c'est une caractéristique intrinsèque de l'électron.

On représente aussi des orbitales par des cases regroupées en sous-couches, les **cases quantiques** :

Sous-couche	s	p	d	f
Orbitales	□	□□□	□□□□□	□□□□□□□

### Applications

1. Donner les sous-couches électroniques comprises dans la couche  $n = 4$
2. Combien d'orbitales une sous-couche électronique 2p contient-elle ?

### Réponses

1. Pour  $n = 4$ , les valeurs autorisées de  $\ell$  sont 0, 1, 2, 3. On note alors les sous-couches électroniques comprises dans la couche  $n = 4$  : 4s, 4p, 4d et 4f
2. p correspond à  $\ell = 1$ . Les valeurs autorisées de m sont  $-1, 0$  et  $1$ , donc il y a trois orbitales dans la sous-couche électronique 2p. De même pour la sous-couche 3p, 4p, ...

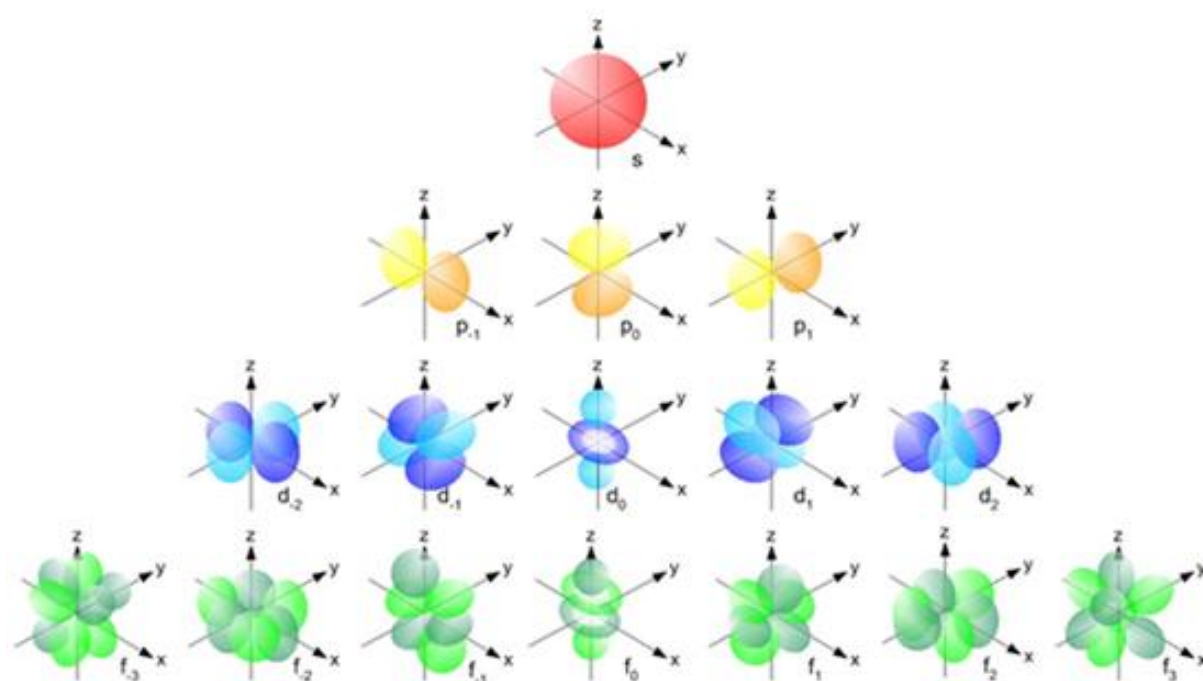
#### 4 Représentation des orbitales atomiques

À partir des nombres quantiques, nous allons représenter les orbitales. Elles ont une géométrie définie par  $\ell$  qui devient de plus en plus complexe quand  $\ell$  augmente.

Pour décrire leur géométrie, on retiendra simplement qu'une orbitale s (pour  $\ell = 0$ ) possède une forme sphérique et qu'une orbitale p (pour  $\ell = 1$ ) a une forme de sablier (ou de 8) de trois orientations possibles (Rappel : pour  $\ell = 1$ , on a  $m = -1, 0$  ou  $1$ , soit trois orientations).

