

# CENTRE DES CLASSES PRÉPARATOIRES



## STRUCTURE DE LA MATIÈRE

SAID EL FILALI



## **Deuxième partie**

# **STRUCTURE DE LA MATIÈRE**



## II STRUCTURE DE LA MATIÈRE 3

### 1 STRUCTURE DE LA MATIÈRE 7

1.1	Rappel . . . . .	7
1.2	INTERPRÉTATION DU SPECTRE D'ÉMISSION DE L'ATOME D'HYDROGÈNE (MODÈLE I)	
1.2.1	Données expérimentales : . . . . .	9
1.2.2	Interpretation de BOHR . . . . .	10
1.2.2.1	Modèle de BOHR . . . . .	10
1.2.2.2	Interpretation du spectre atomique d'Hydrogène . . . . .	12
1.2.2.3	Diagramme énergétique de l'hydrogène : . . . . .	12
1.2.2.4	Théorie de BOHR appliquée aux hydrogénoïdes . . . . .	13
1.3	L'ATOME A UN ÉLECTRON (HYDROGÉNOÏDE) . . . . .	14
1.3.1	Dualité Onde-corpuscule . . . . .	14
1.3.2	Principe d'incertitude de Heisenberg . . . . .	14
1.3.3	Équation de Schrodinger . . . . .	14
1.3.4	La densité de probabilité . . . . .	14
1.3.5	L'électron en mécanique quantique . . . . .	15
1.3.6	Les nombres quantiques . . . . .	15
1.3.6.1	Le nombre quantique principal $n$ . . . . .	16
1.3.6.2	Le nombre quantique secondaire ou azimutal $\ell$ . . . . .	16
1.3.6.3	Le nombre quantique magnétique $m$ : . . . . .	16
1.3.7	Les orbitales atomiques (O.A) . . . . .	17
1.4	ATOMES POLYÉLECTRONIQUES . . . . .	17
1.4.1	Le spin et la règle d'exclusion de PAULI . . . . .	17
1.4.1.1	Définition . . . . .	17
1.4.1.2	Règle (principe) d'exclusion de PAULI . . . . .	18
1.4.1.3	Les niveaux d'énergie et la règle de KLECHKOVSKY . . . . .	19
1.4.1.4	Règle de HUND . . . . .	20
1.4.1.5	Structure électronique des atomes . . . . .	21
1.5	La classification périodique des éléments . . . . .	22
1.5.1	Introduction . . . . .	22
1.5.2	Presentation actuelle du tableau périodique . . . . .	22
1.6	Périodicité et propriétés générales des éléments de la classification périodique . . . . .	24
1.6.1	Comportement chimique et position dans la C-P . . . . .	24

1.6.2	Potentiel d'ionisation (énergie d'ionisation) . . . . .	25
1.6.2.1	Définition . . . . .	25
1.6.2.2	Evolution de l'énergie d'ionisation dans le T.P : . . . . .	25
1.6.2.3	L'affinité électronique . . . . .	26
1.6.2.4	L'électronégativité . . . . .	26
1.6.2.4.1	Mulliken . . . . .	27
1.6.2.4.2	Pauling . . . . .	27
1.6.2.5	Les grandeurs géométriques . . . . .	28
1.6.2.5.1	Rayon covalent . . . . .	28
1.6.2.5.2	Rayon métallique . . . . .	28
1.6.2.5.3	Rayon ionique . . . . .	28
1.6.2.5.4	Rayon de Van der Waals . . . . .	28
1.6.2.5.5	L'évolution dans le T-P . . . . .	29
1.6.2.6	Nombre d'oxydation . . . . .	29
1.6.2.7	La polarisation . . . . .	29
1.7	THÉORIE DE LEWIS . . . . .	30
1.7.1	Représentation de LEWIS . . . . .	30
1.7.2	Liaison covalente . . . . .	30
1.7.3	Règle de l'octet . . . . .	31
1.8	Théorie de Gillespie . . . . .	33
1.9	Polarité . . . . .	36
1.9.1	Définitions . . . . .	36
1.9.2	Applications . . . . .	36
1.9.3	Forces d'interaction . . . . .	37
1.9.3.1	Interactions de Van Dear Waals . . . . .	37
1.9.3.2	Liaison hydrogène . . . . .	37
1.9.3.3	Conséquences . . . . .	37
1.9.4	Applications . . . . .	37

# CHAPITRE 1

## STRUCTURE DE LA MATIÈRE

### 1.1 Rappel

- ▶ On rappelle que l'atome est constitué d'un noyau et des électrons.
- ▶ On appelle élément chimique l'entité qui se conserve lors des réactions chimiques ; autrement dit une entité caractérisée par son numéro atomique noté  $Z$ .

Exemple :  $H^+$  ;  $H^-$  ;  ${}_1H$  ;  ${}_2H$  ;  ${}_3H$

- ▶ Le numéro atomique  $Z$  représente le nombre de protons et  $N$  le nombre de neutrons.
- ▶ On appelle nombre de masse  $A$  la somme des nucléons ( $A = Z + N$ ).
- ▶ On appelle isotopes d'un élément chimique des atomes ayant le même  $Z$  et différent par  $N$  ( ou  $A$ ).
- ▶ Quelques ordre de grandeur :
- ◆ La masse d'un électron :

$$m_e = 9,10938356 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

- ◆ Le rayon d'un électron :

$$r_e = 2,8179403227 \times 10^{-15} \text{ m}$$

- ◆ La masse d'un proton :

$$m_p = 1,672621898 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

- ◆ Le rayon d'un proton :

$$r_p = 8,751 \times 10^{-16} \text{ m}$$

- ◆ Le rayon de Bohr de l'atome d'Hydrogène :

$$a_o = 0,52917721067 \times 10^{-12} \text{ m}$$

- ▶ La masse d'un atome est concentrée dans le noyau puisque  $\frac{m_p}{m_e} \simeq 1836$  ( c'est à dire la masse des électrons est très négligeable devant celle des nucléons).

► On appelle mole de particules un ensemble de  $\mathcal{N}_A$  particules ;  $\mathcal{N}_A$  constante d'AVOGADRO sa valeur :

$$\mathcal{N}_A = 6,022140857 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

► On appelle masse molaire, la masse d'une mole notée  $M$  exprimée en  $\text{kg mol}^{-1}$  ou  $\text{g mol}^{-1}$ . ► On appelle abondance isotopique le pourcentage massique d'un isotope.

### Application: Autour du carbone

1 ▷ Le carbone, à l'état naturel, est constitué principalement par les isotopes  $^{12}_6\text{C}$  et  $^{13}_6\text{C}$ .

1.1 ▷ Que signifient l'indice 6 et l'exposant 13 relatifs à l'isotope  $^{13}_6\text{C}$  ?

1.2 ▷ Combien de neutrons le noyau de l'isotope  $^{13}_6\text{C}$  contient-il ?

2 ▷ En ne considérant que les deux isotopes  $^{12}_6\text{C}$  et  $^{13}_6\text{C}$ , déduire de la masse molaire atomique du carbone à l'état naturel ( $12,01115 \text{ g mol}^{-1}$ ) sa fraction molaire en isotope  $^{13}_6\text{C}$ .

On donne :

► Masse molaire atomique de l'isotope  $^{12}_6\text{C}$  :  $12,000000 \text{ g mol}^{-1}$ .

► Masse molaire atomique de l'isotope  $^{13}_6\text{C}$  :  $13,000000 \text{ g mol}^{-1}$ .

### Correction

$$M(\text{C}) = xM(^{12}\text{C}) + yM(^{13}\text{C}) \text{ ainsi } x + y = 1 \text{ (une mole)} \xrightarrow{\text{A.N}} x = 0,98 \text{ et } y = 0,02$$

$$\text{N.B : } x = \frac{m(^{12}\text{C})}{M(^{12}\text{C})} \text{ et } y = \frac{m(^{13}\text{C})}{M(^{13}\text{C})}$$

### Autour du cuivre

Le numéro atomique du cuivre est  $Z = 29$ .

L'élément cuivre possède deux isotopes naturels :  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$ .

1 ▷ Quels sont les nombres de protons et de neutrons dans le noyau de  $^{63}\text{Cu}$  ? Même question pour  $^{65}\text{Cu}$  ?

2 ▷ On donne les abondances isotopiques naturelles des atomes de  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$  : 69,2% pour le  $^{63}\text{Cu}$  et 30,8% pour le  $^{65}\text{Cu}$ .

Calculer la masse molaire  $M_{\text{Cu}}$  de l'élément cuivre.

### Correction

$$M(\text{Cu}) = 63,616 \text{ g mol}^{-1}$$

### Autour du soufre

Le soufre naturel est constitué de quatre isotopes stables dont deux présents en majorité :  $x\%$  de l'isotope  $^{32}\text{S}$   $y\%$  de l'isotope  $^{34}\text{S}$ . La masse molaire de l'isotope 34 est de  $33,968 \text{ g mol}^{-1}$  et celle de l'isotope 32 est de  $31,972 \text{ g mol}^{-1}$ .

Calculer les pourcentages isotopiques  $x$  et  $y$  sachant que la masse molaire atomique du soufre est de  $32,066 \text{ g mol}^{-1}$  et en supposant que les autres isotopes sont en quantité négligeable.

### Correction

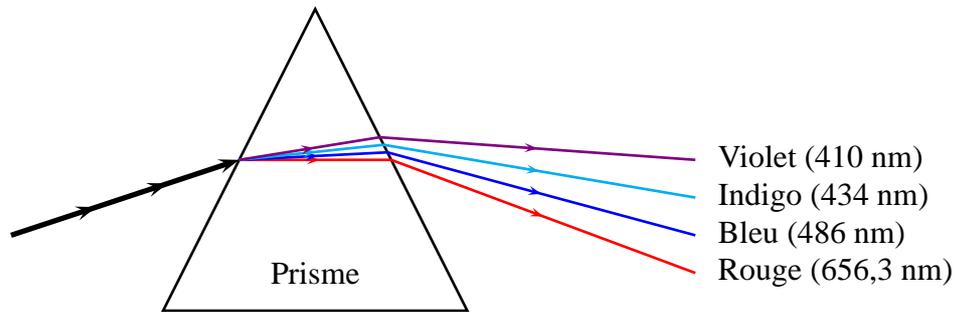
$$x = 0,96 ; y = 0,04$$

## 1.2 INTERPRÉTATION DU SPECTRE D'ÉMISSION DE L'ATOME D'HYDROGÈNE (MODÈLE DE BOHR)

### 1.2.1 Données expérimentales :

À l'état normal la matière n'émet aucun rayonnement ,mais lorsque elle est excitée elle émet une radiation lumineuse qui correspond à un changement d'état de l'électron .

