

Université Pierre-et-Marie-Curie

PCEM 1

CHU Saint-Antoine

CHU Pitié-Salpêtrière

Support de cours

CHIMIE GENERALE

CHAPITRE I - ATOMISTIQUE

Professeur Antoine GEDEON

Professeur Ariel de KOZAK

(mise à jour : 1/12/2004)

CHAPITRE I : ATOMISTIQUE

1. Structure de l'atome

- **Le noyau et les électrons**
- Les atomes sont constitués d'un noyau très dense entouré d'électrons (charge électrique négative). Le noyau est constitué de deux types de particules (protons et neutrons) appelées **nucléons**.

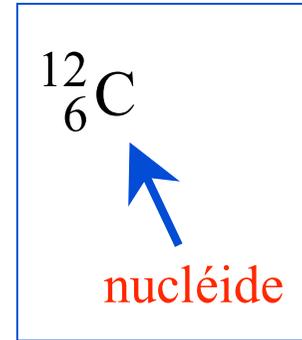
	Charge électrique	Masse
Noyau	Proton : $q = +1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1836 m_e$
	Neutron : 0	$m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1839 m_e$
	Electron : $q = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

- Un **nucléide** est une espèce atomique symbolisée par : $\frac{A}{Z} X$

Il est défini par : $\left\{ \begin{array}{l} Z : \text{numéro atomique} \Rightarrow \text{nombre de protons} \\ A : \text{nombre de masse} \Rightarrow \text{nombre de nucléons} \end{array} \right.$

$$A = Z + N$$

D'où le nombre de neutrons : $N = A - Z$



- Un **élément** rassemble une espèce atomique ayant le même nombre de protons (même Z). Exemples : Carbone ${}_6\text{C}$; Hydrogène ${}_1\text{H}$
- Les **isotopes** d'un même élément sont des nucléides ayant le même numéro atomique Z , mais des nombres de masse A différents.

exemple : ${}_1^1\text{H}$ hydrogène et ${}_1^2\text{H}$ (deutérium)

- Nombre d'Avogadro N_A :**

C'est le nombre d'atomes contenus dans 12,00 g de l'isotope ${}_6^{12}\text{C}$ du carbone :

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

- Unité de masse atomique (*u.m.a.*) : $1 \text{ u.m.a.} \approx m_p \approx m_n$

$$1 \text{ u.m.a.} = \frac{1}{12} \text{ de la masse d'un atome } {}_6^{12}\text{C} = \frac{1}{12} \cdot \frac{12 \cdot 10^{-3}}{N_A} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

- Masse atomique d'un élément : masse de cet élément en u.m.a. en tenant compte de ses isotopes.

$$M = \sum_i \frac{\tau_i M_i}{\sum_i \tau_i}$$

$\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$: % (abondance des différents isotopes de l'élément)

M_1, M_2, \dots, M_n leurs masses atomiques respectives

Exemple : le chlore naturel contient 75 % de l'isotope ^{35}Cl et 25 % de l'isotope ^{37}Cl .

La masse atomique moyenne est : $M = \frac{(35 \times 75) + (37 \times 25)}{100} = 35,5 \text{ u.m.a.}$

Une mole (symbole mol.) = ensemble de N_A ($6,022 \cdot 10^{23}$) entités identiques (particules, atomes, molécules) => masse molaire = masse d'une mole.

La masse molaire d'un nucléide exprimée en g \approx masse atomique exprimée en u.m.a.



Masse atomique de 1 atome de ${}^{14}\text{N} \approx 14 \text{ u.m.a.}$

Masse molaire de 1 mole de ${}^{14}\text{N}$, c'est à dire la masse de $6,022 \cdot 10^{23}$ atomes de ${}^{14}\text{N} \approx 14 \text{ g}$

Masse molaire d'une molécule = somme des masses molaires des atomes qui constituent la molécule :

$$\text{Ex : } M(\text{H}_2\text{O}) = 1 \times 2 + 16 = 18 \text{ g}$$

2. Modèle de Bohr. Cas de l'atome H.

2.1. Objectif

- Répartition des électrons autour du noyau
- Détermination de l'énergie

2.2. Energie dans un état stationnaire donné

- L'électron décrit une orbite circulaire centrée autour du noyau fixe.
- L'électron est soumis à la force d'attraction coulombienne →

$$F_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (permittivité du vide) ; r = rayon de l'orbite

- L'électron est aussi soumis à la force centrifuge F_2 →

$$F_2 = m a = m v^2 / r$$

- A l'équilibre :

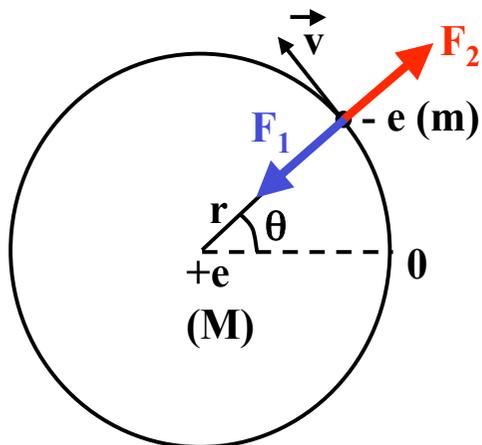
$$F_1 = F_2 \Rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{m v^2}{r}$$



$$r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m v^2}$$

(1)

Energie totale = Energie potentielle + Energie cinétique



- Energie potentielle : $E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$

- Energie cinétique : $E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right)$

- Energie totale : $E = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right)$ (2) 5

2.3. Hypothèses de Bohr :

- 1) L'électron ne peut se situer que sur certaines orbites bien précises ou **permises**, de telle sorte que **son énergie reste constante**.
- 2) Lorsque l'électron absorbe ou émet de l'énergie, il change d'orbite ou **de niveau d'énergie**.