- ☉ Pour  $n = 1, \ell = 0$  et  $m = 0$ . Il n'y a donc qu'un seul état possible (l'état fondamental) correspondant à l'orbitale 1s. Puis, il y a dégénérescence des états, c'est à dire qu'au delà de  $n=1$ , plusieurs états correspondent à un même niveau d'énergie.
- ☉ Pour  $n=2, \ell = 0$  et  $m = 0$  **ou**  $\ell = 1$  et  $m = -1, 0$  ou  $1$ . On a donc comme orbitales possibles : 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> et 2p<sub>z</sub>. Soit 4 états.

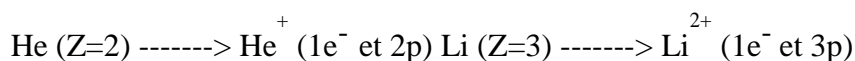
On poursuit la logique pour trouver 9 états possibles à  $n=3$  et 16 états possibles à  $n=4$ .



#### 2.2.7 Généralisation aux ions hydrogénites

Ce sont des ions qui ne possèdent qu'un seul électron.

**Exemples :**



He<sup>+</sup> et Li<sup>2+</sup> sont des ions hydrogènoïdes. Leur énergie totale s'écrit :

$$E_T = E_1 \cdot Z^2 / n^2$$

Avec E<sub>1</sub> = -13,6 eV, l'énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

Le rayon d'une orbite de rang n d'un ion hydrogènoïde est :

$$r = r_1 \cdot n^2 / Z$$

Avec r<sub>1</sub> = 0,529 Å, étant le rayon de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

$$1/\lambda = Z^2 \cdot R_H (1/n^2 - 1/p^2)$$

### 2.2.8 Énergie d'ionisation

C'est l'énergie nécessaire pour amener l'électron de son état fondamental vers l'infinie.

E<sub>ion</sub> = E<sub>∞</sub> - E<sub>1</sub> = 13,6 eV pour l'atome d'hydrogène. Avec E<sub>∞</sub> = 0.

## 5 Structure électronique des atomes poly--électronique (configuration électronique)

La configuration électronique d'un atome est la répartition de Z électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques.

Ce remplissage des orbitales atomique s'effectue à l'aide des quatre règles générales.

### 5.1 Principe d'exclusion de PAULI

Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques :

Si deux électrons d'un atome occupent la même orbitale (même valeurs de n, ℓ, m), ils diffèrent forcément par le nombre quantique de spin ( l'un de spin +1/2 et l'autre de spin -1/2).

**Remarques :**

✚ Une orbitale est définie par les trois nombres n, ℓ et m. Il est commode de représenter les orbitales à l'aide de cases quantiques :

		l = 0			1			2			3						
		0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
K L M N	n = 1	□															
	n = 2	□	□ □ □														
	n = 3	□	□ □ □			□ □ □ □ □ □											
	n = 4	□	□ □ □			□ □ □ □ □ □ □ □						□ □ □ □ □ □ □ □					
		s	p			d						f					

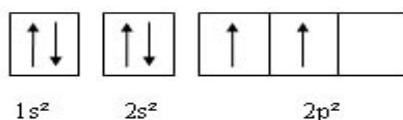
- ✓ Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 électrons de spins opposés.
- ✓ Pour une couche **n**, le nombre de cases est **n<sup>2</sup>** et le nombre d'électrons est **2n<sup>2</sup>**.

### 5.2 Principe de stabilité

Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas dans la limite des places disponibles.

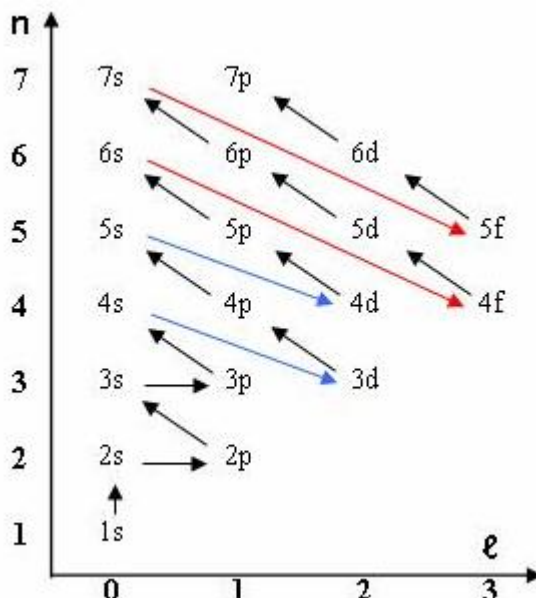
### 5.3 Règle de HUND

A l'état fondamental, quand les électrons se placent dans une sous-couche multiple (p, d, f), ils occupent le maximum d'orbitales de même énergie avec des électrons célibataires qui ont des spins parallèles (même valeur de s).



