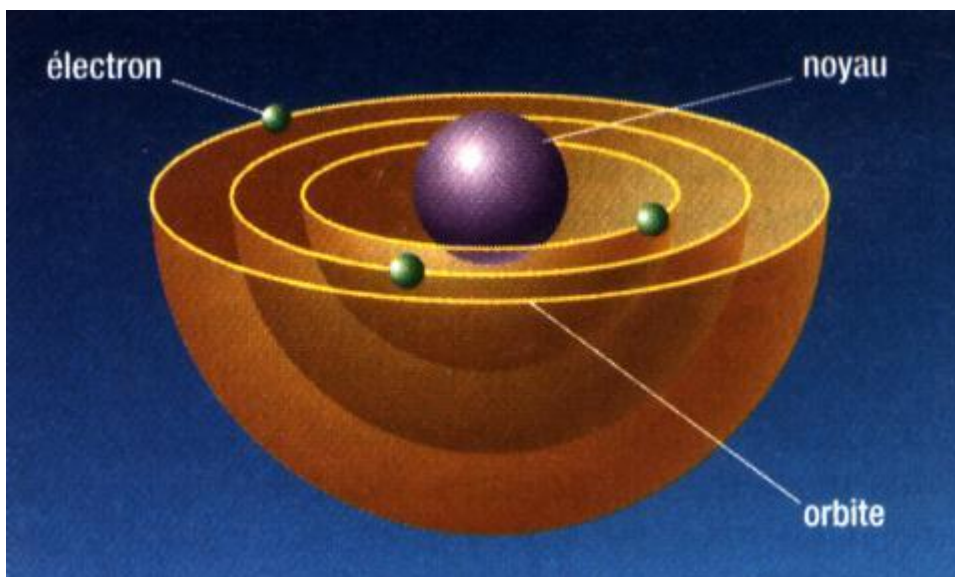


### 3 ATOME DE BOHR

#### 3.1- Modèle de Rutherford

Ce modèle est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons.



La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces d'attractions  $F_E$  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.

## 3-2 Modèle de BOHR

### 3-2.1. Description (cas de l'atome d'hydrogène)

Dans l'atome de Bohr, le noyau est immobile alors que l'électron de masse  $m$  se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon  $r$ .

Pour lever les contradictions précédentes, Bohr propose trois postulats :

1. L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie ; on les appelle "orbites stationnaires".

2. Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe de l'énergie :

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

3. 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

$n$  : entier naturel

### 3-2.2. Aspect quantitatif de l'atome de BOHR

Dans un atome de noyau immobile de charge  $+Ze$  et entouré de  $Z$  électrons (de charge négative)

Le système est stable par les deux forces  $F_E$  et  $F_C$

$F_C$  est due à la rotation des électrons autour du noyau

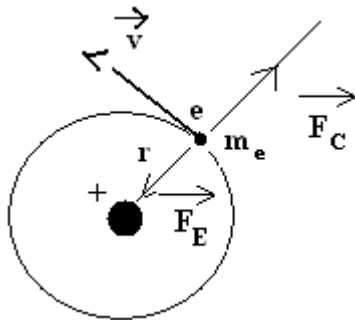
Pour un atome d'hydrogène  ${}^1_1\text{H}$ , on a :

- Force d'attraction coulombienne :  $F_E = k e^2 / r^2$
- Force centrifuge :  $F_C = m_e v^2 / r$

Le système est en équilibre si :  $F_a = F_c$

C. à d.:

$$k e^2 / r^2 = m_e v^2 / r \quad (1)$$



### 3.2-3. Energie totale du système :

$$E_T = E_C + E_P \quad E: \text{énergie totale}$$

$E_C$  : énergie cinétique

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

$$E_C = 1/2(mv^2)$$

$E_P$  (liée à la position de l'électron), l'électron passant d'une orbite de rayon  $r$  à une autre de rayon  $r'$  effectue un travail :

$$dw = Fdr = d E_P$$

Ici  $F = F_E = k e^2/r^2$  alors :  $E_P = (k e^2/r^2)dr \Rightarrow E_P = - k e^2 \int \frac{dr}{r^2}$

Le signe  $-$  pour exprimer que  $E_P$  diminue de  $r$  à  $+\infty$ , évidemment à l' $\infty$  on a  $E_P = 0$  ; ainsi :

$$E_P = - k e^2 \int_r^\infty \frac{dr}{r^2} = - k e^2 \left[ -\frac{1}{r} \right]_r^\infty = \frac{-ke^2}{r}$$

$$E_P = \frac{-ke^2}{r} \text{ Alors : } E_T = E_C + E_P = \frac{1}{2}mv^2 - k \frac{e^2}{r}$$

et d'après (1) :  $\frac{1}{2}mv^2 = k \frac{e^2}{r} \Rightarrow \frac{1}{2}(mv^2) = 1/2 (k e^2/ r)$ , on a :

$$E_T = - k e^2 / r + 1/2 (k e^2/ r) \quad E_T = -\frac{ke^2}{r} + \frac{1}{2}(k \frac{e^2}{r})$$

$E_T = -\frac{ke^2}{2r}$	(3) : énergie de l'électron à l'état stationnaire
--------------------------	---

### 3-2-4 Rayon de l'orbite :

Les seuls états possibles sont tels que le moment cinétique de l'électron soit un multiple de  $h/2\pi$ , c'est-à-dire :  $mvr = n.h/2\pi$  (4),  $n$  entier naturel.

$$\Rightarrow v^2 = n^2 h^2 / 4 \pi^2 m^2 r^2 \quad (5)$$

$$\text{de (1) } v^2 = ke^2/m r \Rightarrow r = n^2 h^2 / 4 \pi^2 m e^2 k \quad (6)$$

$$k = 9 \times 10^9 \text{ unités SI.} \quad k = 1 \text{ unités cgs}$$

$$\text{Si } n = 1 \text{ (état fondamental) } \Rightarrow r_1 = h^2 / 4 \pi^2 m e^2 k = 0,53 \text{ \AA} \quad (1\text{\AA} = 10^{10} \text{ m})$$

Si  $n = n \implies r_n = n^2 r_1 = 0,53 \cdot r_1 \text{ (A}^\circ\text{)}$

### 3-2-5- Expression de l'énergie totale :

Le rayon de l'orbite où circule l'électron est quantifié.