On peut mettre en évidence les caractéristiques de cette lumière émise en la faisant passer à travers un dispositif dispersif (prisme , réseau ,...).



D'où le spectre :



C'est un spectre discontinu constitué de quatre raies dans le visible :c'est la série de BALMER qui a montré expérimentalement en 1885 que

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \mathbb{R}_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

avec  $m \in \mathbb{N} > 2$

- ▶  $\sigma$  :nombre d'onde.
- ▶  $\lambda$  : La longueur d'onde.
- ▶  $\mathbb{R}_H$  la constante de RYDBERG pour l'atome d'hydrogène il a trouvé expérimentalement que :

$$\mathbb{R}_H = 109677,5 \text{ cm}^{-1}$$

En 1908 RITZ a généralisé la formule de BALMER .

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \mathbb{R}_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

avec  $m > n$

- ▶  $n = 1 \implies$  série de LYMAN (UV)
- ▶  $n = 2 \implies$  série de BALMER (Visible)
- ▶  $n = 3 \implies$  série de PASCHEN (IR)
- ▶  $n = 4 \implies$  série de BRACKET (IR)

## 1.2.2 Interpretation de BOHR

### 1.2.2.1 Modèle de BOHR

C'est un modèle planétaire où l'électron décrit un mouvement circulaire.

Dans le repère de FRENET, la relation fondamentale de la dynamique s'écrit :

$$\vec{F} = m\vec{a} \implies \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{N} = m \frac{dV}{dt} \vec{T} + m \frac{V^2}{r} \vec{N}$$

Par conséquent :

- ◆ La projection suivant  $\vec{T}$  donne :

$$\frac{dV}{dt} = 0 \implies V = cte$$

C'est à dire que l'électron décrit un **mouvement circulaire uniforme**

- ◆ La projection suivant  $\vec{N}$  donne :

$$mV^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- ◆ L'énergie cinétique de l'électron :

$$E_c = \frac{1}{2} mV^2 \implies E_c = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

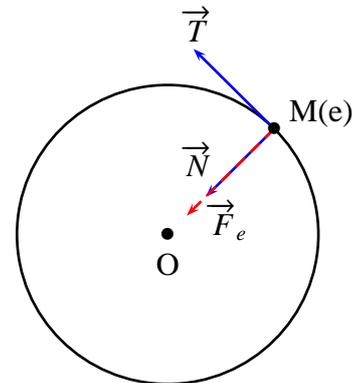
- ◆ L'énergie potentielle de l'électron ( Voir cours de mécanique) :

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- ◆ L'énergie mécanique de l'électron :

$$E_m = E_c + E_p \implies E_m = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

**L'énergie mécanique de l'électron est une fonction continue de  $r$**  et  $r$  varie de façon continue ; donc ce résultat ne permet pas d'expliquer le spectre discontinu de l'atome d'hydrogène.



BOHR a formulé certaines hypothèses :

- L'électron sur la même trajectoire : état stationnaire .
- $E_m \rightarrow E_n > E_m$  : absorption d'énergie
- $E_n \rightarrow E_p < E_n$  : émission d'énergie

D'après la théorie des quanta de PLANCK :

$$E_m - E_n = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

Et comme  $\nu(\lambda)$  ne peut prendre que certaines valeurs discrètes ; alors L'énergie est quantifiée  
BOHR a quantifié la norme du moment cinétique :

$$\sigma = mrV = n\hbar = n\frac{h}{2\pi}$$

Ce qui donne :

$$V = \frac{nh}{2\pi r m} = \frac{nh}{2\pi r \mu}$$

Avec  $\mu$  = masse réduite en tenant compte du mouvement de l'électron autour du proton supposé l'atome isolé dans le référentiel barycentrique ( Voir cours de mécanique).

$$\mu V^2 = \frac{nh}{2\pi \epsilon_0 r} \implies \mu \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \mu^2 r^2} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi \mu e^2} n^2 \implies r_n = a_0 n^2$$

Quantification du rayon  $r$  de la trajectoire

### Remarque

$a_0 = r_n(n = 1)$  est appelé le rayon de BOHR sa valeur vaut  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$

Ainsi :

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \implies E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$

Quantification de l'énergie totale  $E$

$$E_0 = E(n = 1) = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \simeq 13,6 \text{ eV}$$

On retient donc :

$$r_n = a n^2 \quad \parallel \quad E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$

De même on trouve la quantification de la vitesse :

$$V_n = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 h n} \implies V_n = \frac{V_o}{n}$$

Avec

$$V_o = V_n(n = 1) = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 h} \xrightarrow{\text{A.N}} V_o = 2,18 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$$

### 1.2.2.2 Interpretation du spectre atomique d'Hydrogène

On a :  $E_m - E_n = h\nu \implies \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$  C'est à dire :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

On retrouve la formule de RITZ avec :

$$\mathbb{R}_H = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = 109737,2 \text{ cm}^{-1}$$

Valeur très proche de la valeur expérimentale obtenue à partir du spectre de l'atome d'hydrogène ; d'où le grand succès du module de BOHR

### 1.2.2.3 Diagramme énergétique de l'hydrogène :

On a :  $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$  :

- $n = 1$  : c'est l'état fondamental .
- $n \rightarrow \infty \implies E(\infty) = 0$
- Pour ioniser l'électron dans l'atome d'hydrogène il faut communiquer une énergie telle que :

$$EI = E(\infty) - E(1) \implies EI = 13,6 \text{ eV}$$

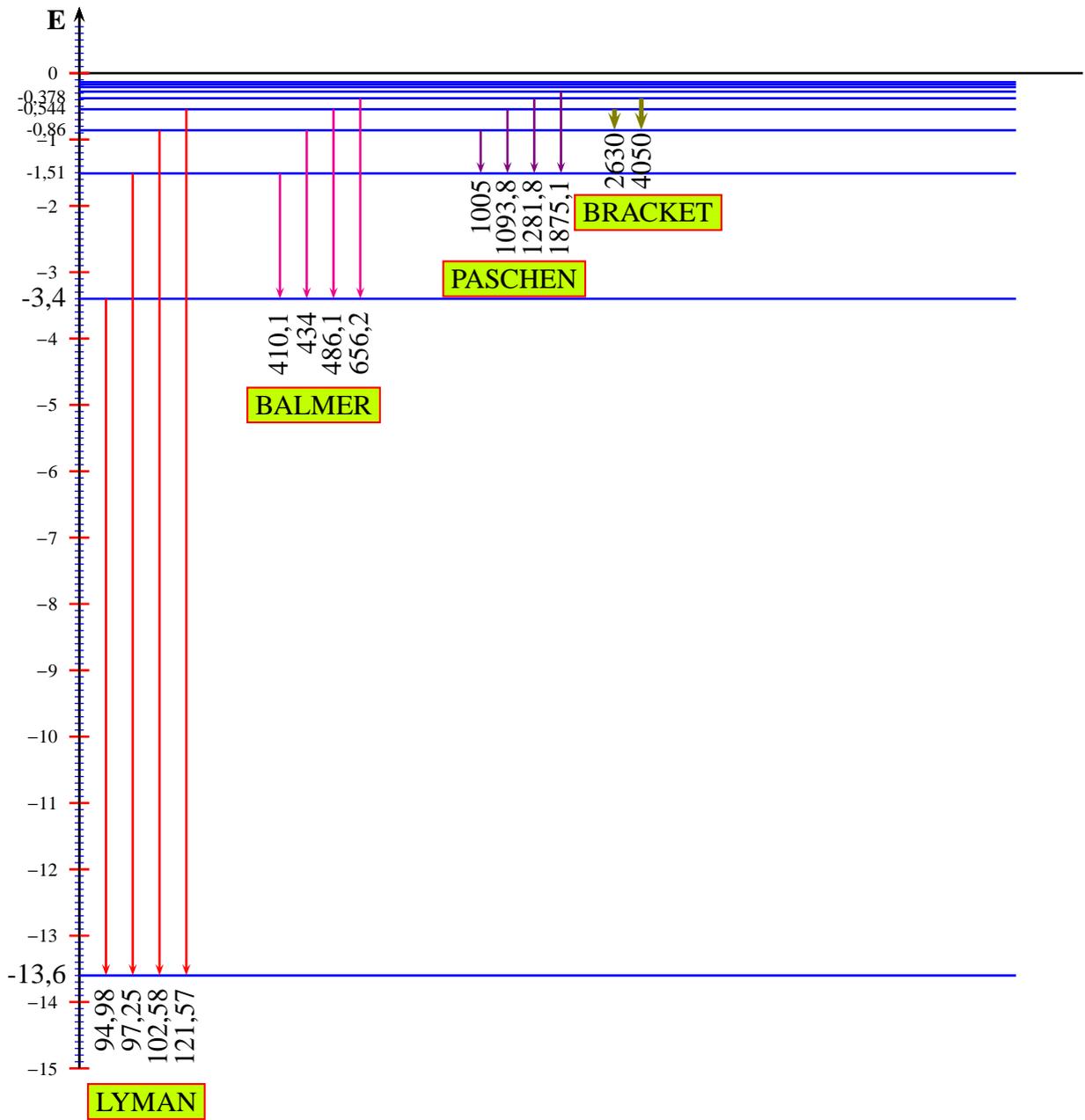
Pour :

- $n = 2 \implies E_2 = -3,4 \text{ eV}$
- $n = 3 \implies E_3 = -1,51 \text{ eV}$
- $n = 4 \implies E_4 = -0,85 \text{ eV}$

Pour les états excités :

$$r_n = 0,53 n^2 \text{ (\AA)}$$

**Diagramme des états de l'atome d'Hydrogène :  $\lambda(nm)$**



**1.2.2.4 Théorie de BOHR appliquée aux hydrogénoïdes**

**DÉFINITION**

On appelle hydrogénoïde un atome qui possède un seul électron.