▪ Orbites permises \Leftrightarrow orbites stationnaires \Leftrightarrow $2 \pi r = n \lambda$ ($n = 1, 2, 3\dots$)

- Louis de Broglie \Rightarrow à toute particule en mouvement (de masse m et de vitesse v) on associe une radiation de longueur d'onde : $\lambda = \frac{h}{mv}$ (3)

On a alors : $2 \pi r = \frac{nh}{mv}$; soit $v = \frac{nh}{2\pi mr}$

En remplaçant v par sa valeur dans l'équation (1), on a :

- le rayon des orbites : $r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \Rightarrow r_1 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,53 \text{ \AA}$

- l'énergie correspondante (2) : $E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = -\frac{1}{n^2} \cdot K = -\frac{1}{n^2} \cdot 13,6 \text{ (eV)}$
 $K = \text{constante}$

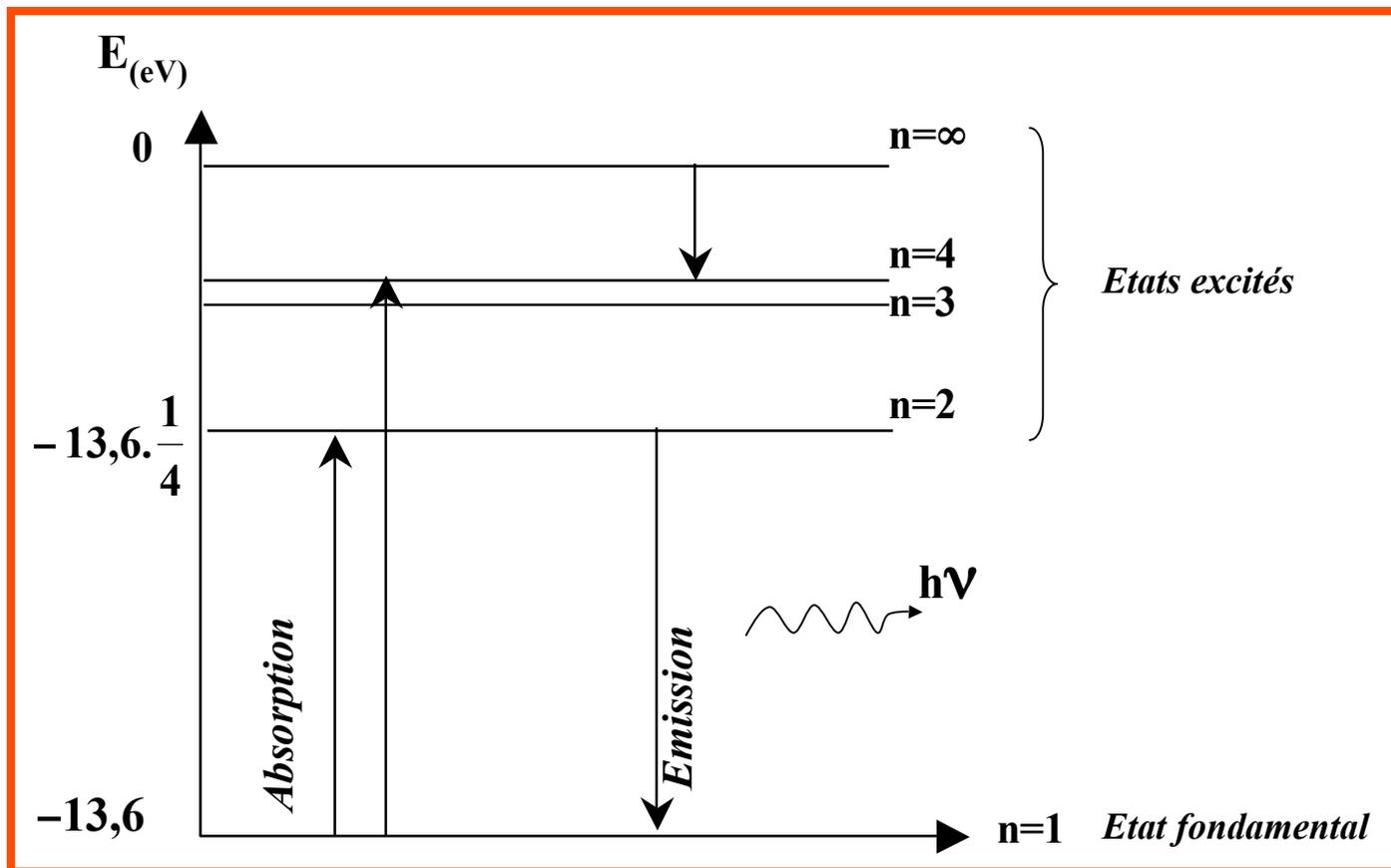
$K = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, soit en eV : $K = 13,6 \text{ eV}$ ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)