### 5.4 Règle de KLECHKOWSKI

L'ordre de remplissage des sous-couches se fait à partir de la moins énergétique vers la plus énergétique, l'énergie des sous-couches est définie à partir du (n + ℓ) minimal et en cas d'égalité le n le plus petit l'emporte :



Si on remplit selon la règle de **Klechkowski**, on note le plus souvent la configuration selon  $n$  croissant.

La configuration électronique de l'état fondamental d'un élément est la signature de sa structure interne et gouverne ses propriétés chimiques.

**Par exemple :**

Comparons 4s et 3d, pour 4s ( $n + l$ ) = 4 + 0 = 4, pour 3d ( $n + l$ ) = 3 + 2 = 5 donc la 4s est avant la 3d. Comparons à présent 3d et 4p, pour 3d ( $n + l$ ) = 3 + 2 = 5, pour 4p ( $n + l$ ) = 4 + 1 = 5 en cas d'égalité  $n$  le plus petit l'emporte donc 3d avant 4p.

**Par exemple :**  ${}_8\text{O } 1s^2, 2s^2, 2p^4$

Le chiffre en exposant montre le nombre d'électrons dans **la sous-couche**, il ne doit pas dépasser le nombre maximal d'électrons dans la sous-couche et la somme de tout ces chiffres doit être égale à  $Z$ .

Les électrons externes sont nommés électrons de valence et sont à la base de la réactivité chimique des atomes. Par opposition, les autres électrons s'appellent **électrons de cœur**.

#### 5.4.1 Les électrons de cœur

Les électrons de cœur sont ceux qui peuplent les orbitales internes. Pour un élément donné, ils correspondent à la configuration du gaz rare qui précède cet élément dans la classification. On symbolise la configuration des électrons de cœur par le symbole du gaz rare entre parenthèses.

**Exemple :**

**Sodium ( $_{11}\text{Na}$ )**

Le gaz rare précédent est le néon ( $_{10}\text{Ne}$ ).

La configuration complète s'écrit  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . On l'écrit plus synthétiquement  $(\text{Ne})3s^1$ .

**Titane ( $_{22}\text{Ti}$ )**

Le gaz rare précédent est l'argon ( $_{18}\text{Ar}$ ).

Il y a donc 18 électrons de cœur et 4 électrons de valence.

On écrit la configuration sous la forme  $(\text{Ar})4s^2 3d^2$ . Les électrons de valence appartiennent ici à des couches différentes. Les sous-couches  $3s$  et  $3p$  sont de cœur et les sous-couches  $3d$  et  $4s$  de valence.

**Arsenic ( $_{33}\text{As}$ )**

Le gaz rare précédent est l'argon ( $_{18}\text{Ar}$ ).

On écrit la configuration sous la forme  $(\text{Ar})4s^2 3d^{10} 4p^3$ . Dans ce cas, on considère souvent la sous-couche  $3d$  pleine comme une sous-couche inerte et interne.

#### 5.4.2 Les électrons de valence

Les électrons de valence peuplent les orbitales des couches périphériques occupées. La configuration de valence est notée classiquement en alignant les symboles des sous-couches et en portant en exposant le nombre d'électrons de la sous-couche.

La **couche de valence** représente la couche au **n** le **plus grand**. C'est le niveau le plus externe et il est à l'origine des propriétés chimiques des éléments. Attention toutefois à ne pas appliquer la définition à la lettre sur les éléments de transition : leur couche de valence ne se limite pas strictement au n le plus grand. En effet, leur configuration électronique se termine en  $(n-1)d^x ns^y$  (x et y variant selon le nombre d'électrons des atomes), il faut alors considérer que les « électrons de valence interne » (*ce nom n'est pas à apprendre, il n'est pas précisé en cours et n'est rajouté ici que pour la compréhension*) de la sous-couche  $(n-1)d$  font partie de la couche de valence.