**Exemple**

H , He<sup>+</sup> ,Li<sup>2+</sup> ,Be<sup>3+</sup> ,...

Dans le calcul on remplace  $e$  par  $Ze$  on trouve :

$$E_n = -E_o \frac{Z^2}{n^2} \quad || \quad r_n = a_o \frac{n^2}{Z}$$

## 1.3 L'ATOME A UN ÉLECTRON (HYDROGÉNOÏDE)

### 1.3.1 Dualité Onde-corpuscule

Relation de Louis de Broglie (1924) :

À toute particule matérielle de masse  $m$  et de vitesse  $v$  est associée une onde de longueur d'onde

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Avec :

- ♦  $h$  la constante de Planck.
- ♦  $p = mv$  La quantité du mouvement

### 1.3.2 Principe d'incertitude de Heisenberg

Il est impossible de connaître simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'une particule (relation d'indétermination d'Heisenberg) :

$$\Delta p \times \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$  : La constante de planck réduite.

### 1.3.3 Équation de Schrodinger

L'onde associée à une particule vérifie l'équation de Schrodinger (1926).

L'équation de Schrodinger indépendante du temps est une équation aux dérivées partielles qui relie la fonction d'onde  $\Psi$  à l'énergie totale  $E$  et à l'énergie potentielle  $V$  de la particule de masse  $m$  :

$$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

### 1.3.4 La densité de probabilité

La probabilité de présence  $dP$  de la particule dans un petit volume  $dV$  autour d'un point  $M$  donné :

$$dP = |\Psi|^2 dV$$

C'est à dire que  $|\Psi|^2$  représente la densité volumique de probabilité de présence.

### 1.3.5 L'électron en mécanique quantique

- Tous les résultats précédents montrent que l'on ne peut plus décrire l'électron sous son aspect corpusculaire (Mécanique classique)
- En mécanique quantique, l'électron se trouvant au point  $M(x, y, z)$  à l'instant  $t$  est décrit par la fonction complexe  $\psi(x, y, z, t)$  appelé fonction d'onde décrivant le comportement de l'électron.
- Pour les états stationnaires (indépendants du temps : l'énergie est constante), la fonction d'onde  $\psi(x, y, z)$  vérifie :

$$\iiint_{\text{espace}} |\psi|^2 d\tau = 1$$

Condition de normalisation

D'où :

En mécanique quantique on ne parle plus de trajectoire, mais en terme de probabilité de présence.

#### Remarque

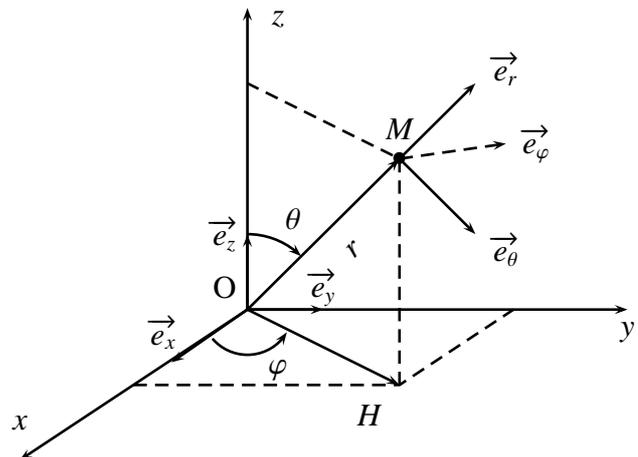
Si un niveau d'énergie  $E$  est décrit par plusieurs fonctions d'ondes, alors ces fonctions d'ondes sont dites fonctions d'ondes dégénérées.

Le nombre de fonctions d'ondes dégénérées est dit degré de dégénérescence du niveau  $E$

### 1.3.6 Les nombres quantiques

À cause de l'expression de l'énergie potentielle  $E_p$  (ne dépend que de  $r$ ) on utilise les coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$

- $x = r \cos \varphi \sin \theta$
- $y = r \sin \varphi \sin \theta$
- $z = r \cos \theta$
- $\theta \in [0, \pi]$
- $\varphi \in [0, 2\pi]$
- $r \in [0, \infty[$



On admet que la fonction d'onde  $\psi(r, \theta, \varphi)$  est le produit de deux parties :

- Partie radiale  $\mathcal{R}(r)$
- Partie angulaire  $\mathcal{Y}(\theta, \varphi)$

D'où :  $\psi(r, \theta, \varphi) = \mathcal{R}(r)\mathcal{Y}(\theta, \varphi)$

Et que les fonctions d'ondes  $\mathcal{R}(r)$  et  $\mathcal{Y}(\theta, \varphi)$  dépendent de trois paramètres appelés **nombres quantiques** :  $n, \ell, m$

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \mathcal{R}(r)\mathcal{Y}(\theta, \varphi)$$

### 1.3.6.1 Le nombre quantique principal $n$

Le nombre quantique principal  $n$  quantifié l'énergie :  $n \in \mathbb{N}^*$

$$E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -13.6 \frac{Z^2}{n^2}$$

- $n = 1$  : niveau (couche)K
- $n = 2$  : niveau (couche)L
- $n = 3$  : niveau (couche)M
- $n = 4$  : niveau (couche)N .

On retrouve la même expression que celle issue du modèle de BOHR, mais la signification de  $n$  n'est pas la même.

- ♦ Pour BOHR :  $n$  quantifie  $E$ ,  $\sigma$ ,  $r$ , et  $V$  ainsi on parle de trajectoire.
- ♦ La théorie de BOHR est une étape importante dans l'évolution de la progression historique de la physique.

### 1.3.6.2 Le nombre quantique secondaire ou azimutal $\ell$

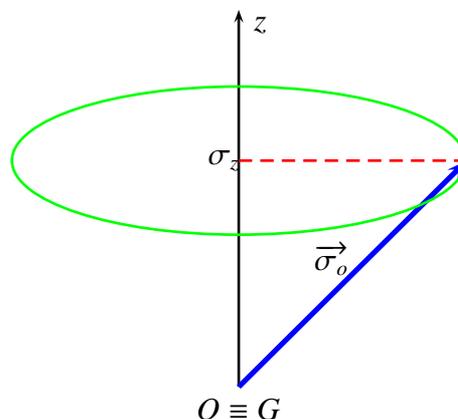
C'est un entier tel que :

$$0 \leq \ell \leq n - 1$$

Il quantifie la norme du moment cinétique  $\sigma_o$  :

$$\|\vec{\sigma}_o\| = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar$$

avec  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$



Suivant la valeur de  $\ell$  on nomme les sous couches (sous niveaux énergétiques) :

- ▶  $\ell = 0 \rightarrow \mathbf{s}$  (sharp)
- ▶  $\ell = 1 \rightarrow \mathbf{p}$  (principal)
- ▶  $\ell = 2 \rightarrow \mathbf{d}$  (diffuse)
- ▶  $\ell = 3 \rightarrow \mathbf{f}$  (fondamental)

#### Remarque

A partir de ce résultat on voit bien la différence avec la théorie de BOHR

- M.Classique :  $\sigma_o = n\hbar \Rightarrow \sigma_o = \hbar, 2\hbar, 3\hbar, \dots$
- M.Quantique :  $\sigma_o = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar \Rightarrow \sigma_o = \sqrt{2}\hbar, \sqrt{6}\hbar, \sqrt{12}\hbar, \dots$

### 1.3.6.3 Le nombre quantique magnétique $m$ :

▶ Le nombre quantique magnétique  $m$  quantifie la projection  $\sigma_z$  du vecteur moment cinétique  $\vec{\sigma}_o$  sur l'axe  $z$  :

$$\sigma_z = m\hbar$$

► Le nombre quantique magnétique  $m \in \mathbb{Z}$  vérifie la relation :

$$-\ell \leq m \leq \ell$$

### Remarque

Le nombre quantique magnétique prend  $(2\ell + 1)$  valeurs.

### Exemple

$$\ell = 1 \Rightarrow \sigma_o = \sqrt{2}\hbar \Rightarrow m = -1; 0; +1$$

### Conclusion:

- $n = 1 \Rightarrow \ell = 0 \Rightarrow m = 0 \rightarrow 1$  état :
- $n = 2 \Rightarrow \ell = 1 \Rightarrow m = 0, +1, -1 \rightarrow 3$  états :
- $n = 3 \Rightarrow \ell = 2 \Rightarrow m = 0, +2, +1, -1, -2 \rightarrow 5$  états :
- $n = 4 \Rightarrow \ell = 3 \Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \rightarrow 9$  états :

$$n \Rightarrow n^2 \text{ états}$$

Pour les atomes hydrogénéoïdes le niveau  $E_n$  est  $n^2$  fois dégénérés

## 1.3.7 Les orbitales atomiques (O.A)

Les fonctions d'ondes  $\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R.Y$  sont dites Les orbitales atomiques

- $n = 1 \Rightarrow \ell = 0 \Rightarrow 1s$
- $n = 2 \Rightarrow \ell \begin{cases} 0 \Rightarrow 2s \\ 1 \Rightarrow m \begin{cases} +1 \Rightarrow 2p_x \\ 0 \Rightarrow 2p_y \\ -1 \Rightarrow 2p_z \end{cases} \end{cases}$
- $n = 3 \Rightarrow \ell \begin{cases} 0 \Rightarrow 3s \\ 1 \Rightarrow 3p_x, 3p_y, 3p_z \\ 2 \Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2 \Rightarrow 3d_{z^2}; 3d_{xy}; 3d_{xz}; 3d_{yz}; 3d_{x^2-y^2} \end{cases}$

## 1.4 ATOMES POLYÉLECTRONIQUES

### 1.4.1 Le spin et la règle d'exclusion de PAULI

#### 1.4.1.1 Définition

Pour un atome polyélectronique, les effets expérimentaux plus une étude théorique approfondie, nous montre que la description de l'électron est incomplète avec les trois nombres quantiques  $n, \ell$  et  $m$  et qu'il est nécessaire d'introduire un quatrième nombre quantique appelé spin.

Comme l'électron a un moment cinétique orbital due à sa rotation autour du noyau, il possède encore un moment cinétique intrinsèque  $\vec{\sigma}_s$  propre à l'électron.