2.4. Transitions entre niveaux électroniques

D'après la seconde hypothèse 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:

$$|\Delta E| = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

ν : fréquence de la radiation; λ : longueur d'onde;
 c : célérité de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m/s; h : cte de Planck : $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s



Or, pour l'atome H :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = -13,6 \frac{1}{n^2} \text{ (eV)}$$

⇒ **L'écart d'énergie entre deux niveaux** n_i et n_f s'écrit :

$$|\Delta E| = h\nu = |E_f - E_i| = 13,6 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \text{ (en eV)}$$

$$|\Delta E_{(J)}| = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ (J.s)} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ (m/s)}}{\lambda_{(m)}}$$

$$|\Delta E_{(eV)}| = \frac{19,86 \cdot 10^{-26}}{\lambda_{(m)} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{12,41 \cdot 10^{-7}}{\lambda_{(\text{\AA})} \cdot 10^{-10}} \approx \frac{12400}{\lambda_{(\text{\AA})}}$$

$$1 \text{ eV} \simeq 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} \simeq 96,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$|\Delta E_{(eV)}| = \frac{12400}{\lambda_{(\text{\AA})}} = 13,6 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

3. Description quantique de l'atome H

3.1. 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**.

1) 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...*

2) Le nombre **ℓ** , **nombre quantique secondaire**, avec : $0 \leq \ell \leq n - 1$

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

$\ell = 0 \Rightarrow$ sous-couche *s*

$\ell = 1 \Rightarrow$ sous-couche *p*

$\ell = 2 \Rightarrow$ sous-couche *d*

$\ell = 3 \Rightarrow$ sous-couche *f*

3) Le nombre m_ℓ , nombre quantique magnétique, avec : $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$:

- m_ℓ définit l'orientation de l'orbitale :

$\ell = 0 \Rightarrow m_\ell = 0 \Rightarrow 1$ seule orientation $\Rightarrow 1$ orbitale $s \Rightarrow 1$ case quantique

$\ell = 1 \Rightarrow m_\ell = -1; 0; 1 \Rightarrow 3$ orientations $\Rightarrow 3$ orbitales p de même énergie

$\Rightarrow 3$ cases quantiques

4) Le nombre quantique de spin $s = +/- 1/2$ dû à la rotation de l'électron sur lui-même. Deux orientations sont possibles : $m_s = +1/2 \uparrow$ et $m_s = -1/2 \downarrow$

3.2. Fonction d'onde ψ

- ψ 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 : $\Psi_{n,\ell,m}$
exemple : l'orbitale 2s est représentée par la fonction d'onde : $\Psi_{2,0,0}$

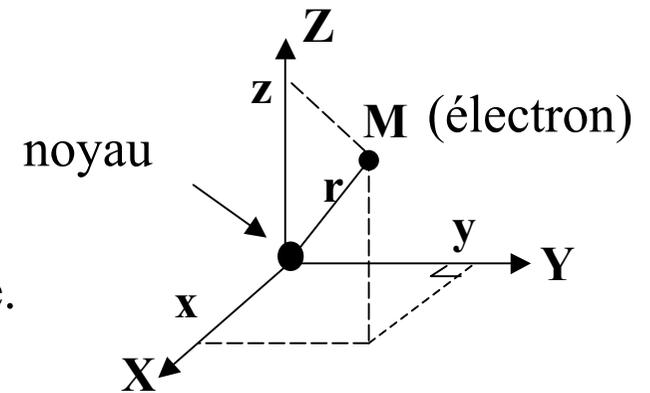
- **Equation de Schrödinger**

- Equation fondamentale de la mécanique ondulatoire : $\hat{H} \psi = E \cdot \psi$
- Elle permet de calculer ψ .

3.3. Densité de probabilité

L'électron est caractérisé par :

- son état énergétique,
- sa probabilité de présence à un endroit donné.



- Probabilité de présence.

La probabilité de trouver l'électron dans un volume dV au point $M(x, y, z)$ s'écrit :

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

- La notion classique de position est remplacée par la notion de densité de probabilité de présence.

$|\psi|^2$: densité volumique de probabilité de présence
ou **densité électronique**

- Condition de normalisation :

$$\text{Probabilité de trouver l'e}^- \text{ dans tout l'espace} = 1 \Rightarrow \int_{\text{espace}} dP = \int_{\text{espace}} \psi^2 dV = 1$$

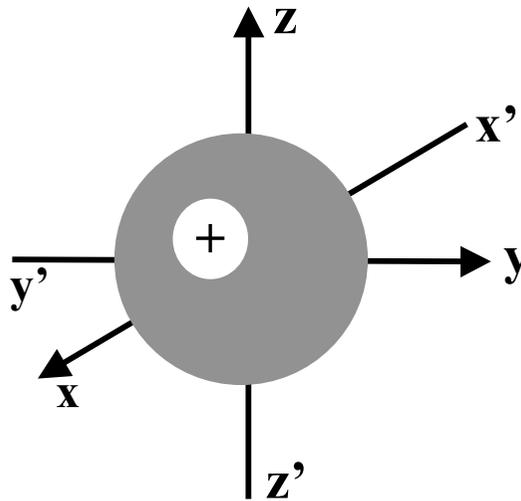
4. Représentation graphique des fonctions $\Psi_{n,l,m}$