Si on remplace (6) dans (2), on obtient :

$$E_n = -\frac{ke^2 4\pi^2 mke^2}{2n^2 h^2} \implies E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 mk^2 e^4}{h^2} \quad (7)$$

L'énergie totale d'un électron est donc discrète ou quantifiée.

- Pour  $n=1$  (état fondamental : l'électron occupe l'orbite de rayon  $r_1$  et d'énergie  $E_1$ )

$$E_1 = -21,78 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$$

- Pour  $n=2$  (Premier état excité)

$$E_2 = E_1/4 = -3,4 \text{ eV}$$

- Pour  $n = n$  (nième état excité)

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} \quad (8)$$

### 3-3 Absorption et émission d'énergie

Un électron ne peut absorber ou libérer de l'énergie c. à d. rayonner qu'en passant d'un niveau (orbite) à un autre.

D'après le second postulat de Bohr, le passage d'un  $e^-$  d'une orbite définie par  $n_i$  à une orbite définie par  $n_f$ , se fait par un échange d'un quantum d'énergie (relation de Planck) :

$$\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu$$

$\nu$  : fréquence de la radiation;

$\lambda$  : longueur d'onde;

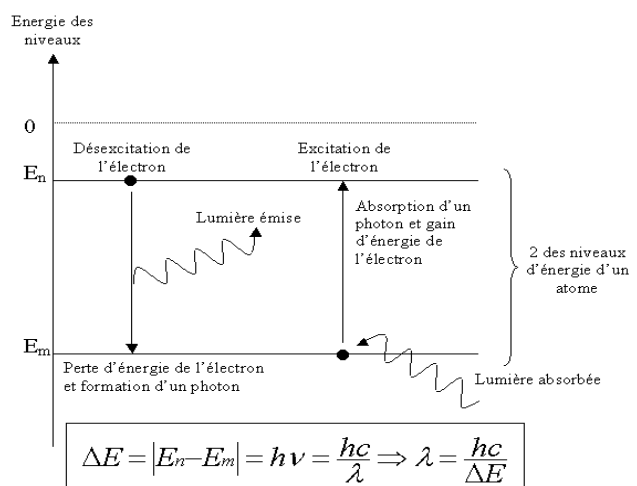
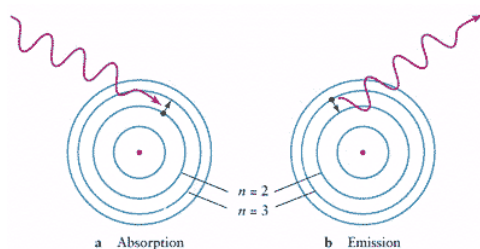
$c$  : vitesse de la lumière :  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $h$ : constante de Planck:  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

$$\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu$$

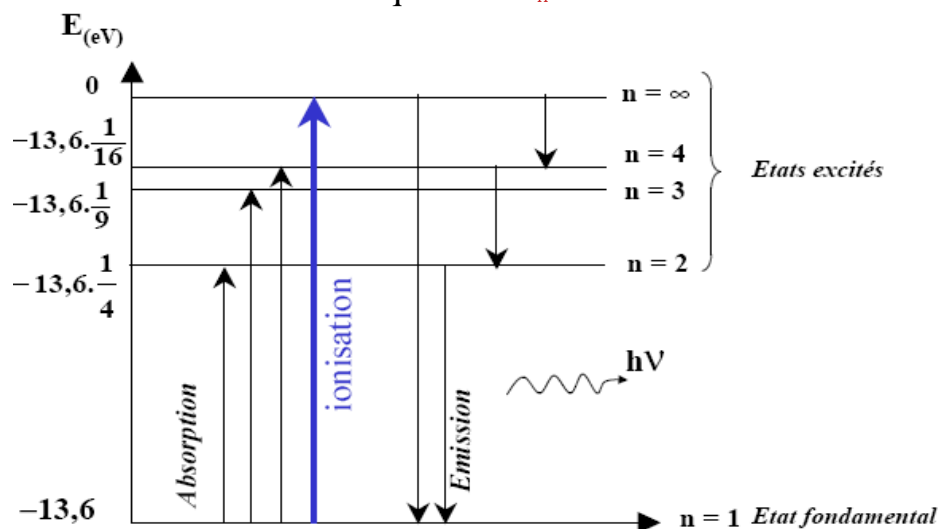
$E_f$  : état final

$E_i$  : état initial

**a) Absorption :** Lorsqu'un électron passe d'un niveau  $n$  (orbite de rayon  $r_n$ ) à un niveau  $n'$  ( $n' > n$ ) supérieur (orbite de rayon  $r_{n'}$ ), il absorbe une radiation de fréquence  $\nu_{n-n'}$ .



**b) Emission :** Lorsqu'un électron passe d'un niveau  $n'$  à un niveau  $n$  ( $n' > n$ ), il émet une radiation de fréquence  $\nu_{n'-n}$ .



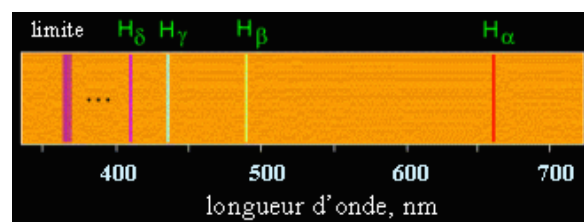
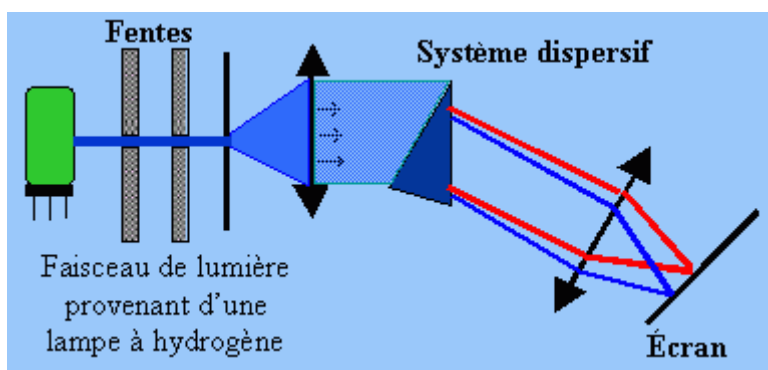
### 3-4 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Pour observer ce spectre, on produit une décharge électrique dans un tube contenant de l'hydrogène sous faible pression ; les atomes excités émettent une lumière rouge. Un prisme permet d'analyser la lumière émise. On obtiendra sur une plaque photographique plusieurs groupes de raies lumineuses sur un fond obscur. L'ensemble des raies brillantes constitue le *spectre d'émission* de l'hydrogène. Chaque groupe de raies est appelé une *série* et porte le nom du savant qui l'a découverte.