On peut "imaginer" que  $\vec{\sigma}_s$  est du à la rotation propre de l'électron autour de lui même, il obéit

aux mêmes règles de quantification que  $\vec{\sigma}_o$  le moment cinétique orbital.

$$|\vec{\sigma}_s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

Ainsi

$$\sigma_{sz} = m_s \hbar \quad || \quad -s \leq m_s \leq s$$

$s$  = spin de l'électron .

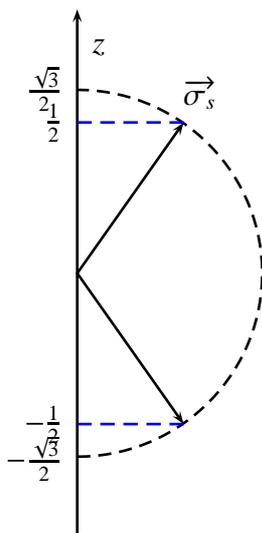
Les mesures spectroscopiques montrent que ce nombre quantique de spin est le même pour tous les électrons :

$$s = \frac{1}{2}$$

Par conséquent :

$$|\vec{\sigma}_s| = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad || \quad \sigma_{sz} = \pm \frac{1}{2}\hbar$$

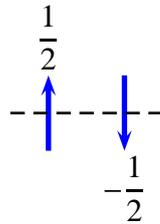
Ces deux valeurs correspondent aux deux orientations possibles de l'axe de rotation de l'électron sur lui même rapport à la direction du champ magnétique qui est produit dans l'atome par le déplacement de l'électron.



### 1.4.1.2 Règle (principe) d'exclusion de PAULI

Dans un atome ,deux électrons quelconques ne peuvent pas avoir les quatres nombres quantiques identiques.  
Autrement dit deux électrons appartenant à un même atome diffèrent par au moins un nombre quantique.

Par conséquent , une O.A définie par  $(n, \ell, m)$  ne peut contenir que deux électrons de spin opposé  $\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2}$  :spin anti-parallèle où électrons appariés qu'on représente par :



Et puisque pour chaque valeur de  $n$  on a  $n^2$  O.A alors on a  $2n^2$  électrons.

### 1.4.1.3 Les niveaux d'énergie et la règle de KLECHKOVSKY

Nommée aussi **principe de stabilité ou de l'énergie minimale**.

- ◆ Les niveaux d'énergie  $E_{(n,\ell)}$  augmentent avec  $(n+\ell)$ .
- ◆  $E_{(n,\ell)}$  qui ont même valeur de  $(n+\ell)$ , augmente avec  $n$

#### EXEMPLES

- 4s et 3d.

$$\left. \begin{array}{l} E(4s) : 4 + 0 = 4 \\ E(3d) : 3 + 2 = 5 \end{array} \right\} \Rightarrow 4s \text{ sera occupée avant } 3d.$$

- 4p et 3d.

$$\left. \begin{array}{l} E(4p) : 4 + 1 = 5 \\ E(3d) : 3 + 2 = 5 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{même valeur de } n + \ell \text{ et comme } n(4p) > n(3d) \text{ donc } 3d \text{ sera occupée avant } 4p.$$

#### Remarque Importante

Le nombre maximal que peut contenir l'orbitale est :

$$2(2\ell + 1)$$

- ▶ L'orbitale atomique s saturé avec 2 électrons
- ▶ L'orbitale atomique p saturé avec 6 électrons
- ▶ L'orbitale atomique d saturé avec 10 électrons
- ▶ L'orbitale atomique f saturé avec 14 électrons

Par conséquent la règle de KLECHKOVSKY donne l'ordre suivant :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p 8s

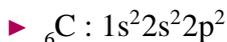
Cet ordre on peut le mémoriser de la façon suivante :

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$
$\ell = 0$	1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s	8s	9s
$\ell = 1$		2p	3p	4p	5p	6p	7p	8p	9p
$\ell = 2$			3d	4d	5d	6d	7d	8d	9d
$\ell = 3$				4f	5f	6f	7f	8f	9f

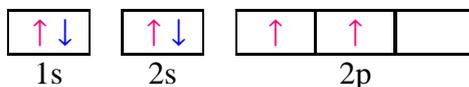
### 1.4.1.4 Règle de HUND

Lorsque des électrons sont dans des orbitales dégénérées (de même énergie), la configuration la plus stable est celle pour laquelle le nombre quantique magnétique total de spin  $M_s$  est maximal ; avec  $M_s = \sum m_s$ . Autrement dit à spin parallèle.

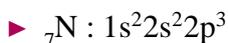
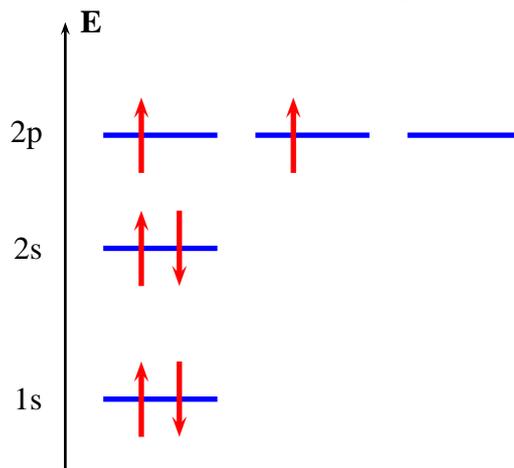
#### EXEMPLES



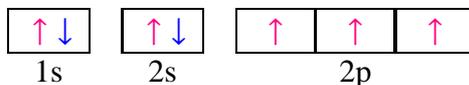
Représentation suivant les cases quantiques :



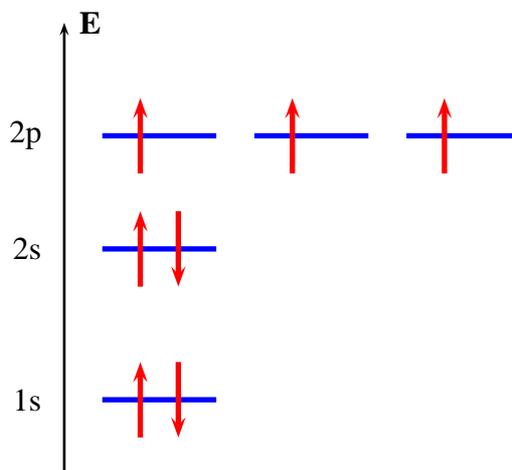
Représentation suivant les niveaux d'énergie :



Représentation suivant les cases quantiques :

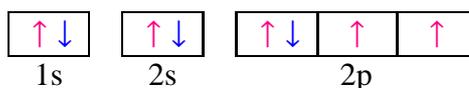


Représentation suivant les niveaux d'énergie :

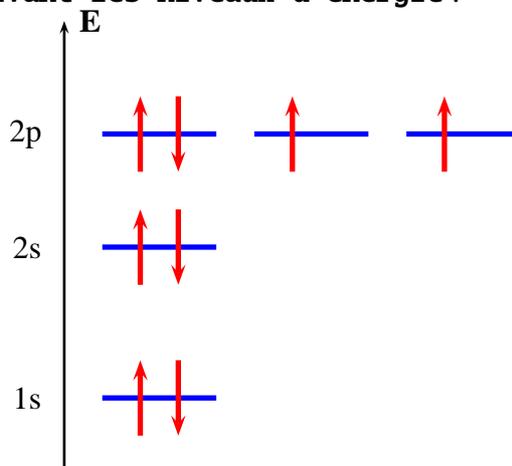


►  ${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$

Représentation suivant les cases quantiques :



Représentation suivant les niveaux d'énergie :



### 1.4.1.5 Structure électronique des atomes

Le remplissage des sous niveaux obéit à trois règles fondamentales :

- Principe de PAULI
- Principe de l'énergie minimale (KLECHKOVSKY)
- principe de HUND

#### Remarque importante

Au fur et à mesure que le nombre de électrons augmente, le nombre d'anomalies augmente ; les configurations avec O.A **totalemment ou demi rempli sont plus stables**.

#### Exemple

- ◆  ${}^{24}\text{Cr} : 3d^4 4s^2 \longrightarrow 3d^5 4s^1$
- ◆  ${}^{29}\text{Cu} : 3d^9 4s^2 \longrightarrow 3d^{10} 4s^1$
- ◆  ${}^{64}\text{Cr} : 4f^8 5d^0 6s^2 \longrightarrow 4f^7 5d^1 6s^2$

**Remarque**

- S'il existe un électron célibataire alors  $M_s > 0$  : l'élément chimique est paramagnétique
- Si tous les électrons sont appariés alors  $M_s = 0$  : l'élément chimique est diamagnétique

## 1.5 La classification périodique des éléments

### 1.5.1 Introduction

- L'examen des configurations électroniques des atomes, on déduit que les terminaisons se répètent. En 1869, MENDELEÏEV a classé les éléments dans un tableau périodique de façon à trouver dans une même colonne les éléments ayant des propriétés voisines, ces éléments ont été classés par masse atomique croissante.
- Certaines cases du tableau restèrent vides, le mérite de MENDELEÏEV fût les propriétés des éléments manquant, la découverte de ces éléments plus tard fut un excès progrès par le tableau.
- La découverte des gaz rares nous permet d'ajouter une autre colonne au tableau.
- A l'époque on connaît :
  - 92 éléments naturels de l'hydrogène à l'uranium.
  - Une douzaine d'éléments artificiels : transurium

### 1.5.2 Présentation actuelle du tableau périodique

De nombreuses présentations ont été proposées, la présentation actuelle est celle où les éléments sont repartis en 4 blocs : s, p, d et f.