4.1. Description de l'orbitale « s »

La condition $\ell = 0$ implique $m_\ell = 0$

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

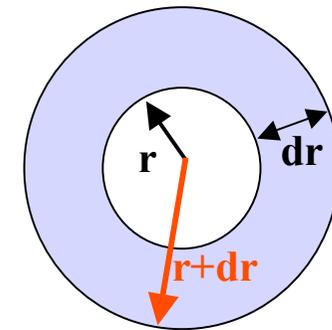
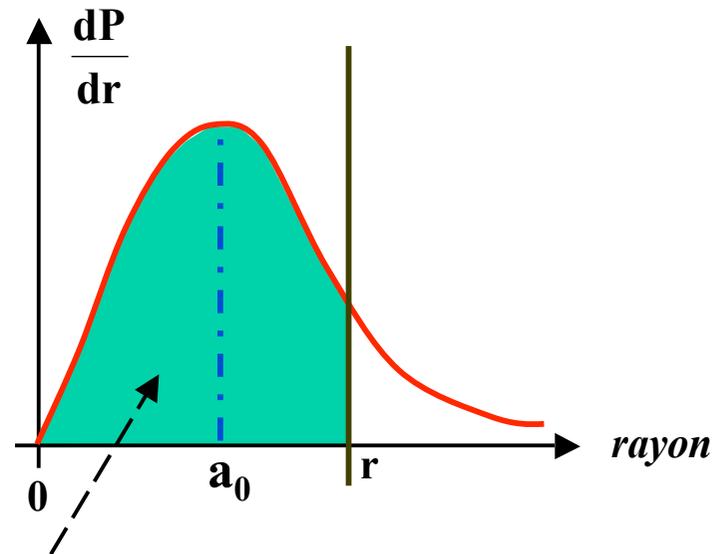
Pour les orbitales s, la densité de probabilité de présence Ψ^2 de l'électron à la surface d'une sphère de rayon r est la même dans toutes les directions de l'espace, mais elle varie avec r . L'orbitale est dite à **symétrie sphérique**.



Orbitale "1s"

• **Densité radiale de probabilité** $\frac{dP}{dr} = D$

C'est la probabilité de trouver l'électron dans le volume dV d'une pellicule sphérique d'épaisseur dr à une distance r du noyau.



*volume compris entre
deux sphères de rayon
 r et $r + dr$*

Cette surface représente la probabilité de trouver l'électron entre 0 et r du noyau

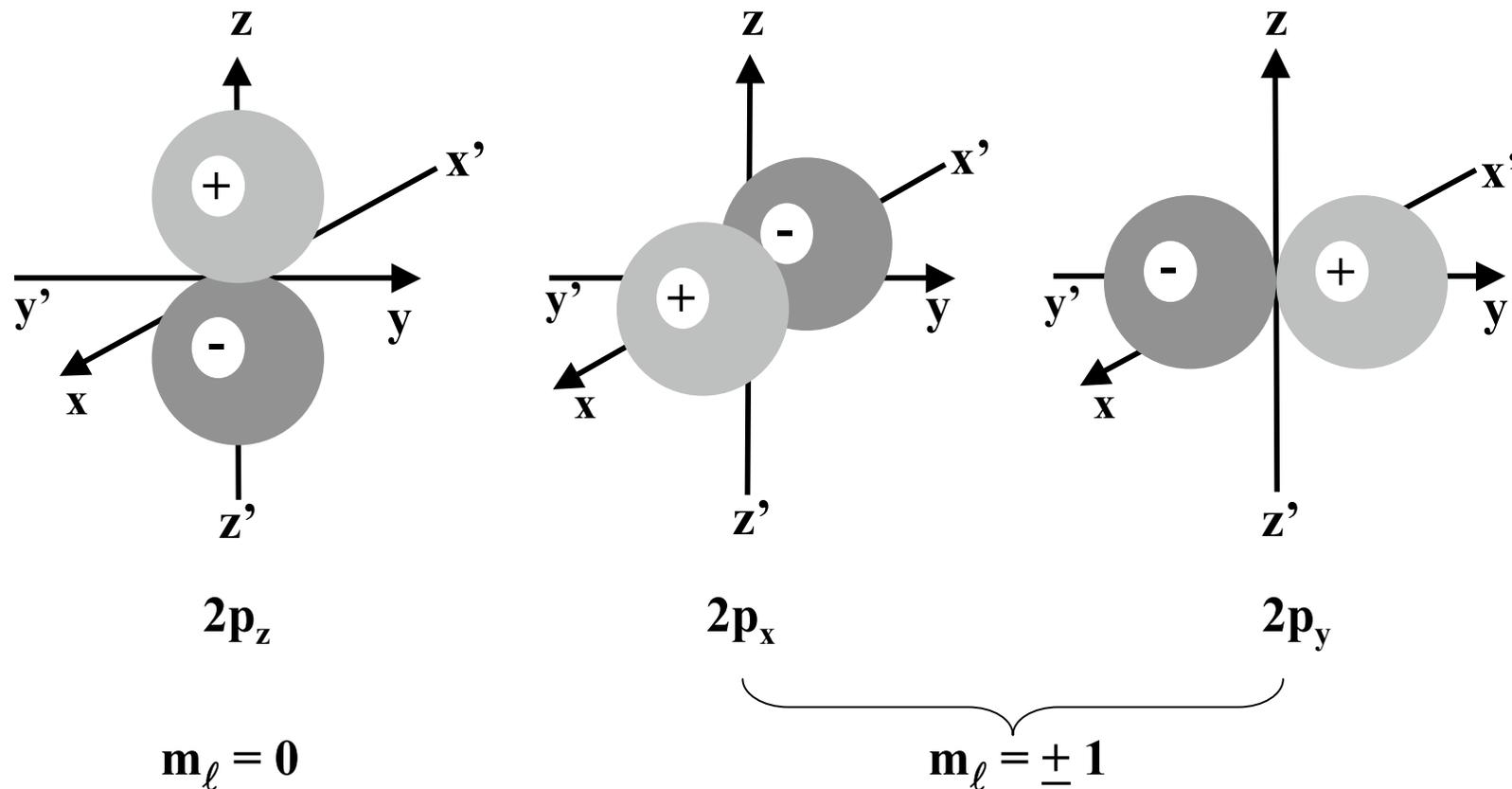
$a_0 =$ rayon de l'atome de Bohr $= 0,53 \text{ \AA}$