**Spectre d'émission de l'atome H :** Depuis 1885, on connaît la « série de Balmer », avec 4 raies dans le visible, les raies  $H\alpha$ ,  $H\beta$ ,  $H\gamma$  et  $H\delta$ . Les nombres d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des raies de la série de Balmer sont donnés par l'expression :

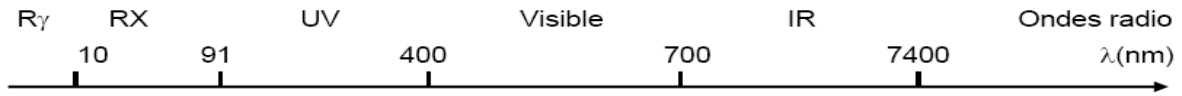
$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ où } R_H \text{ est la constante de Rydberg}$$

$$R_H = 109\,677,581 \text{ cm}^{-1}.$$



*Schéma de principe du montage pour l'obtention d'un spectre d'émission de l'hydrogène*

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



Chaque raie est caractérisée par sa fréquence  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  ou son nombre d'onde  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  qu'il est possible de mesurer.

Les seuls échanges d'énergie possibles entre l'atome et l'extérieur sont donnés par la relation :

$$\Delta E_{n_2 \rightarrow n_1} = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{2 \pi^2 m e^4 k^2}{h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (9)$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont des nombres entiers appelés *nombres quantiques*.

Quand  $n = n_2 > 1$ , l'atome est dans un état excité et l'électron occupe une orbite  $n_2$ .

Ce changement d'orbites induit des lumières émises ou absorbées caractérisées par des fréquences  $\nu$  reliées par la relation de Planck :  $\Delta E = h \nu \implies \nu = \frac{\Delta E}{h}$

Or :  $\lambda = cT$  et  $\bar{\nu} = \frac{1}{T}$

$\implies \lambda = \frac{c}{\nu}$  donc  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$

$\bar{\nu}$  étant le nombre d'onde c'est-à-dire le nombre d'ondes dans l'unité de longueur d'onde  $\lambda$ .

$$\bar{\nu} = \left( 2\pi^2 m e^4 k^2 \frac{2\pi^2 m e^4 k^2}{ch^3} \right) \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (10)$$

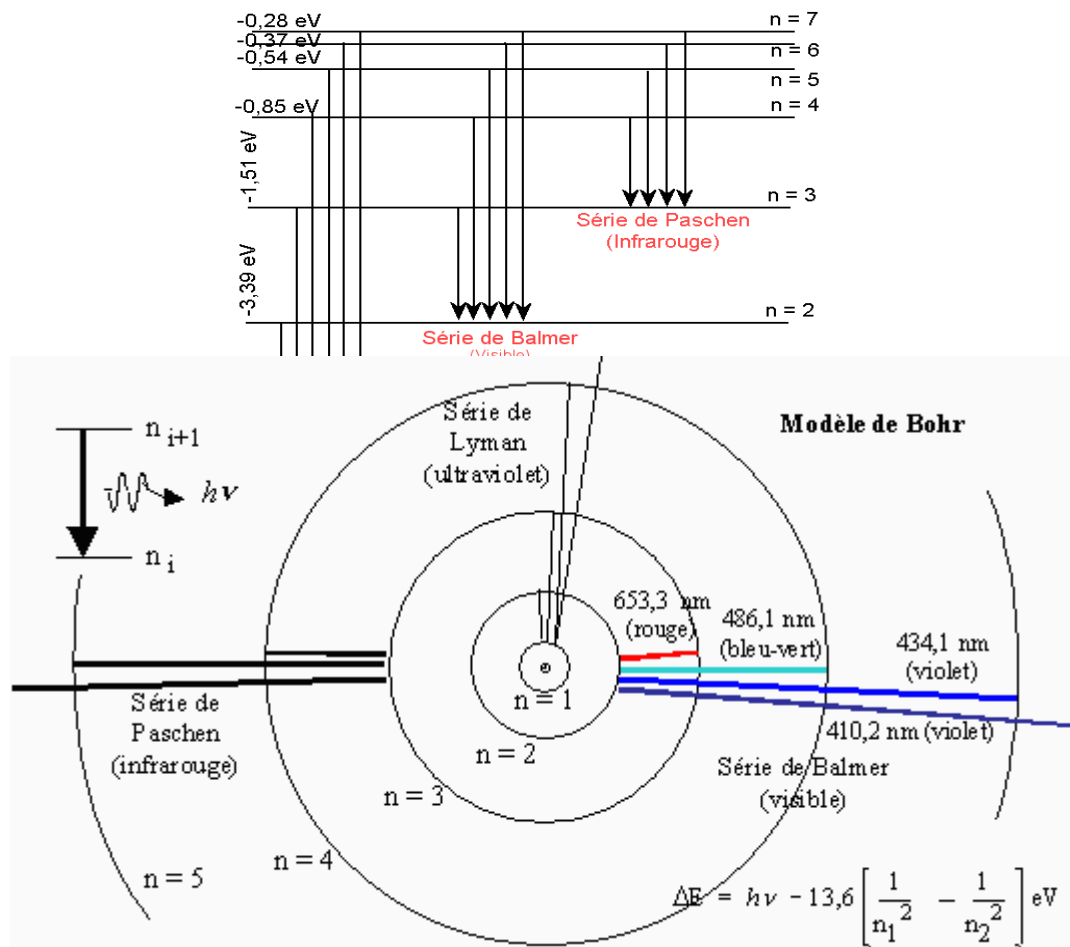
En posant  $R_H$  (cte de Rydberg) =  $109677 \text{ cm}^{-1}$  alors  $\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$  (12)

Cette relation permet de calculer les différentes longueurs d'ondes correspondantes aux transitions électroniques de l'hydrogène entre deux niveaux d'énergie.