# TABLEAU PÉRIODIQUE

1 IA												18 VIIIA																										
1	1,0079 <b>H</b> 1s <sup>1</sup> 2,1 Hydrogène											2	4,0026 <b>He</b> 1s <sup>2</sup> Helium																									
2 IIA												10 VIII A																										
2	3 6,941 <b>Li</b> 2s <sup>1</sup> 1,0 Lithium	4 9,0122 <b>Be</b> 2s <sup>2</sup> 1,5 Beryllium											5 10,811 <b>B</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup> 2,0 Bore	6 12,011 <b>C</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> 2,5 Carbone	7 14,007 <b>N</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> 3,0 Azote	8 15,999 <b>O</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> 3,5 Oxygène	9 18,988 <b>F</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> 4 Fluor	10 20,180 <b>Ne</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> Néon																				
3 IIA		4 IIB		5 VB		6 VIB		7 VIIB		8 VIIIB		9 VIIIB		10 VIIIB		11 IB		12 IIB		13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIII A													
3	11 22,990 <b>Na</b> 3s <sup>1</sup> 0,9 Sodium	12 24,305 <b>Mg</b> 3s <sup>2</sup> 1,2 Magnésium	19 39,098 <b>K</b> 4s <sup>1</sup> 0,8 Potassium	20 40,078 <b>Ca</b> 4s <sup>2</sup> 1,0 Calcium	21 44,956 <b>Sc</b> 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup> 1,3 Scandium	22 47,867 <b>Ti</b> 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> 1,5 Titane	23 50,942 <b>V</b> 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> 1,6 Vanadium	24 51,996 <b>Cr</b> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup> 1,6 Chrome	25 54,938 <b>Mn</b> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> 1,5 Manganèse	26 55,845 <b>Fe</b> 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 1,8 Fer	27 58,933 <b>Co</b> 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> 1,8 Cobalt	28 58,693 <b>Ni</b> 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> 1,8 Nickel	29 63,546 <b>Cu</b> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 1,9 Cuivre	30 65,381 <b>Zn</b> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 1,6 Zinc	31 69,723 <b>Ga</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup> 1,6 Gallium	32 72,64 <b>Ge</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup> 1,8 Germanium	33 74,922 <b>As</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup> 2,0 Arsenic	34 78,961 <b>Se</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup> 2,4 Sélénium	35 79,904 <b>Br</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup> 2,8 Brome	36 83,798 <b>Kr</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> Krypton	37 85,468 <b>Rb</b> 5s <sup>1</sup> 0,8 Rubidium	38 87,62 <b>Sr</b> 5s <sup>2</sup> 1,0 Strontium	39 88,906 <b>Y</b> 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> 1,3 Yttrium	40 91,224 <b>Zr</b> 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> 1,4 Zirconium	41 92,906 <b>Nb</b> 4d <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup> 1,6 Niobium	42 95,96 <b>Mo</b> 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> 1,8 Molybdène	43 98,91 <b>Tc</b> 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> 1,9 Technétium	44 101,07 <b>Ru</b> 4d <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> 2,2 Ruthenium	45 102,91 <b>Rh</b> 4d <sup>7</sup> 5s <sup>2</sup> 2,2 Rhodium	46 106,42 <b>Pd</b> 4d <sup>8</sup> 5s <sup>2</sup> 2,2 Palladium	47 107,87 <b>Ag</b> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> 1,9 Argent	48 112,41 <b>Cd</b> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 1,7 Cadmium	49 114,82 <b>In</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup> 1,7 Indium	50 118,71 <b>Sn</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> 1,8 Étain	51 121,76 <b>Sb</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup> 1,9 Antimoine	52 127,60 <b>Te</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup> 2,1 Tellure	53 126,90 <b>I</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup> 2,5 Iode	54 131,29 <b>Xe</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> Xénon
4	55 132,91 <b>Cs</b> 6s <sup>1</sup> 0,7 Césium	56 137,33 <b>Ba</b> 6s <sup>2</sup> 0,9 Baryum	57 - 71 <b>La-Lu</b> Lanthanide		72 178,49 <b>Hf</b> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> 1,3 Hafnium	73 180,95 <b>Ta</b> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> 1,5 Tantale	74 183,84 <b>W</b> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>1</sup> 1,7 Tungstène	75 186,21 <b>Re</b> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> 1,9 Rhénium	76 190,23 <b>Os</b> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> 2,2 Osmium	77 192,22 <b>Ir</b> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 2,2 Iridium	78 195,08 <b>Pt</b> 5d <sup>8</sup> 6s <sup>2</sup> 2,2 Platine	79 196,97 <b>Au</b> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> 2,4 Or	80 200,59 <b>Hg</b> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 1,9 Mercure	81 204,38 <b>Tl</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup> 1,8 Thallium	82 207,2 <b>Pb</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup> 1,8 Plomb	83 208,98 <b>Bi</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup> 1,9 Bismuth	84 209,98 <b>Po</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup> 2,0 Polonium	85 210 <b>At</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup> 2,2 Astate	86 222 <b>Rn</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> Radon	87 223 <b>Fr</b> 7s <sup>1</sup> 0,7 Francium	88 226,03 <b>Ra</b> 7s <sup>2</sup> 0,9 Radium	89 - 103 <b>Ac-Lr</b> Actinide		104 261 <b>Rf</b> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> Rutherfordium	105 262 <b>Db</b> 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup> Dubnium	106 263 <b>Sg</b> 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup> Seaborgium	107 262 <b>Bh</b> 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup> Bohrium	108 265 <b>Hs</b> 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup> Hassium	109 266 <b>Mt</b> 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> Meitnérium	110 269 <b>Ds</b> 6d <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup> Darmstadtium	111 272 <b>Rg</b> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> Roentgenium	112 277 <b>Cn</b> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> Copernicium	113 287 <b>Uut</b> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>1</sup> Ununtrium	114 289 <b>Fl</b> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>2</sup> Flérovium	115 288 <b>Uup</b> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>3</sup> Ununpentium	116 289 <b>Ly</b> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>4</sup> Livermorium	117 293 <b>Uus</b> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>5</sup> Ununseptium	118 294 <b>Uuo</b> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>6</sup> Ununoctium

- Alcalin
- Alcalino-terreux
- Métaux
- Métalloïdes
- Non-Métaux
- Halogène
- Gaz rares
- Lanthanide/Actinide

Numéro atomique — 6 — 12,011 — Masse molaire

Symbole de l'élément — **C** — Électronégativité

Configuration externe stable — 2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup> — 2,5

Nom de l'élément — Carbone

- C** Éléments solides
- He** Éléments gaz
- Br** Éléments fluides
- Po** Éléments radioactifs

Lanthanide	57 138,91 <b>La</b> 4d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 1,1 Lanthane	58 140,12 <b>Ce</b> 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> 1,1 Cérium	59 140,91 <b>Pr</b> 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> 1,1 Praséodyme	60 144,24 <b>Nd</b> 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> 1,1 Néodyme	61 144,90 <b>Pm</b> 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> 1,1 Prométhium	62 150,36 <b>Sm</b> 4f <sup>7</sup> 6s <sup>1</sup> 1,2 Samarium	63 151,96 <b>Eu</b> 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 1,2 Europium	64 157,25 <b>Gd</b> 4f <sup>8</sup> 6s <sup>2</sup> 1,2 Gadolinium	65 158,93 <b>Tb</b> 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup> 1,2 Terbium	66 162,50 <b>Dy</b> 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 1,2 Dysprosium	67 164,93 <b>Ho</b> 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup> 1,2 Holmium	68 167,26 <b>Er</b> 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> 1,2 Erbium	69 168,93 <b>Tm</b> 4f <sup>14</sup> 6s <sup>1</sup> 1,2 Thulium	70 173,05 <b>Yb</b> 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> 1,24 Ytterbium	71 174,97 <b>Lu</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> Lutetium
Actinide	89 227 <b>Ac</b> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 1,1 Actinium	90 232,04 <b>Th</b> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup> 1,3 Thorium	91 231,04 <b>Pa</b> 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 3,5 Protactinium	92 238,03 <b>U</b> 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 3,4 Uranium	93 237,05 <b>Np</b> 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 3,3 Neptunium	94 244,10 <b>Pu</b> 5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 3,3 Plutonium	95 243,10 <b>Am</b> 5f <sup>7</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup> 3,3 Américium	96 247,10 <b>Cm</b> 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 3,3 Curium	97 247,10 <b>Bk</b> 5f <sup>8</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 3,3 Berkélium	98 251,10 <b>Cf</b> 5f <sup>9</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 3,35 Californium	99 254,10 <b>Es</b> 5f <sup>10</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 3,5 Einsteinium	100 257,10 <b>Fm</b> 5f <sup>11</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 3,5 Fermium	101 258 <b>Md</b> 5f <sup>12</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 3,5 Mendélévium	102 259 <b>No</b> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup> 3,5 Nobélium	103 260 <b>Lr</b> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 3,3 Lawrencium

## DÉFINITION

On appelle les éléments de la colonne

- ▶ G1 : les alcalins ( $ns^1$ ).
- ▶ G2 : les alcalino-terreux ( $ns^2$ ).
- ▶ G16 : les chalcogènes ( $ns^2np^4$ ).
- ▶ G17 : les halogènes ( $ns^2np^5$ ).
- ▶ G18 : les gaz rares ( $ns^2np^6$ ).
- ▶ On appelle **éléments de transition** les éléments présentant la sous couche d incomplète.

Il existe trois séries de transition :

- 1<sup>ère</sup> série 3d : Sc ( $3d^14s^2$ ) → Cu ( $3d^94s^2$ ).
- 2<sup>ème</sup> série 4d : Y ( $4d^15s^2$ ) → Ag ( $4d^96s^2$ ).
- 3<sup>ème</sup> série 5d : La ( $5d^16s^2$ ) → Au ( $5d^96s^2$ ).

Le groupe (Zn, Cd, Hg) est un groupe limite avec la configuration électronique  $(n - 1) d^{10}ns^2$ . La 3<sup>ème</sup> série de transition est normale mais elle est interrompue entre le La (lanthane) et le Hf (Hafnium) par la formation d'une série de transition interne : les lanthanides.

Les éléments de transition internes sont eux qui constituent le bloc f comportant deux séries :

- ♦ les lanthanides : (terres rares) ce sont 14 éléments qui suivent le lanthane dans la classification périodique, situé entre le lanthane est le lutecium, leur configuration externe  $4f^x5d^{(0;1)}6s^2$ .
- ♦ Les actinides : éléments de l'actinium au lawrencium ; la structure terminale  $5f^x6d^{(0;1)}7s^2$ .

## 1.6 Périodicité et propriétés générales des éléments de la classification périodique

### 1.6.1 Comportement chimique et position dans la C-P

- ▶  $1s^1, 2s^1, 2s^2$  :

Les propriétés chimiques des éléments découlent directement de leur structure de la couche externe, généralement ( sauf Be) ils auront tendance lors des réactions à perdre leur électron pour donner les ions  $M^+$  et  $M^{2+}$ , éléments plus électropositifs : ils s'oxydent (d'où réducteur). Leur chimie a prédominance le caractère ionique sauf le Bérlium.