Les électrons de valence sont ceux qui ont le nombre quantique  $n$  le plus grand. Ce sont les e- les plus externes, et ils sont à l'origine des propriétés chimiques des éléments.

On a donc, non pas  $ns$  en couche de valence, mais bien  $(n-1)d ns$ . Logiquement, les électrons de valence sont ceux présents dans la couche de valence.

Les configurations électroniques peuvent être raccourcies dans leur notation en prenant le gaz noble précédant et en ne rajoutant que la partie qui en diffère. Ainsi, on peut noter :

Atome	Configuration électronique	Écriture abrégée	Électrons de valence
$_{11}\text{Na}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$[\text{Ne}] 3s^1$	un seul électron de valence
$_{21}\text{Sc}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$	3 électrons de valence
$_{30}\text{Zn}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$	2 électrons de valence

On note deux exceptions, à la règle de Klechkowski,

1. Le chrome (Cr) et le molybdène (Mo).
2. Le cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au).

On devrait avoir  $3d^4 4s^2$  pour le Chrome (Cr) et  $4d^4 5s^2$  pour le molybdène (Mo), mais les niveaux  $3d 4s$  et  $4d 5s$  à moitié remplis sont plus stables que les configurations  $3d^4 4s^2$ ,  $4d^4 5s^2$ .

De même, pour le Cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au), on devrait avoir  $d^9 s^2$  mais les atomes sont plus stable avec  $d$  rempli.

Atome	Configuration électronique	Écriture abrégée
${}_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
${}_{42}\text{Mo}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$	$[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$
${}_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
${}_{47}\text{Ag}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1 4d^{10}$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$
${}_{79}\text{Au}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 4f^{14} 5p^6 6s^1 5d^{10}$	$[\text{Xe}] 5d^{10} 6s^1$

Comme nous l'avons vu, la couche de valence d'un atome est sa dernière couche électronique, c'est-à-dire la plus éloignée du noyau. Elle est caractérisée par le nombre quantique principal  $n$  le plus élevé.

Il peut y avoir **ionisation d'un atome** par perte d'un ou plusieurs électrons, il peut aussi s'ioniser en gagnant des électrons pour compléter sa dernière couche.

#### Configuration électronique d'un ion négatif :

partir de la configuration électronique de l'atome neutre et rajouter autant d'électrons que nécessaire selon les mêmes règles de remplissage.

**Configuration électronique d'un ion positif :** Pour la trouver, il faut :

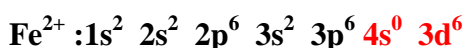
- partir de la configuration électronique de l'atome neutre .
- Enlever prioritairement les électrons de + grand  $n$ ,
- puis si nécessaire les électrons de la sous couche de  $n$  inférieur remplie en dernier.

Exemple :



Exemple :

$\text{Fe}^{2+}$  : on part du fer métal : la couche de plus grand  $n$  :  $n=4$  : on enlève les 2 électrons de la 4s soit :



$\text{Fe}^{3+}$  : on part du fer métal : la couche de plus grand  $n$  :  $n=4$  : on enlève les 2 électrons de la 4s puis 1 électron dans le 3d:



## 6 Le tableau périodique des éléments

### 6.1 Description du tableau périodique de MENDELIEFF

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

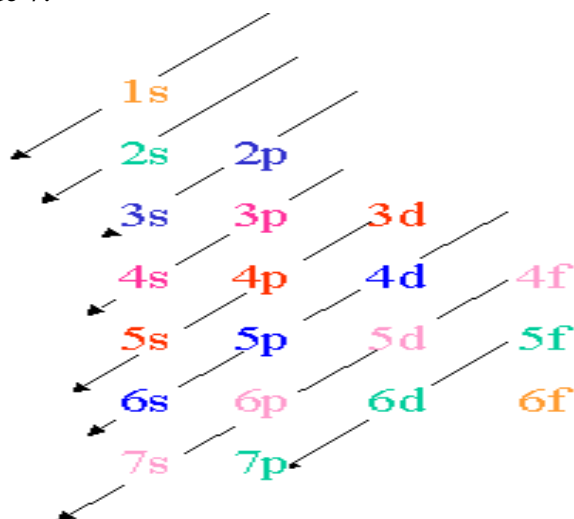
Design Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com) http://www.dayah.com/periodic

#### 6.1.1 Période

La structure de la classification périodique est liée au remplissage des différentes sous-couches selon la règle de Klechkowski.