En général, on trouve plusieurs séries de spectre selon l'état où se trouve l'électron :

Chaque groupe de raies est appelé *série* et porte le nom du savant qui l'a découverte. On distingue plusieurs séries de raies :

- \* Série de Lyman :  $n_1 = 1$  et  $n_2 > 1$  ( $n_2 = 2, 3, \dots, \infty$ ) située dans l'ultraviolet lointain
- \* Série de Balmer :  $n_1 = 2$  et  $n_2 > 2$  ( $n_2 = 3, 4, \dots, \infty$ ) située dans le visible et l'ultraviolet
- \* Série de Paschen :  $n_1 = 3$  et  $n_2 > 3$  ( $n_2 = 4, 5, \dots, \infty$ ) située dans le proche infra rouge
- \* Série de Brachett :  $n_1 = 4$  et  $n_2 > 4$  ( $n_2 = 5, 6, \dots, \infty$ )
- \* Série de Pfund :  $n_1 = 5$  et  $n_2 > 5$  ( $n_2 = 6, 7, \dots, \infty$ )



*Spectre de l'atome d'hydrogène. Transitions électroniques*

**Remarque :**

Lorsque  $n_1 = n$  et  $n_2 = n+1$  : représente la **première raie**.

Lorsque  $n_1 = n$  et  $n_2 = \infty$  : représente la **raie limite**.

### 3.5 Energie d'ionisation

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

$H \xrightarrow{h\nu_L} H^+ + 1e^-$  ionisation de l'atome d'hydrogène

$\Delta E = h\nu_L = E_\infty - E_1 = 13,6 \text{ eV}$  avec  $\nu_L$  : fréquence limite et  $E_\infty = 0$

### 3-6- Application du modèle de Bohr aux hydrogénoïdes

#### 3-6-1- Définition d'un hydrogénoïde

Un **hydrogénoïde** est un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un ; la charge du noyau est  $+Ze$  et celle de l'électron périphérique  $(-e)$ .  
Exemples :  $He^+$  ;  $Li^{++}$  ;  $Be^{+++}$ .....

Le problème d'un électron se déplaçant autour d'un noyau de charge  $+Ze$  est semblable à celui de l'hydrogène.

La force d'attraction dans ce cas est :  $-Z K e^2/r^2$  et la condition de stabilité de l'orbite est :

$$m_e v^2/r = Z K e^2/r^2$$

et la condition de stabilité de l'orbite est :  $m_e v^2/r = ZK e^2/r$

Un raisonnement analogue à celui suivi pour l'atome d'hydrogène conduit à une valeur de  $r$  telle que :

$$r = n^2 h^2 / 4\pi^2 K m_e e^2 Z \quad \implies \quad r_n = n^2 \times \frac{1}{Z} \times 0,53 \text{ (Å)}$$

$$E = -Z^2 (2\pi^2 K^2 m_e e^4) / n^2 h^2 \quad \implies \quad E_n = Z^2 E_n(\text{hydrogène})$$

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} Z^2 \text{ (eV)}$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \times Z^2 \times \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

#### Conclusion

Il faut signaler l'importance de la théorie de Bohr assimilant un électron tournant autour du noyau comme la lune autour de la terre : outre son succès remarquable dans l'interprétation du spectre de l'atome d'hydrogène, elle a confirmé les idées révolutionnaires de Planck sur la quantification de l'énergie.

Mais cette théorie simple s'est révélée une théorie approchée. On n'arrivait pas à expliquer l'effet Zeeman par exemple (un atome a un spectre d'émission plus complexe dans un champ magnétique).

La théorie de Bohr ne pouvait pas non plus expliquer les détails du spectre des atomes possédant plusieurs électrons.

La théorie de Bohr laissa place vers 1924 à la théorie moderne de la structure atomique.



## MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME D'HYDROGENE.

### 3.7-. Nombres quantiques.

L'état d'un électron dans un atome, c'est-à-dire : son énergie, ses mouvements autour du noyau, la forme de l'orbitale, est défini par 4 paramètres appelés **nombres quantiques**.

Le nombre **n**, **nombre quantique principal** :  $n = 1, 2, \dots \infty$

- quantifie l'énergie de l'électron,
- définit une couche électronique ou un niveau d'énergie.

$n = 1 \Rightarrow$  couche K ;  $n = 2 \Rightarrow$  couche L ;  $n = 3 \Rightarrow$  couche M ; etc...

**Le nombre l, nombre quantique secondaire**, avec :  $0 < l < n - 1$  et  $l = n - 1$

*l* caractérise la "forme" de l'orbitale; il définit une sous-couche électronique, ou un sous-niveau d'énergie.

$l = 0 \Rightarrow$  sous-couche *s*     $l = 1 \Rightarrow$  sous-couche *p*

$l = 2 \Rightarrow$  sous-couche *d*     $l = 3 \Rightarrow$  sous-couche *f*

**Le nombre  $m_l$ , nombre quantique magnétique**: avec :  $-l < m_l < l$  :

$m_l$  définit l'orientation de l'orbitale :

$l = 0 \Rightarrow m_l = 0 \Rightarrow 1$  seule orientation  $\Rightarrow 1$  orbitale *s*  $\Rightarrow 1$  case quantique

$l = 1 \Rightarrow m_l = -1; 0; 1 \Rightarrow 3$  orientations  $\Rightarrow 3$  orbitales *p* de même énergie

$\Rightarrow 3$  cases quantiques

**Le nombre quantique de spin *s***, avec  $s = +1/2$  dû à la rotation de l'électron sur lui-même.

Deux orientations sont possibles :  $m_s = +1/2$  ( $\uparrow$ ) et  $m_s = -1/2$  ( $\downarrow$ )

### Fonction d'onde $\psi$ .

$\psi$  est une fonction purement mathématique:

- elle n'a pas de signification physique,
- elle est fonction des coordonnées de l'électron,
- elle est définie par les 3 nombres quantiques : **n, l et  $m_l$**  :  $\psi_{n,l,m}$

Exemple : l'orbitale 2s est représentée par la fonction d'onde :  $\psi_{2,0,0}$

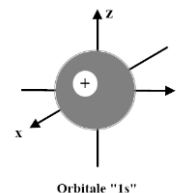
### Description de l'orbitale « s ».