- Pour $r = a_0 = 0,53 \text{ \AA} \Rightarrow$ on a 33% de chance de trouver l' e^- à l'intérieur de la sphère.

- **Pour $r = 4,2 a_0$, $P = 99 \%$ et pour $r \approx 6 a_0$, $P = 99,9 \%$**

4.3. Description des orbitales "p"

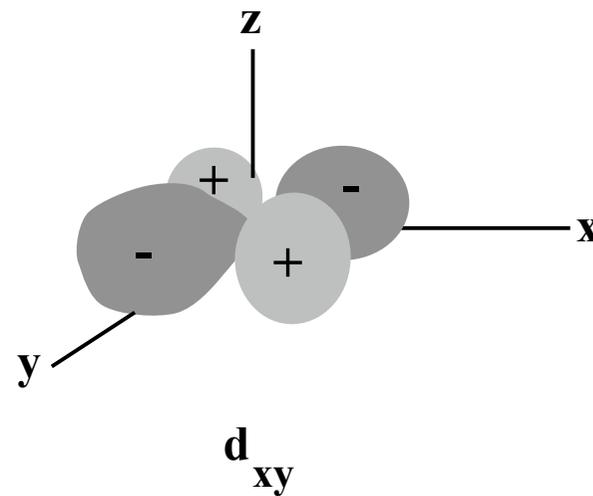
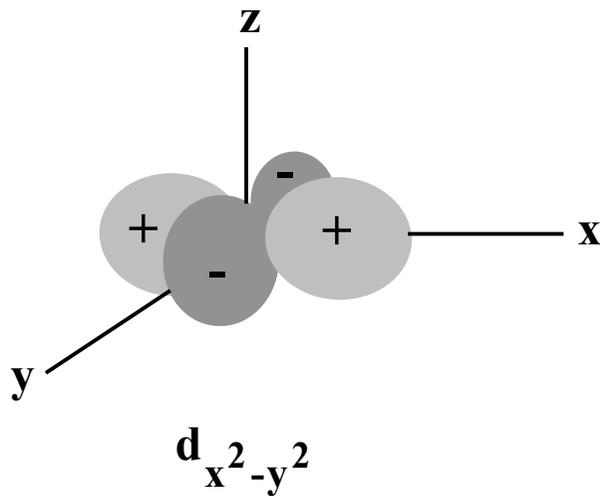
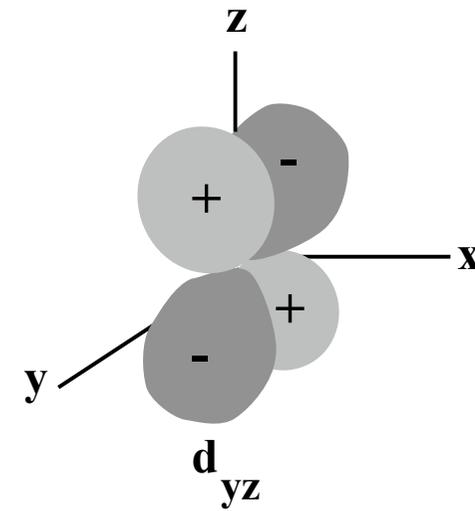
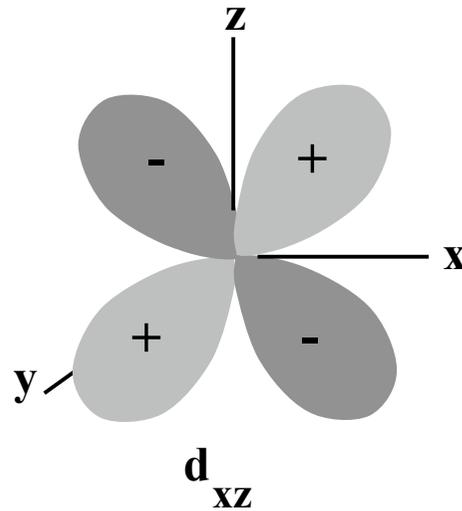
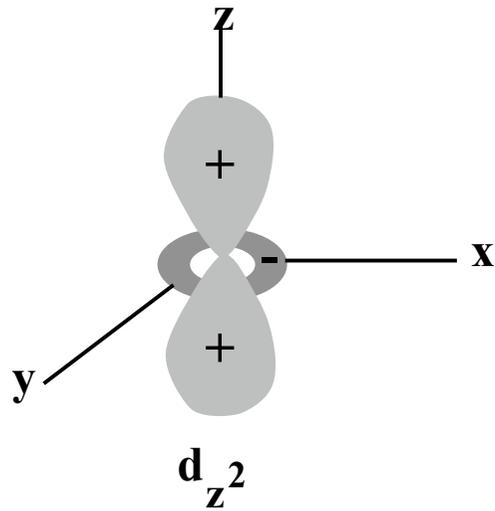
Les orbitales p ($\ell = 1$) peuvent être représentées par deux lobes à peu près sphériques, accolés, ayant pour axes de symétrie les axes ($x'x$), ($y'y$) et ($z'z$) du trièdre de référence. On les appelle donc " np_x ", " np_y " et " np_z " selon la valeur de m_ℓ ($n \geq 2$).