Chaque ligne (*ou période*) débute par le remplissage d'une sous-couche  $ns$  et s'achève par celui de la sous-couche  $np$  (sauf pour  $n=1$ ).  $n$  croît d'une unité quand on passe d'une période à la suivante.

Les éléments d'une même ligne horizontale du tableau périodique constituent une période.  
Ils sont au nombre de 7.



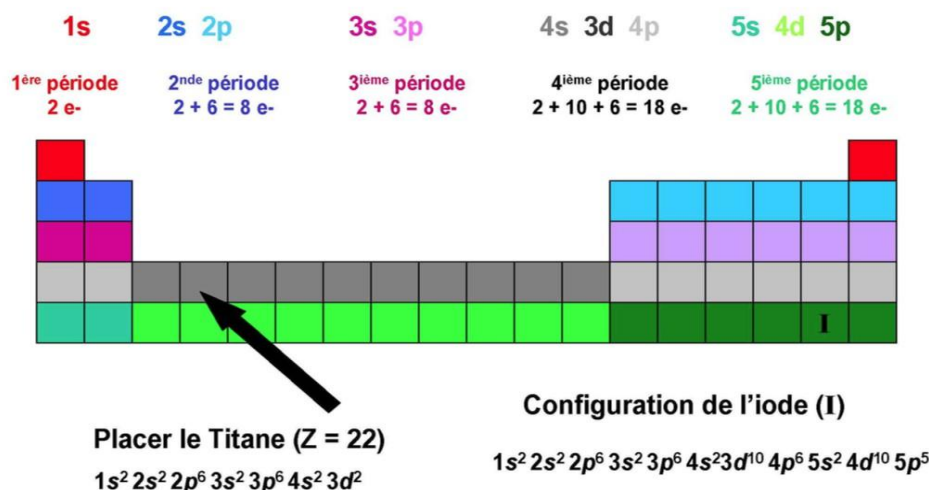
### 6.1.2 Famille (groupe)

Les éléments d'une même colonne ayant la même configuration électronique de la couche externe constituent une famille ou groupe.

Le tableau périodique est constitué de VIII<sub>A</sub> + VIII<sub>B</sub> + 2 (18) colonnes réparties en VIII groupent. Les colonnes comportent chacun deux sous-groupes A et B selon l'état des électrons externes.

**Sous-groupe A** : contient les éléments dont la couche externe est **ns et ns np**.

**Sous-groupe B** : contient les atomes qui possèdent un état **d**. Les indices I<sub>B</sub>, II<sub>B</sub>, III<sub>B</sub>,... indiquent le nombre d'électrons sur la couche externe, appelés électrons de valence.



- ⊙ **Éléments du groupe s:** éléments des colonnes I et II, structure externe en s et en s<sup>2</sup> sans électron p.
- ⊙ **Éléments du groupe p:** éléments des colonnes III à VIII, structure externe en ns<sup>2</sup> np<sup>1</sup>, ns<sup>2</sup> np<sup>2</sup>, ns<sup>2</sup> np<sup>3</sup>, ns<sup>2</sup> np<sup>4</sup>, ns<sup>2</sup> np<sup>5</sup>, ns<sup>2</sup> np<sup>6</sup>.
- ⊙ **Éléments du groupe d:** éléments des colonnes I à VIII, position centrale dans le tableau entre le groupe s et le groupe p. 3 séries de 10 éléments
  - 1<sup>ère</sup> série du <sub>21</sub>Sc à <sub>30</sub>Zn
  - 2<sup>ème</sup> série du <sub>39</sub>Y à <sub>48</sub>Cd
  - 3<sup>ème</sup> série du <sub>57</sub>La à <sub>80</sub>Hg

### 6.1.3 Les principales familles du tableau périodique

#### Famille des alcalins : Groupe I<sub>A</sub>

Les éléments dont la configuration électronique externe sont du type ns<sup>1</sup>.