La condition  $l = 0$  implique  $m_l = 0$  .

Ces fonctions d'onde s'écrivent :  $\Psi_{n,0,0}$  ou  $\Psi_{ns}$

Pour les orbitales *s*, la densité de probabilité de présence  $\Psi^2$  de l'électron à la surface d'une sphère de rayon *r* est la même dans toutes les directions de l'espace, mais elle varie avec *r*. L'orbitale est dite de symétrie sphérique.

Orbitale "1s"



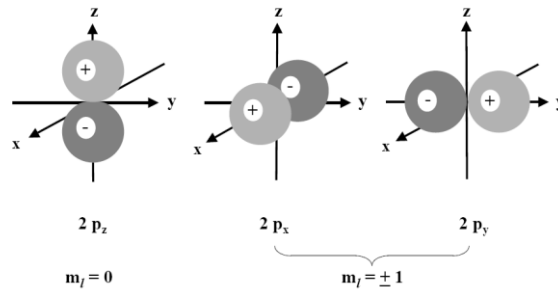
Remarque : le signe + indiqué à l'intérieur de la sphère est le signe de la fonction d'onde  $\Psi_{1s}$

### Description des orbitales « p »

Les orbitales *p* ( $l = 1$ ) peuvent être représentées par deux lobes à peu près sphériques, accolés, ayant pour axes de symétrie les axes *x*, *y* et *z* du trièdre de référence.

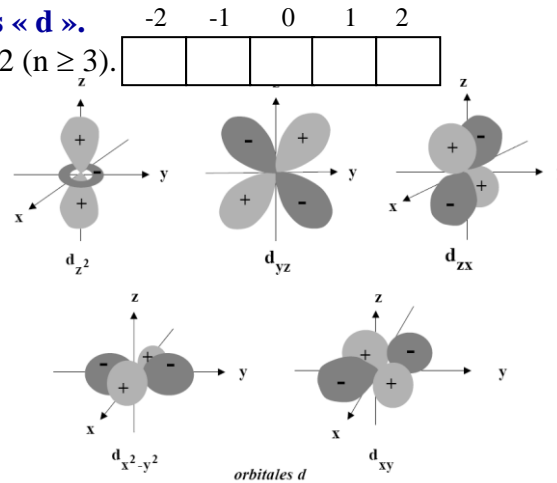
On les appelle donc "n *p<sub>x</sub>*", "n *p<sub>y</sub>*" et "n *p<sub>z</sub>*" selon la valeur de  $m_l$  ( $n \geq 2$ ).

-1	0	1



**Description des orbitales « d ».**

$l = 2 \Rightarrow m_l = -2, -1, 0, 1, 2$  ( $n \geq 3$ ).



**Diagrammes d'énergie.**

**Hydrogène et hydrogénoïdes**

**(hydrogénoïde : UN seul électron;  $Z \neq 1$ )**

Exemple :  $2He^+$

$\Rightarrow E$  ne dépend que de  $n$ :

$$E_n (eV) = -13.6 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

Il y a dégénérescence d'énergie pour les sous-couches  $s, p, d, f$  d'une même couche électronique.

**CHAPITRE 4 : Répartition des électrons ou configuration électronique.**

**a) Principe d'exclusion de Pauli.**

"Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques".

Deux électrons dans une même orbitale atomique doivent différer par leur nombre quantique de spin, qui ne peut prendre que deux valeurs,  $m_s = +1/2$  ( $\uparrow$ ) ou  $-1/2$  ( $\downarrow$ ).

- Une orbitale atomique ne peut "contenir" **au maximum que 2 électrons** qui dans ce cas auront des spins opposés : ils sont **antiparallèles ou appariés**  $\uparrow\downarrow$ .



Si l'orbitale ne contient qu'un électron, celui-ci est dit **non apparié ou célibataire**.

- Une orbitale vide constitue une **lacune électronique**.



**b) Principe de stabilité.**

- A l'état fondamental, un atome se trouve dans son **état énergétique le plus stable** correspondant à l'énergie la plus basse.

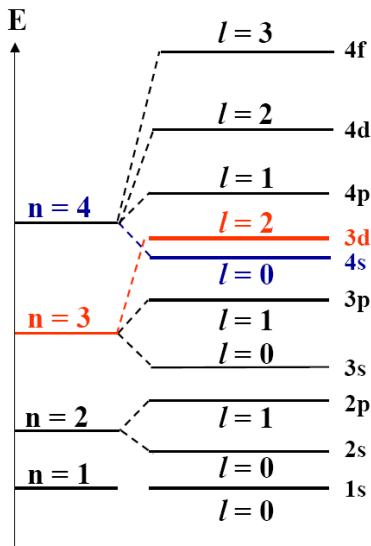
**c) Règle de Klechkowski: Règle des n + l croissants**

- Les électrons commencent par saturer les niveaux de plus basse énergie, dans l'ordre : "1s", "2s", "2p", "3s", "3p"... c'est la règle dite du "**(n + l) minimal**"

$(n + l) \Rightarrow E$

Pour des niveaux ayant le même (n + l) :  $n \Rightarrow E$

**$\Rightarrow$  la première sous-couche à remplir est celle qui a la somme (n + l) la plus petite.**



n \ l	1	2	3	4	5	6	7
0	1s	→ 2s	→ 3s	→ 4s	→ 5s	→ 6s	→ 7s
1		↓ 2p	↘ 3p	↘ 4p	↘ 5p	↘ 6p	↘ 7p
2			↓ 3d	↘ 4d	↘ 5d	↘ 6d	↘ 7d
3				↓ 4f	↘ 5f	↘ 6f	↘ 7f

: cas des sous-couches 4s et 3d :

**4s : n = 4 ; l = 0  $\Rightarrow$  n + l = 4**

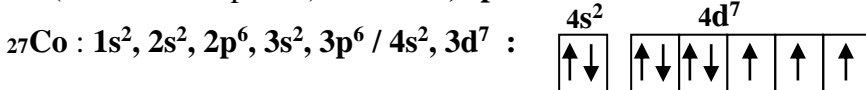
**3d : n = 3 ; l = 2  $\Rightarrow$  n + l = 5**

$(n + l)_{4s} < (n + l)_{3d} \Rightarrow E_{4s} < E_{3d}$

Les électrons occupent d'abord le niveau "4s" avant le niveau "3d", de même entre les niveaux "5s" et "4d".