Remarque : le signe + ou - indiqué dans chaque lobe est le signe de ψ .

4.4. Description des orbitales « d »

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



orbitales d

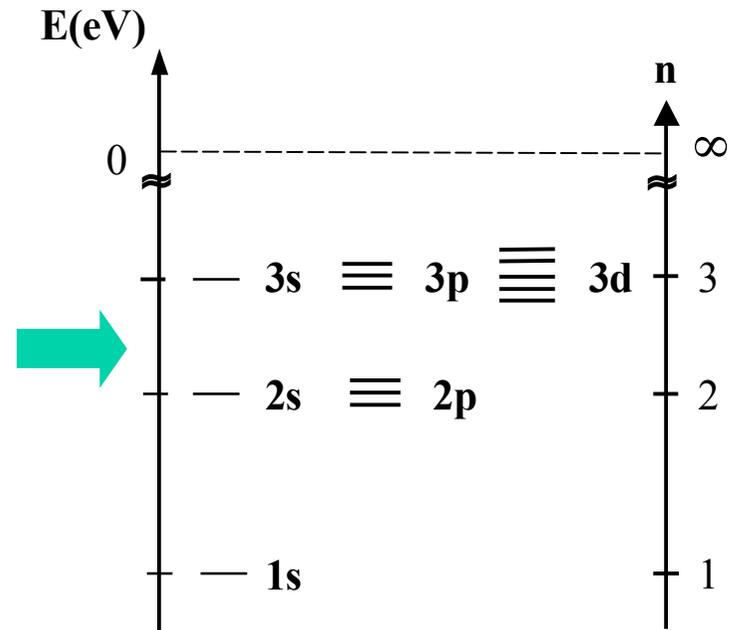
5. Structure électronique des atomes

5.1. Diagrammes d'énergie

- Hydrogène et **hydrogénoïdes**
 (**hydrogénoïde**: UN seul électron; $Z \neq 1$)
exemple : ${}^2\text{He}^+$

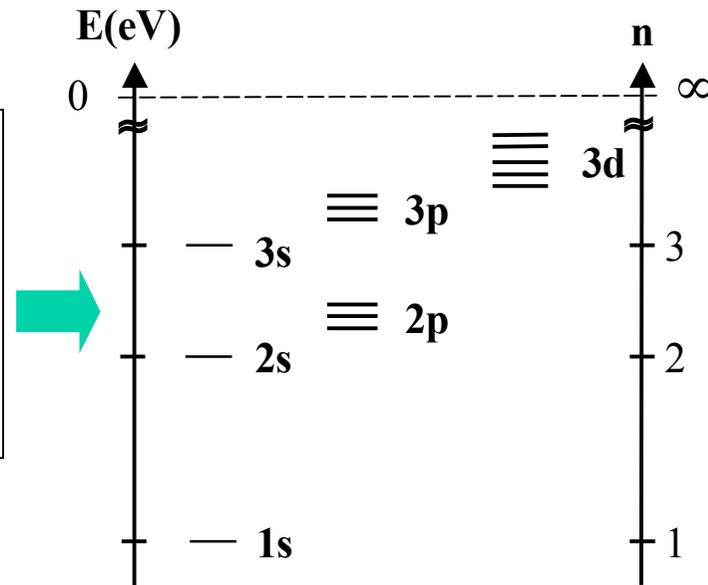
\Rightarrow E ne dépend que de n : $E_{(eV)} = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$

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



- Atomes polyélectroniques**

E dépend de n et de l : il y a levée de dégénérescence des sous-couches *s, p, d, f* d'une même couche électronique.

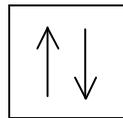


5.2. Répartition des électrons ou configuration électronique

1) 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, $s = +1/2$ ou $-1/2$.
- 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**.