- ▶ Les éléments du groupe p :  $ns^2np^x (1 \leq x \leq 6)$

Du groupe 13 au 15 (B, C, N) leur chimie à caractère covalent, par contre G16 et G17 ont plutôt une chimie ionique, pour ces derniers, éléments électronégatifs à caractère oxydant.

- ▶ Les gaz rares :  $ns^2np^6$  :

Caractérisé par le fait qu'ils sont constituent une famille homogène extrêmement stable : assez inerte chimiquement, il n'y a que 40 années qu'on a pu préparer quelques composés ( $XeF_4$  par Bartlett 1962)

- ▶ Éléments de transition d :

Degré d'oxydation variable dont le degré maximal est égal au nombre d'électrons ( $s + d$ )

**Exemple** : Mn :  $3d^54s^2$  D.O(max) = 7 on trouve (2,3,4,6 et 7) Ils présentent une chimie très riche et entre dans la formation des complexes parce qu'ils possèdent des orbitales d souvent disponibles pour recevoir les électrons de coordination.

- ▶ Troupes des triades (G8, G9 et G10) :

Les analogies physique et chimique se trouvent beaucoup plus dans le sens de la période que dans celui du groupe.

► **Les lanthanides:**

Présentent des propriétés voisines, la seule différence dans la structure électronique résulte dans le remplissage des sous couches 4f. Le degré d'oxydation le plus stable est (+III) mais on trouve quelques degrés d'oxydation anormaux (+II) et (+IV).

► **Les actinides:**

Mise à part l'uranium (U) et le thorium (Th), ils sont peu étudiés chimiquement, beaucoup d'entre eux sont radioactifs.

## 1.6.2 Potentiel d'ionisation (énergie d'ionisation)

### 1.6.2.1 Définition

**DÉFINITION**

*C'est l'énergie nécessaire pour extraire, à l'atome gazeux isolé, l'électron le plus externe.*

C'est-à-dire l'énergie de la réaction :

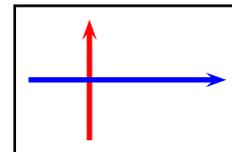


$$EI = E(M_{(g)}^+) - E(M_{(g)})$$

$EI > 0$  (énergie d'ionisation est une réaction endothermique)

### 1.6.2.2 Evolution de l'énergie d'ionisation dans le T.P :

- Dans une période, elle augmente des alcalins aux gaz rares (avec certaines anomalies).
- Dans une colonne (groupe), elle diminue quand  $n$  augmente.



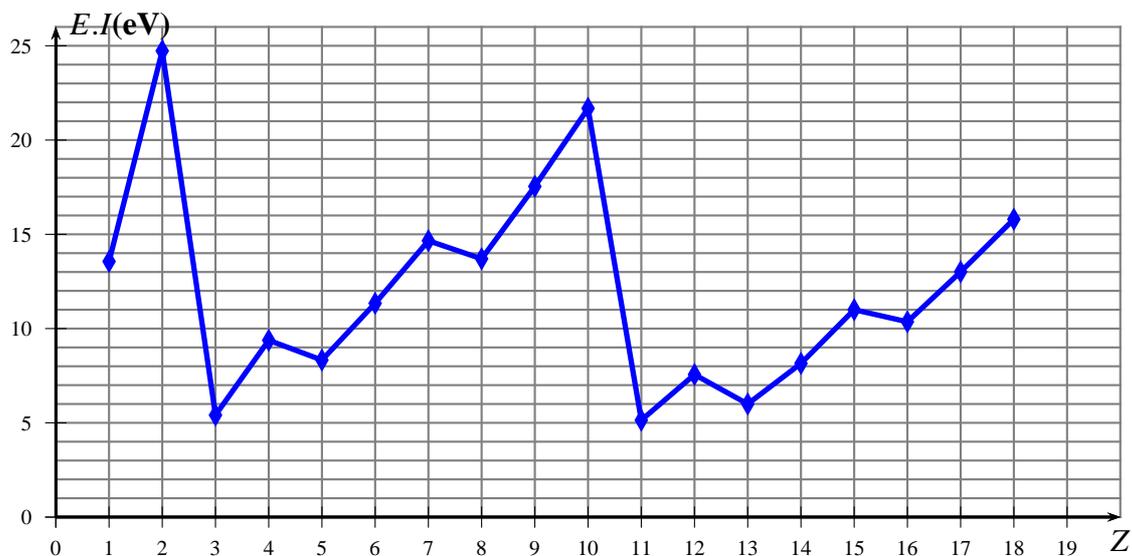
**ACTIVITÉ**

Le tableau suivant donne les valeurs de l'énergie de la première ionisation pour les éléments ayant  $Z \leq 18$  :

Z	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E.I(eV)	13,56	24,73	5,41	9,38	8,33	11,34	14,66	13,70	17,54	21,68
Z	11	12	13	14	15	16	17	18		
E.I(eV)	5,14	7,56	6	8,15	11	10,36	13,01	15,8		

Tracer E.I en fonction de Z, puis commentez

**Représentation de l'énergie d'ionisation en fonction de Z (< 19)**



- $EI(\text{Be}) > EI(\text{B})$  de même  $EI(\text{Mg}) > EI(\text{Al})$  : en effet Be et Mg leur orbitale atomique externe est totalement remplie.
- $EI(\text{N}) > EI(\text{O})$  de même  $EI(\text{P}) > EI(\text{S})$  : en effet N et P leur orbitale atomique externe est demie remplie.

### 1.6.2.3 L'affinité électronique

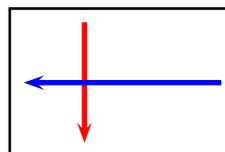
#### DÉFINITION

C'est l'énergie libérée lorsque un atome isolé à l'état gazeux capte un électron : Par convention l'A.E sera affectée du signe + c'est-à-dire on considère que l'AE comme équivalente à l'EI de l'ion négatif :



N.B  $AE > 0$

- L'AE n'est pas mesurable expérimentalement mais on utilise le cycle de Born-Haber (voir thermochimie).
- Les AE ne sont pas connus pour tous les éléments et présentent des fluctuations dans le sens du T-P ; En gros la variation de l'AE dans le T-P est :



### 1.6.2.4 L'électronégativité

Suivant la définition originale de Pauling :

L'électronégativité  $\chi$  est la capacité d'un atome engagé dans une molécule d'attirer à lui les électrons de la liaison.

L'électronégativité n'est pas directement mesurable, mais différentes méthodes ont été proposées pour l'évaluer.

### 1.6.2.4.1 Mulliken

$$\chi = \frac{1}{2}(EI + AE)$$

AE et EI en eV

On Rappelle que :  $1\text{eV} = 96,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

#### Exemple

Calculer  $\chi_M$  pour les atomes d'H et de Cl puis conclure ; on donne en  $\text{kJ mol}^{-1}$  :

♦ H : EI = 1312 et AE = 72,8

♦ Cl : I = 1251 et AE = 348,8

$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Réponse :  $\chi_M(\text{H}) = 7,18$  et  $\chi_M(\text{Cl}) = 8,29$

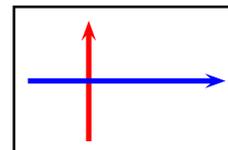
### 1.6.2.4.2 Pauling

$$|\chi_A - \chi_B| = \lambda \sqrt{W_{A-B} - \sqrt{W_{A-A} \times W_{B-B}}}$$

$\lambda$  dépend du système d'unité :

$$W \text{ en } \begin{cases} \text{eV} \longrightarrow \lambda = 1 \\ \text{kJ mol}^{-1} \longrightarrow \lambda = 0,102 \\ \text{kcal.mol}^{-1} \longrightarrow \lambda = 0,208 \end{cases}$$

Si on prend au départ  $\chi_F = 3,98$  (valeur que prenait Pauling comme base au départ) on trouve  $\chi_H = 2,2$  L'évolution de l'électronégativité dans le T-P :



#### Remarque

1- Les deux échelles de Mulliken et Pauling sont reliées par :  $\chi_p \approx 0,34\chi_M - 0,21$

2- L'élément le plus électronégatif est le fluor ( $\chi_F = 3,98$ ).

3- L'élément le plus électropositif est le francium ( $\chi_{Fr} = 0,7$ ).

4- L'électronégativité dépend bien que faiblement des D.O, de l'état d'hybridation (liaison simple, double, triple) de l'élément considéré :

#### Exemple

•  $Sn^{2+}(1,8)$ ,  $Sn^{4+}(1,9)$ .

•  $C(sp^3)$  : simple liaison)(2,5),  $C(sp^2)$  : double liaison)(2,75),  $C(sp)$  : triple liaison)(3,3).

### Remarque

L'électronégativité selon **Allred-Rochow** :

L'électronégativité est proportionnelle à la force d'attraction électrostatique subie par l'électron le plus externe lorsqu'il se trouve à une distance  $r$  du noyau égale au rayon covalent de l'atome :

$$\chi_{AR} = a \frac{Z^*}{r^2} + b$$

## 1.6.2.5 Les grandeurs géométriques

Suite de la distribution probabiliste des électrons autour du noyau, il est difficile de définir un rayon pour l'atome ou ses ions. Cependant on peut introduire la notion de rayon en supposant qu'ils sont de forme sphérique.

### 1.6.2.5.1 Rayon covalent

Définit à partir de la molécule  $A_2$ ;  $A \longleftrightarrow A$ ;  $r_C = d/2$ .

#### Exemple

$r_C(\text{H}) = 0,037 \text{ nm}$  ;  $r_C(\text{C}) = 0,077 \text{ nm}$

### 1.6.2.5.2 Rayon métallique

Définit à partir du solide métallique comme la moitié de la distance de deux atomes en contact dans la structure métallique.

#### Exemple

$r_M(\text{Na}) = 0,16 \text{ nm}$

### 1.6.2.5.3 Rayon ionique

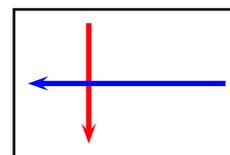
On distingue les rayons cationiques ( $r_+ = r_c$ ) et les rayons anioniques ( $r_- = r_a$ ).