**Exemples :** Structure électronique ou configuration électronique à l'état fondamental :

**8O** (8 électrons à placer) : **1s<sup>2</sup> / 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>4</sup>**  $\Rightarrow$  électrons de coeur / électrons de valence



IL est préférable d'écrire: **1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>6</sup>, 3s<sup>2</sup>, 3p<sup>6</sup> / 3d<sup>7</sup>, 4s<sup>2</sup>**

↑↓

↑↓

↑

↑

↑

↑

↑

↑↓

Exceptions à la règle de Klechkowski.

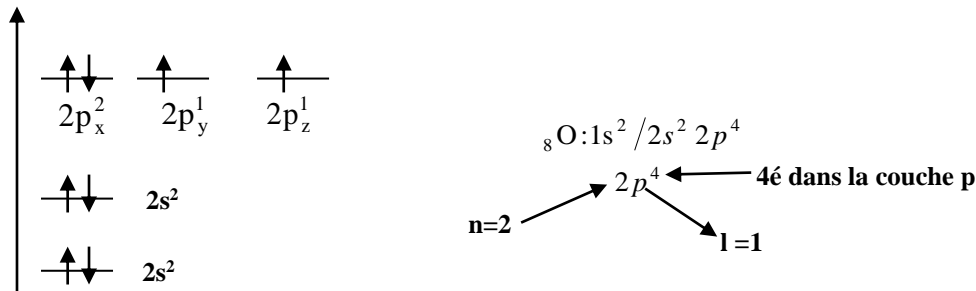
**Exemples :**

- le chrome : **24Cr** : **1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>6</sup>, 3s<sup>2</sup>, 3p<sup>6</sup> / 3d<sup>5</sup>, 4s<sup>1</sup>** et non pas : **3d<sup>4</sup>, 4s<sup>2</sup>**

- le cuivre : **29Cu** : **1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>6</sup>, 3s<sup>2</sup>, 3p<sup>6</sup> / 3d<sup>10</sup>, 4s<sup>1</sup>** et non pas : **3d<sup>9</sup>, 4s<sup>2</sup>**

### 3) Règle de Hund : (règle du spin maximal).

Lorsque des orbitales atomiques ont même énergie (dégénérées), les électrons se répartissent avec un nombre maximum de spins parallèles.



Utilisation des **cases quantiques** symbolisant chacune une orbitale atomique.

### La classification périodique des éléments.

#### 4.1 La classification de Mendeleïev (1869).

- Basée initialement par Mendeleïev sur le classement des éléments par masse atomique croissante, la classification moderne est basée sur le classement des éléments par numéro atomique  $Z$  croissant, donc s'appuie sur la structure électronique des atomes.
- Elle est constituée de 7 lignes appelées "**périodes**" et de 18 colonnes appelées "**familles**".
- Le numéro atomique croît de gauche à droite dans une période et de haut en bas dans une colonne.
- Les éléments d'une **même période** ont la **même valeur du nombre quantique principal maximal  $n$** .
- Les éléments appartenant à une même colonne (groupe) **ont généralement la même structure électronique externe (nombre d'électrons de la couche externe)**, donc souvent des propriétés chimiques ou physiques voisines (attention : ne pas généraliser !).

La classification périodique est divisée en **4 blocs** en fonction de la **structure électronique externe des éléments** :

**Bloc s** :  $ns^1$  ou  $ns^2$  ; colonnes 1 et 2.

**Bloc p** :  $ns^2, np^x$  (avec :  $1 \leq x \leq 6$ ) ; colonnes 13 à 18.

Remarque :  ${}^2\text{He}$  (configuration :  $1s^2$ ) est classé dans la colonne 18, en raison de la similitude de ses propriétés avec celles des éléments de cette colonne (gaz inertes).

**Bloc d** :  $(n-1)d^x, ns^y$  (avec :  $1 \leq x \leq 10$  et  $0 \leq y \leq 2$ ) ; colonnes 3 à 12 : "**métaux de transition**".

les métaux de transition sont des éléments qui ont une sous-couche  $d$  incomplète ou qui peuvent donner un cation ayant une sous-couche  $d$  incomplète, exemple :  ${}_{26}\text{Fe}$ ,  ${}_{25}\text{Mn}$ ,  ${}_{27}\text{Co}$

**Bloc f** :  $(n-2)f^x, (n-1)d^y, ns^2$  (avec  $n = 6$  ou  $7$ ,  $0 \leq x \leq 14$  ;  $y = 0$  ou  $1$  ou exceptionnellement  $2$  pour  ${}_{90}\text{Th}$ ).

Les éléments pour lesquels  $n = 6$  sont appelés "**Lanthanides**"; ceux pour lesquels  $n = 7$  sont appelés "**Actinides**" (ces derniers sont tous radioactifs).

### Propriétés physiques des éléments.

Trois catégories :

### Les métaux

- Ils sont situés à gauche et au centre de la classification périodique : blocs *s*, *d*, *f* et une moitié du bloc *p* (en violet ou grisé clair, sur la figure du tableau périodique : ex. Al, Sn, Pb ...).
- Ils sont tous solides à température ambiante (25°C), excepté le mercure (**80Hg**) qui est liquide.
- Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

### Les non-métaux

- Ils sont situés à droite dans la classification périodique : seconde moitié du bloc *p* (en bleu-vert ou grisé foncé, sur la figure du tableau périodique : ex. F, O, P ...).
- Ils sont solides ou gazeux à 25°C, exceptionnellement liquide (le dibrome, **Br<sub>2</sub>**).
- Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et ce sont des isolants électriques. (Sauf le carbone qui est isolant (diamant) ou conducteur (graphite)).