2) 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.**
- 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"**

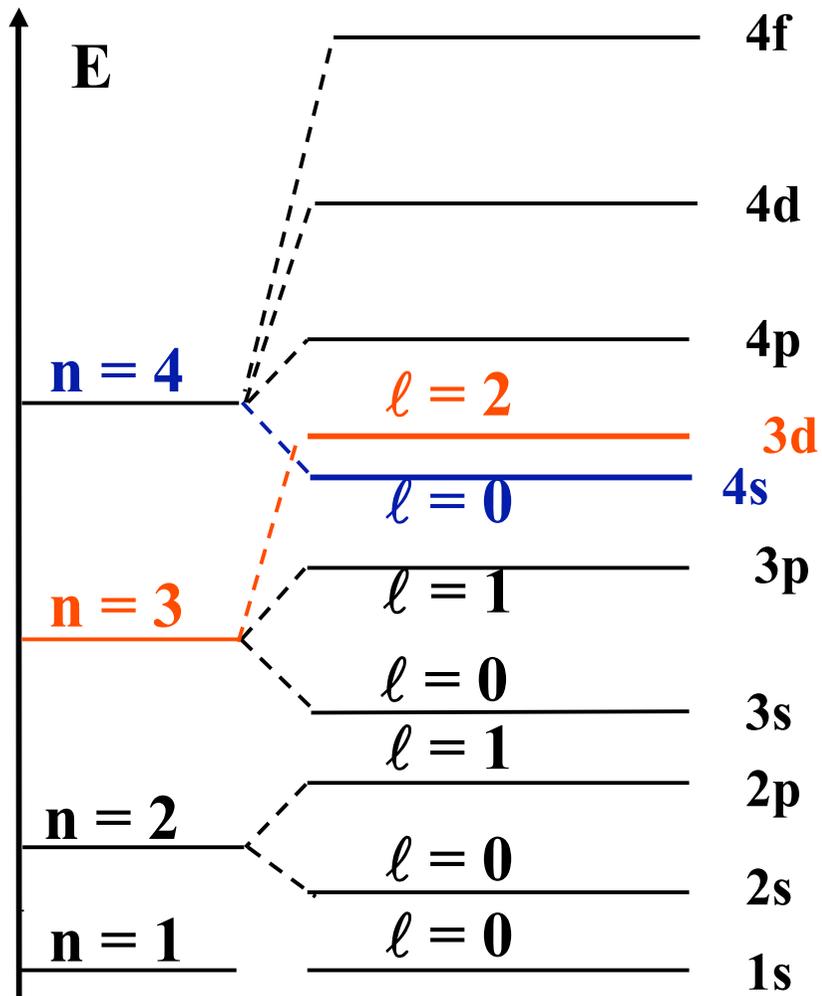
$$(n+l) \searrow \Rightarrow E \swarrow$$

pour des niveaux ayant le même (n+l) : $n \searrow \Rightarrow E \swarrow$

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

- La règle de Klechkowski :

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 :

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

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

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

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 :

${}_8\text{O}$ (8 électrons à placer) : $1s^2 / 2s^2, 2p^4 \Rightarrow$ électrons de cœur / électrons de valence

${}_{26}\text{Fe}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / \underline{4s^2, 3d^6}$

Il est préférable d'écrire : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / \underline{3d^6, 4s^2}$

Exceptions à la règle de Klechkowski.

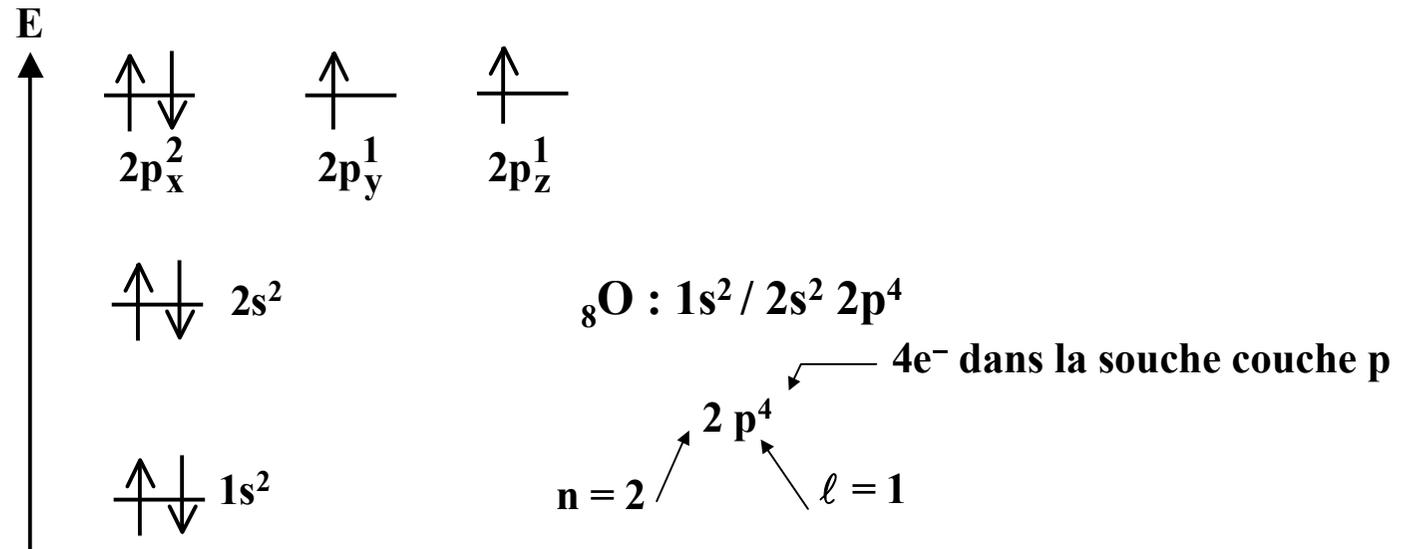
Exemples :

- le chrome : ${}_{24}\text{Cr} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^5, 4s^1$ et non pas : $3d^4, 4s^2$