### 1.6.2.5.4 Rayon de Van der Waals

La moitié de la distance internucléaire minimale entre deux atomes identiques de deux molécules différentes s'approchant l'une de l'autre au maximum).

### 1.6.2.5.5 L'évolution dans le T-P

- Dans le sens de la période c'est l'effet de la charge nucléaire ( $Z_e$ ) qui l'emporte sur l'accroissement des électrons orbitaux.
- Dans le cas des éléments de transition 3d, une diminution irrégulière le long d'une série, alors pour les lanthanides  $M^{3+}$  les rayons ioniques décroissent régulièrement du  $\text{La}^{3+}$  ( $r = 1,06 \text{ \AA}$ ) au  $\text{Lu}^{3+}$  ( $r = 0,86 \text{ \AA}$ ) c'est ce qu'on appelle la contraction lanthanidiques.



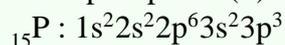
### 1.6.2.6 Nombre d'oxydation

Pour les non-métaux :

- le nombre d'oxydation maximum est égal au nombre d'électrons périphériques.
- Le nombre d'oxydation minimum est égal au nombre d'électron que doit trouver pour acquérir la structure électronique du gaz rare situé à sa droite dans la même période .

#### Exemple

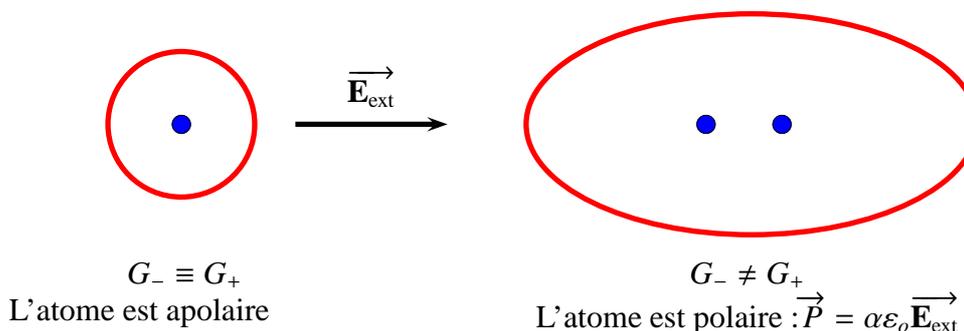
► Le phosphore (P) :



d'où DO (max) =  $2+3 = 5$  et DO (min) =  $-3$ .

### 1.6.2.7 La polarisation

La polarisabilité d'un atome est l'aptitude des électrons de valence à se déplacer lorsqu'un champ électrique externe  $\vec{E}$  est appliqué sur l'atome. L'atome possède alors un moment dipolaire induit  $\vec{P}$  puisque le barycentre des charges positives (localisé sur le noyau qui est resté immobile) n'est plus confondu avec le barycentre des charges négatives. Le moment dipolaire induit est proportionnel au champ électrique externe, la constante de proportionnalité étant nommée la polarisabilité et notée  $\alpha$



La polarisabilité augmente avec la taille d'un atome puisque plus l'atome est volumineux, plus les électrons de valence sont éloignés du noyau et plus ils subissent l'influence de perturbations extérieures. A noter que la polarisabilité d'un atome permettra d'interpréter pourquoi une liaison carbone-iode, C-I, se rompt beaucoup plus facilement qu'une liaison carbone-brome, C-Br, carbone-chlore, C-Cl, ou carbone-fluor, C-F, puisque la polarisabilité de l'iode est plus grande que celle des autres halogènes cités.

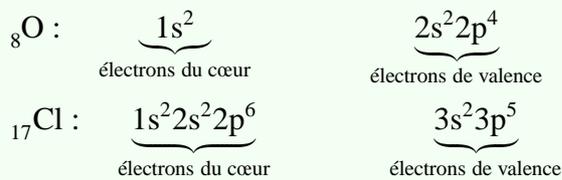
## 1.7 THÉORIE DE LEWIS

### 1.7.1 Représentation de LEWIS

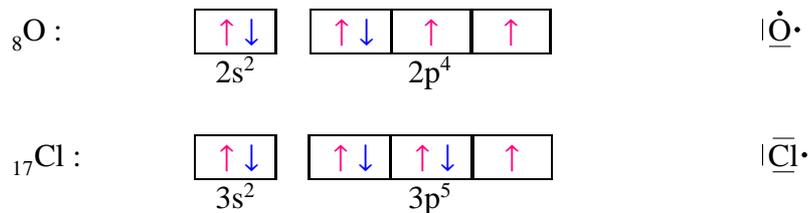
On répartit les électrons d'un élément chimique en :

- électrons de valence participant à la formation des liaisons.
- électrons du cœur.

#### Exemple



Vu l'importance des électrons de valence on les symbolise autour de l'élément chimique : c'est la représentation de LEWIS.



#### Remarque

L'existence des électrons célibataires entraîne que les entités sont paramagnétiques

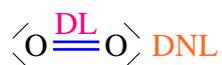
### 1.7.2 Liaison covalente

#### DÉFINITION

C'est la mise en commun d'un doublet d'électrons pouvant provenir soit de deux atomes (liaison covalente pure) soit d'un seul atome (liaison de coordination).

#### Remarque

Le nombre de liaison covalente est dit l'ordre de liaison est égale au nombre de doublet liants.



Ordre=2



Ordre=3



Ordre=1

### Remarque

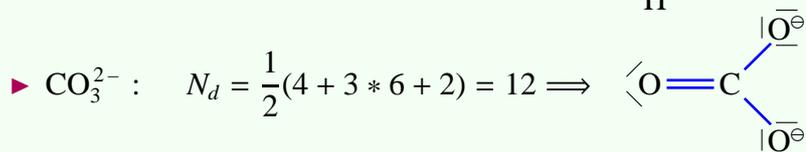
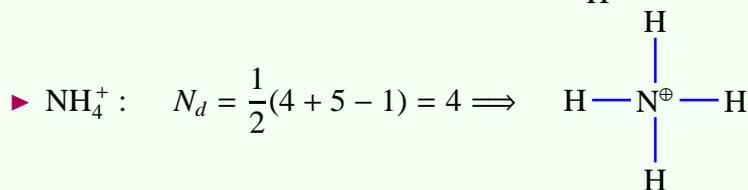
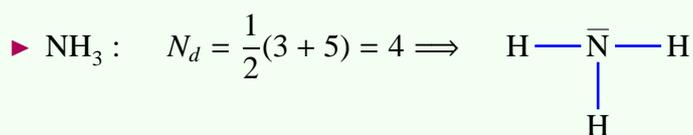
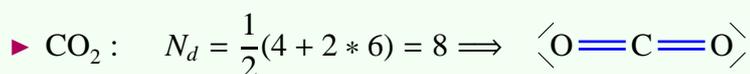
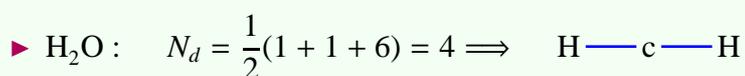
Le nombre de doublet total  $N_d$  (liant ou non liant) dans une espèce chimique (molécule ou ion) est donné par

$$N_d = \frac{1}{2}(\sum N_v \pm Z)$$

Avec :

- ▶  $N_v$  le nombre des électrons de valence de chaque espèce mise en jeu.
- ▶  $Z$  représente le nombre de charge.
- ▶ pour les anions le signe (+).
- ▶ pour les cations le signe (-).

### Exemple



## 1.7.3 Règle de l'octet

Valable seulement pour la deuxième période

"L'octet est le maximum d'électrons pouvant entourer un élément de la deuxième période, mais ce maximum peut ne pas être obtenu"

Si  $x$  le nombre de liaison et  $N_v$  la valence, alors

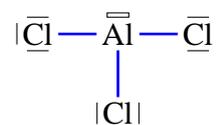
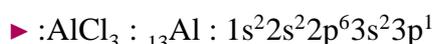
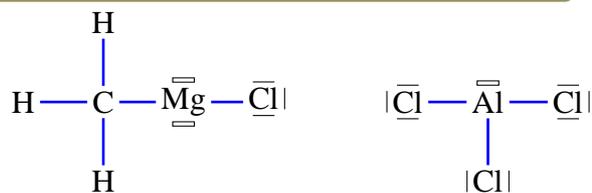
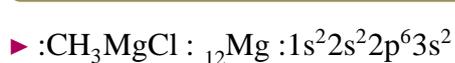
$$x = 8 - N_v$$

## Exemple

- $N : N_v = 5 \implies x = 3$  liaisons
- $C : N_v = 4 \implies x = 4$  liaisons
- $O^- : N_v = 7 \implies x = 1$  liaison
- $O^+ : N_v = 5 \implies x = 3$  liaisons
- $N^- : N_v = 6 \implies x = 2$  liaisons
- $N^+ : N_v = 4 \implies x = 4$  liaisons
- $Ne : N_v = 8 \implies x = 0$  liaisons ; le Néon de même l'Hélium sont stables à l'état atomique

## Remarque

Pour les éléments de la troisième période, il existe des structures analogues

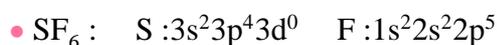


Les composés possédant une O.A vide sont dits acide de Lewis

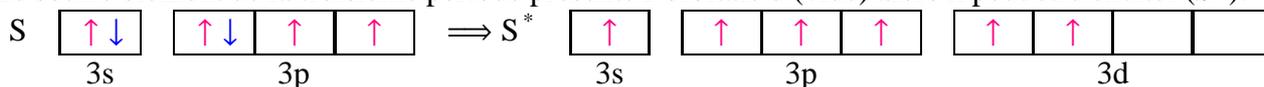
## Remarque

La présence des orbitales d pour les éléments de la troisième période  $n = 3$  rend possible le non respect de la règle de l'octet

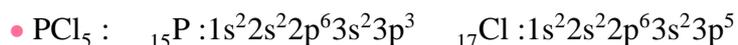
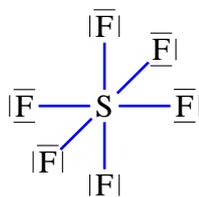
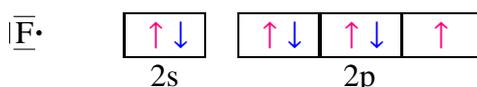
En effet :



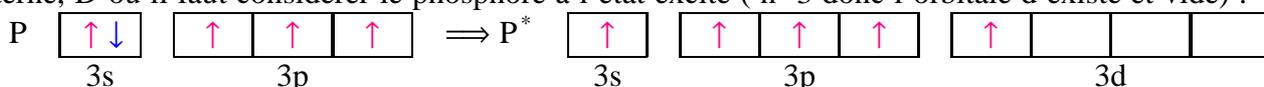
Le soufre élément de la troisième période présente l'orbitale d (vide) alors il peut être exciter ( $S^*$ ).