### Les semi-métaux

A la frontière des deux catégories précédentes, ils se comportent comme des semi-conducteurs (composés dont la conductivité augmente avec la température, par exemple le Silicium (**14Si**) et le Germanium (**32Ge**) utilisés en électronique).

**Remarque** : L'hydrogène est un cas à part : c'est un gaz moléculaire (**H<sub>2</sub>**) à 25°C. Il peut donner un ion positif (**H<sup>+</sup>**), mais aussi l'ion hydruure (**H<sup>-</sup>**).

## 6.2. Les familles (colonnes)

### Colonne 1 : les alcalins

La structure électronique externe est : **ns<sup>1</sup>**

⇒ ils donnent des **cations monovalents** : Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ...

⇒ ils donnent des **oxydes basiques** : Na<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O → 2 NaOH

### Colonne 2 : les alcalino-terreux

La structure électronique externe est : **ns<sup>2</sup>**

⇒ ils donnent des **cations bivalents** : Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ...

⇒ ils donnent des **oxydes basiques** : CaO + H<sub>2</sub>O → Ca(OH)<sub>2</sub>

### Colonnes 3 à 12 : les métaux de transition

Leur structure électronique externe est : **(n-1)d<sup>x</sup>, ns<sup>2</sup> (ns<sup>1</sup> ou ns<sup>0</sup>)** avec 1 ≤ x ≤ 10.

⇒ ils donnent des **cations à valences multiples**: Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>...

### Colonne 14 : la famille du carbone

La structure électronique externe est : **ns<sup>2</sup>, np<sup>2</sup>**

Ils forment principalement des **liaisons de covalence**.

### Colonne 16 : la famille de l'oxygène ou chalcogènes

Leur structure électronique externe est : **ns<sup>2</sup>, np<sup>4</sup>**

⇒ ils donnent des **anions bivalents** : O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> ...

⇒ ils donnent des **oxydes acides** (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> ...) : SO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Colonne 17 : les halogènes

Leur structure électronique externe est : **ns<sup>2</sup>, np<sup>5</sup>**

⇒ ils donnent des **anions monovalents** : F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ...

### Colonne 18 : les gaz rares

La structure électronique externe est : **ns<sup>2</sup>, np<sup>6</sup>**, sauf pour He (**1s<sup>2</sup>**)

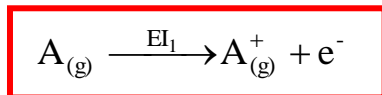
**La configuration de gaz rare correspond à la saturation de la couche électronique externe :**

⇒ ils présentent une **grande inertie chimique**, mais leur réactivité augmente avec Z, ainsi le Xénon ( ${}_{54}\text{Xe}$ ) donne des composés stables lorsqu'il se combine avec des atomes très électronégatifs comme F et O ( $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{XeO}_3$ ).

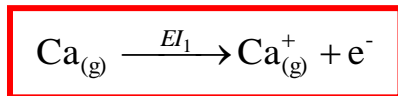
## Caractéristiques atomiques et périodicité.

### 4.3.1 Energie d'ionisation.

- L'énergie de première ionisation,  $E_{I_1}$ , est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome isolé,  $\text{A}_{(g)}$  (état gazeux), pour lui arracher un électron selon la réaction :



$$E_{I_1} > 0$$

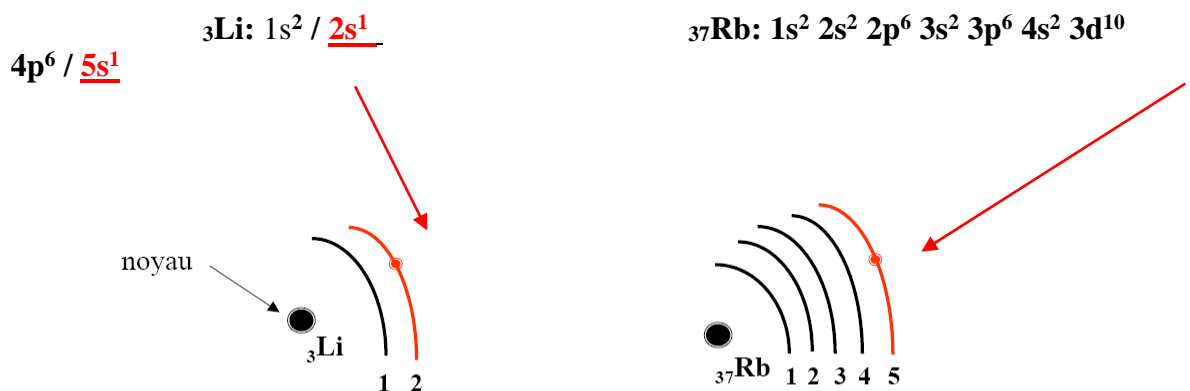


Variation de l'énergie d'ionisation EI dans le tableau périodique.

**a) Dans une colonne, lorsque Z augmente, (en allant de haut en bas) :**

- le nombre de couches augmente,
- la distance noyau - électron périphérique **augmente (le rayon atomique augmente)** ⇒ « **effet distance** »,
- la force d'attraction noyau -  $e^-$  périphérique **diminue** ( $e^-$  de plus en plus libre), **l'énergie d'ionisation diminue**.

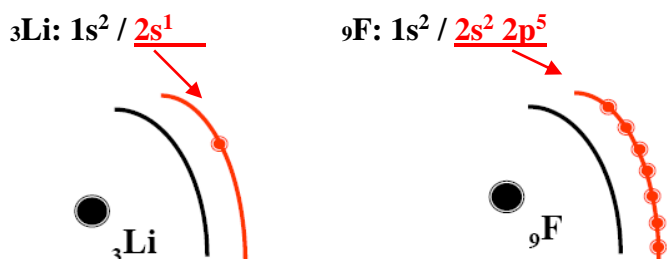
Variation de l'énergie d'ionisation EI dans le tableau périodique.