#### Famille des alcalino-terreux : Groupe II<sub>A</sub>

Leurs configurations électroniques externes sont de type ns<sup>2</sup>.

#### Famille des halogènes : Groupe VII<sub>A</sub>

Leurs configurations électroniques externes sont de type ns<sup>2</sup> np<sup>5</sup>.

Famille des gaz rares Tous ces éléments ont une configuration électronique externe de la forme ns<sup>2</sup> np<sup>6</sup>.

#### Famille des éléments de transition

Ce sont des éléments qui possèdent les orbitaux d incomplètement remplis.

#### Éléments des triades

Ces éléments constituent le groupe VIII<sub>B</sub>. On distingue trois types de triades :

**Triade du Fer : (Fe, Co, Ni)**

**Triade du palladium : (Ru, Rh, Pd)**

**Triade du platine : (Os, Ir, Pt)**

### Éléments des terres rares

Ces éléments possèdent les orbitaux f en cours de remplissage. On distingue les éléments qui correspondent au remplissage de l'orbitale 4f : on les appelle les lanthanides. Ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale 5f sont appelés les actinides.

## 6.2 Propriétés des éléments

### 6.2.1 Rayon atomique ( $r_a$ )

On peut définir le rayon atomique comme étant la moitié de la distance entre les centres des deux atomes liés par une liaison simple.

- Sur une période : si Z augmente alors  $r_a$  diminue
- Sur une colonne : si Z augmente alors  $r_a$  augmente



### 6.2.2 Électronégativité ( $E_N$ ou $E$ )

**L'électronégativité** : c'est le pouvoir d'attirer un électron par un élément. Un élément qui perd facilement un ou plusieurs électrons est dit électropositif.

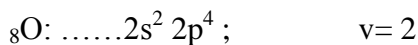
- Sur une même période : si Z augmente alors  $E_N$  augmente
- Sur un même groupe : si Z augmente alors  $E_N$  diminue

<sup>1</sup> H 2,2							
<sup>3</sup> Li 1,0	<sup>4</sup> Be 1,5	<sup>5</sup> B 2,0	<sup>6</sup> C 2,5	<sup>7</sup> N 3,0	<sup>8</sup> O 3,5	<sup>9</sup> F 4,0	
<sup>11</sup> Na 0,9				<sup>15</sup> P 2,2	<sup>16</sup> S 2,6	<sup>17</sup> Cl 3,1	
<sup>19</sup> K 0,8						<sup>35</sup> Br 2,9	
<sup>37</sup> Rb 0,8						<sup>53</sup> I 2,6	
<sup>55</sup> Cs 0,8						<sup>85</sup> At 2,2	
<sup>87</sup> Fr 0,7							

### 6.2.3 Valence

C'est la capacité de chaque atome à former une liaison. Sa valeur est égale au nombre d'électrons non appariés (célibataires).

Exemples :



### Bibliographie:

1. C. Bandzuck, L. Bélisle et P. Valiquette. Odyssée, Montréal, Éditions du Renouveau pédagogique inc., **1991**, 527 p.
2. R. Bouchard & D. Roger. Découvertes - Manuel d'apprentissage, Montréal, Lidec inc., **1992**, pp. 617-655.
3. Grenier, Eva. En quête des propriétés et de la structure, Montréal, Les Éditions HRW ltée, **1991**, 150 p.
4. R. Massain. Chimie et chimistes, Paris, Éditions Magnard, **1961**, pp.392-344. «Sir J.J.Thomson. **1997**.
5. Jean Perrin, Les Atomes, **1913**, Éditions Félix Alcan, Paris, [détail des éditions]
6. R.Ouahes, B.Devallez, « *Chimie générale* » l'office des publications universitaires-édition :1.03.3043. **2003**.
7. H Bouleghlem, S. Zidane. Initiation à la Chimie Générale (Tome 1)- Office des Publications Universitaires, travail en cours (*pour l'année 2008 jusqu'à l'année 2020*).
8. Steven S. Zumdhal ; Chimie Générale ; De Boeck 2<sup>e</sup> Ed. **1999**