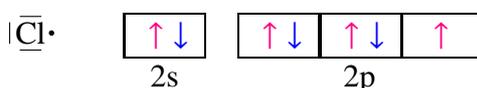
Pour le fluor :

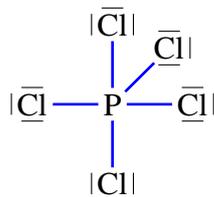


A l'état fondamental le phosphore ne peut former que 3 liaisons afin de saturer sa couche externe, D'où il faut considérer le phosphore à l'état excité ( $n=3$  donc l'orbitale d existe et vide) :



Pour le chlore :





### Remarque importante

Est-ce que les molécules  $\text{OF}_6$  et  $\text{NCl}_5$  peuvent exister ?

Réponse : Non puisque l'oxygène ainsi l'azote sont dépourvu de la sous couche d

## 1.8 Théorie de Gillespie

Elle explique la forme géométrique des espèces chimiques (molécules ou ions) dans l'espace. Elle repose sur la répulsion électrostatique entre les doubles (liants et non liants) entourant un atome centrale.

Elle est connue par **VSEPR** (Valence Shell Electron Pair Repulsion).

Soit **A** un atome (centrale) d'une molécule, lié par **p** liaisons simples à **p** atomes (ou groupement d'atomes) **X** et éventuellement entouré par **q** doublets libres (ou non liants) **E**, la formule sera donc :



Il en résulte que **A** est entouré par  $n=p+q$ , ( $2 \leq n \leq 6$ ) doublets.

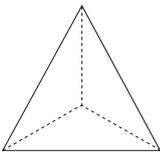
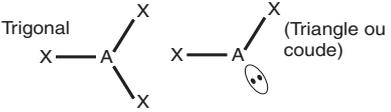
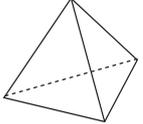
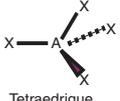
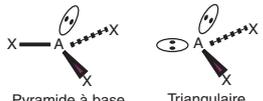
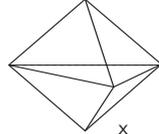
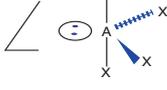
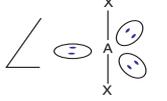
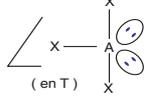
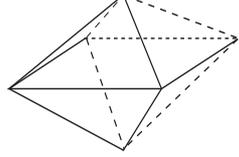
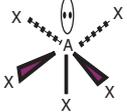
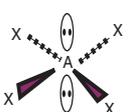
**Gillespie** postule que :

Ces **n** doublets vont s'éloigner au maximum les uns des autres de façon à minimiser leur énergie de répulsion

- ▶ **n=2** → linéaire.
- ▶ **n=3** → trigonale (plane).
- ▶ **n=4** → tétraèdre.
- ▶ **n=5** → bipyramide trigonale.
- ▶ **n=6** → octaèdre = bipyramide à base carrée.

Representation graphique

## Géométrie des édifices à simples liaisons selon la théorie VSEPR

p+q type	Exemples à liaisons simples	Géométrie d'ensemble  (entre())est donnée la géométrie des atomes)
<b>2</b> <b>AX<sub>2</sub></b>	BeH <sub>2</sub> ; BeCl <sub>2</sub> ; HgCl <sub>2</sub> ; CdI <sub>2</sub> ; MgCl <sub>2</sub>	Linéaire $X - A - X$
<b>3</b> <b>AX<sub>3</sub></b> <b>AX<sub>2</sub>E</b>	BF <sub>3</sub> ; AlCl <sub>3</sub> ; CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> SnCl <sub>2</sub>	<p>Trigonal (Plan)</p>  <p>Trigonal (Triangle ou coude)</p> 
<b>4</b> <b>AX<sub>4</sub></b> <b>AX<sub>3</sub>E</b> <b>AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub></b>	CH <sub>4</sub> ; SiH <sub>4</sub> ; CCl <sub>4</sub> ; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ; Ni(CO) <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> ; PH <sub>3</sub> ; H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> H <sub>2</sub> O ; H <sub>2</sub> S ; SCl <sub>2</sub>	<p>Tétragonal</p>  <p>Tetraédrique</p>  <p>Pyramide à base triangulaire</p>  <p>Triangulaire ou coudé</p>
<b>5</b> <b>AX<sub>5</sub></b> <b>AX<sub>4</sub>E</b> <b>AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub></b> <b>AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub></b>	PCl <sub>5</sub> ; Sb(Cl) <sub>4</sub> ; Fe(CO) <sub>5</sub> SF <sub>4</sub> ; TeCl <sub>4</sub> ClF <sub>3</sub> I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; ICl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<p>Bipyramidal (base triangulaire)</p>  <p>(Papillon)</p>  <p>(Linéaire)</p>  <p>(en T)</p> 
<b>6</b> <b>AX<sub>6</sub></b> <b>AX<sub>5</sub>E</b> <b>AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub></b>	SF <sub>6</sub> ; PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ; FeF <sub>6</sub> <sup>3-</sup> ; Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> IF <sub>5</sub> ICl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	<p>Octaédre</p>  <p>Bipyramide à base carrée</p>  <p>Bipyramide à base carrée</p>  <p>Plan carré</p> 

## Géométrie des édifices à liaisons multiples selon la théorie VSEPR

p+q type	géométrie d'ensemble	Exemples à liaisons multiples			
2 AX <sub>2</sub>	Linéaire	$\langle \text{O}=\text{C}=\text{O} \rangle$	$\langle \text{S}=\text{C}=\text{S} \rangle$	$\text{H}-\text{C}\equiv\bar{\text{N}}$	
3 AX <sub>3</sub>	Trigonal	COCl <sub>2</sub> 	SO <sub>3</sub> 	N <sub>3</sub> <sup>-</sup> 	(trigonal plan)
AX <sub>2</sub> E		O <sub>3</sub> 	NOCl 	SO <sub>2</sub> 	(en triangle ou coudé)
4 AX <sub>4</sub>	Tetragonal	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 	POCl <sub>3</sub> 	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 	(tétraèdre)
AX <sub>3</sub> E AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>		SOCl <sub>2</sub> 	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 	(pyramide à base triangulaire) (base triangulaire) (coudé)
5 AX <sub>5</sub> E AX <sub>4</sub> E	Bipyramidal (Base triangulaire)	SOF <sub>4</sub> 	XeO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 	IO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 	(Papillon)
6 AX <sub>6</sub> AX <sub>5</sub> E		Octaèdre	IO(OH) <sub>5</sub> 	XeOF <sub>4</sub> 	(Bipyramide à base carrée) (Bipyramide à base carrée)

### Remarque importante

$$E(\text{D.liant/D.liant}) < E(\text{D.liant/D.libre}) < E(\text{D.libre/D.libre})$$

## 1.9 Polarité

### 1.9.1 Définitions

#### DÉFINITION

On appelle dipôle électrique un système globalement neutre mais le barycentre des charges négatives différent du barycentre des charges positives ; c'est à dire

$$Q_T = 0 \quad \text{et} \quad \overline{G_- G_+} \neq \vec{0}$$

#### Exemple

- ▶ Bipoint AB tel que A(+q) et B(-q).
  - ▶ Un carré ABCD tel que A(+q), B(+q), C(-q) et D(-q).
- On caractérise un dipôle par son moment dipolaire :

$$\vec{P} = |q| \overline{G_- G_+}$$

- ◆ L'unité du moment dipolaire est le C m
- ◆ En chimie ,on utilise le Debye défini par

$$1D = \frac{1}{3} 10^{-29} \text{ C m}$$

### 1.9.2 Applications

- ▶ Soit la liaison A — B :
- ◆ Si l'électronégativité de A est égale à celle de B alors la liaison est dite apolaire :

$$\vec{P}(A - B) = \vec{0}$$

- ◆ Si l'électronégativité de A est différente de celle de B alors la liaison est dite polaire :

$$\vec{P}(A - B) \neq \vec{0}$$

- ▶ Une molécule est dite polaire si la somme des moment dipolaire de tous les liaisons est non nulle.

#### Exemple

- ◆ La molécule HCl est polaire.
- ◆ La molécule H<sub>2</sub>O est polaire.
- ◆ La molécule CCl<sub>4</sub> est apolaire.
- ◆ La molécule CH<sub>4</sub> est apolaire.
- ◆ La molécule C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> est apolaire.

### 1.9.3 Forces d'interaction

- ▶ Pour les molécules apolaires, les interactions entre les molécules sont très faibles ce qui explique que leurs températures de solidification sont très basses.
- ▶ Pour les molécules polaires, les interactions entre les molécules sont de faible portée ; on distingue :

#### 1.9.3.1 Interactions de Van Dear Waals

Ce sont les interactions entre les dipôles :

- ◆ Interactions de Keesom : ce sont les interactions électrostatiques attractive ou répulsive entre deux dipôles permanents.
- ◆ Interactions de Debye : ce sont les interactions électrostatiques attractive ou répulsive entre un dipôle permanent et un dipôle induit.
- ◆ Interactions de London : ce sont les interactions électrostatiques attractive ou répulsive entre deux dipôles induits.

N.B : L'énergie d'interactions de Van Dear Waals varie en  $\frac{1}{r^6}$ .

#### 1.9.3.2 Liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une force intermoléculaire entre un atome d'hydrogène et un hétéroatome possédant un doublet libre.

L'intensité d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre celle d'une liaison covalente et celle des forces de Van Dear Waals.

#### 1.9.3.3 Conséquences

Toute soluté présente des liaisons d'hydrogène avec le solvant est miscible

### 1.9.4 Applications

Pour extraire des composées organiques on cherche toujours un solvant où le composé organique ne présente pas de liaisons d'hydrogène afin de le séparer par décantation.