**Effet distance :**  $E_{I_1}(\text{Rb}) < E_{I_1}(\text{Li})$   
 $E_{I_1}(\text{Rb}) = 402 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $E_{I_1}(\text{Li}) = 520 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

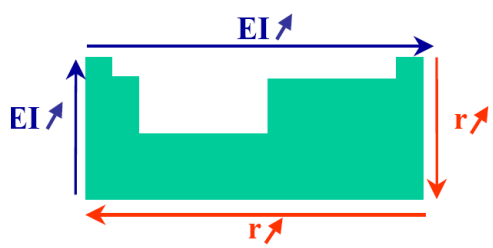
**Dans une période, lorsque Z augmente (en allant de gauche à droite) :**

- le nombre de couches est le même; mais Z augmente (le nombre de charges + dans le noyau augmente) ⇒ « **effet de charge** »,



**Effet de charge :**  $E_{I_1}(\text{F}) > E_{I_1}(\text{Li})$   
 $E_{I_1}(\text{F}) = 1681 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $E_{I_1}(\text{Li}) = 520 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- la force d'attraction noyau -  $e^-$  périphérique **augmente**, - la distance noyau - électron périphérique **diminue (le rayon atomique diminue)**



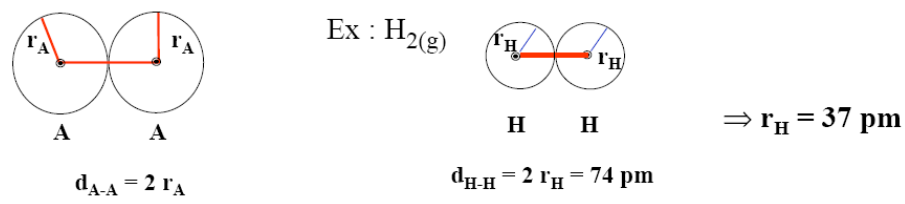
**4.3.2. Affinité électronique, AE. Energie de fixation électronique  $E_{\text{fix}}$ .**

L'**affinité électronique** : AE, est l'opposé « en signe » de l'énergie de fixation  $E_{\text{fix}}$  d'un électron sur un atome isolé  $A_{(g)}$  :  $AE = - E_{\text{fix}}$ .

Contrairement à l'énergie d'ionisation, l'**affinité électronique peut être positive ou négative**.  
**Si  $AE > 0$  :  $A^-(g)$  a alors une énergie plus faible que  $A(g)$  : l'ion  $A^-(g)$  est plus stable que  $A(g)$**

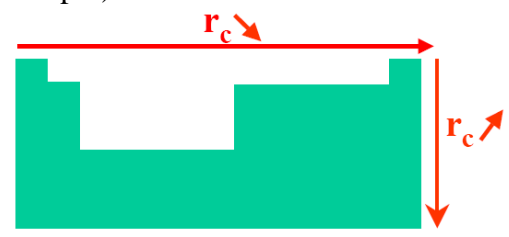
**4.3.3 Rayon atomique (rayon de covalence)  $r_c$ .**

Définition basée sur l'expérience. Le rayon atomique d'un atome est égal à la moitié de la distance qui sépare les 2 noyaux d'une molécule diatomique homonucléaire liés par **une liaison de covalence simple**.



**Remarque:** Pour déterminer le rayon atomique de O on prendra la moitié de la distance O-O dans  $\text{H}_2\text{O}_2(g)$  ( $d_{O-O} = 148 \text{ pm}$ ) et non pas dans  $\text{O}_2(g)$  ( $d_{O-O} = 121 \text{ pm}$ )  
 On observe que :

- a)  $R_c$  diminue dans une période (effet de charge)
- b)  $R_c$  augmente dans une colonne (effet distance)



**4.3.4. Electronegativité « EN ».**

C'est une grandeur qui **mesure l'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons au sein d'une liaison de covalence** ⇒ **apparition de charges partielles.**

### Echelles d'électronégativité.

#### - Echelle de Mulliken.

L'électronégativité d'un élément dans l'échelle de Mulliken est égale à la moyenne arithmétique de l'énergie de première ionisation, EI<sub>1</sub>, et de l'affinité électronique, AE.

$$EN = \frac{(EI_1 + AE)}{2}$$

#### - Echelle de Pauling.

Elle est basée sur les **énergies de dissociation des liaisons** de molécules diatomiques simples :

EA-A, EB-B et EA-B : énergies en **kJ.mol<sup>-1</sup>** pour rompre les liaisons A-A, B-B et A-B. La différence d'électronégativité entre les éléments B et A est donnée par :

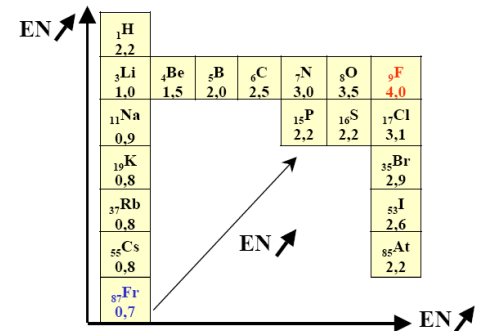
$$|EN_{(B)} - EN_{(A)}| = \Delta^{1/2} \quad \Delta = \text{énergie de résonance } (\Delta \text{ est exprimé en eV})$$

$$\Delta = E_d (\text{liaison réelle}) - E_d (\text{liaison covalente à 100 \%})$$

$$E_d (\text{liaison covalente à 100 \%}) = \sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}$$

Comme : 1eV équivaut à 96,48 kJ.mol<sup>-1</sup> ;  $(96,48)^{-1/2} = 0,102$

$$|EN_{(B)} - EN_{(A)}| = 0,102 \cdot \sqrt{E_{AA} - \sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}} \quad (\text{en eV}^{1/2})$$



Quelques valeurs des électronégativités dans l'échelle de Pauling (valeurs indiquées en eV<sup>1/2</sup>)

**EN augmente :**

**- de gauche à droite dans une période**