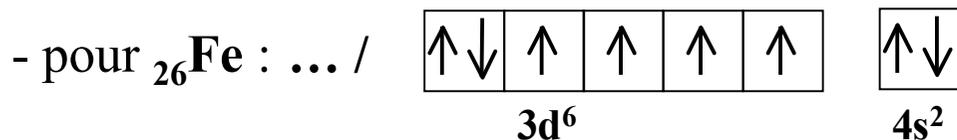
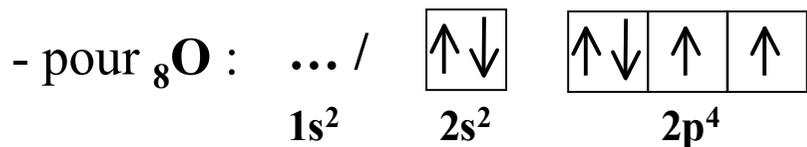
- le cuivre : ${}_{29}\text{Cu} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^{10}, 4s^1$ et non pas : $3d^9, 4s^2$

3) Règle de Hund (règle du spin maximal)

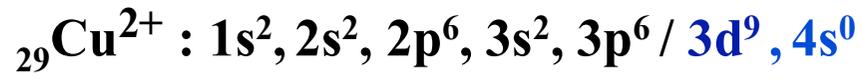
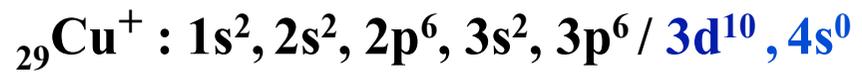
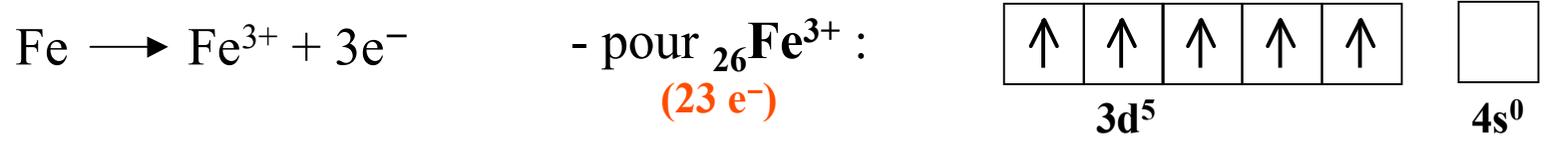
Pour des orbitales atomiques ayant même énergie (dégénérées), les électrons se répartissent avec un nombre maximum de spins parallèles.



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



- Pour écrire la structure électronique d'une espèce ionisée :
 - Cas général : on enlève d'abord les électrons les plus externes (qui correspondent à n le plus grand).
 - Dans le cas des métaux de transition, on enlève donc d'abord les électrons « s »



6. La classification périodique des éléments

6.1. 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 **ont généralement même structure électronique externe**, donc souvent des propriétés chimiques ou physiques voisines (attention : ne pas généraliser !).

- La classification peut être divisée en 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 $1 \leq x \leq 6$, sauf pour ${}_2\text{He}$ où $x = 0$) ; colonnes 13 à 18.

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**".

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).

Bloc <i>s</i>														Bloc <i>p</i>																																																										
1	2													13	14	15	16	17	18																																																					
1H																			2He																																																					
3	4	Bloc <i>d</i>												5	6	7	8	9	10																																																					
Li	Be	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																							
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																																																							
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																																																							
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																																							
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																																																							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																																							
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																																																							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																																							
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110																																																															
Fr	Ra	Ac																																																																						
		<table border="1"> <tbody> <tr> <td>58</td> <td>59</td> <td>60</td> <td>61</td> <td>62</td> <td>63</td> <td>64</td> <td>65</td> <td>66</td> <td>67</td> <td>68</td> <td>69</td> <td>70</td> <td>71</td> </tr> <tr> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Td</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> <td>Lu</td> </tr> <tr> <td>90</td> <td>91</td> <td>92</td> <td>93</td> <td>94</td> <td>95</td> <td>96</td> <td>97</td> <td>98</td> <td>99</td> <td>100</td> <td>101</td> <td>102</td> <td>103</td> </tr> <tr> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lw</td> </tr> </tbody> </table>															58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Td	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																																											
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Td	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																											
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																																											
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																																																											
		Bloc <i>f</i>																																																																						

6.2. Propriétés physiques des éléments

Trois catégories:

Les métaux

- Ils sont situés à gauche et au centre de la classification.
- Ils sont tous solides à température ambiante (25°C), excepté le mercure ($_{80}\text{Hg}$) 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.
- Ils sont solides ou gazeux à 25°C, exceptionnellement liquide (le dibrome, Br_2).
- Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur, isolants électriques.
(sauf le carbone isolant ou conducteur).

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 ($_{14}\text{Si}$) et le Germanium ($_{32}\text{Ge}$) utilisés en électronique).

Remarque : L'hydrogène est un cas à part ; c'est un gaz moléculaire (H_2) à 25°C. Il peut donner un ion positif (H^+), mais aussi l'ion hydrure (H^-).

6.3. Les familles ou colonnes

Colonne 1 : les alcalins

La structure électronique externe est : ns^1

⇒ cations monovalents (Na^+ , K^+ , ...)

⇒ **oxydes basiques**: $Na_2O + H_2O \rightarrow 2 NaOH$

Colonne 2 : les alcalino-terreux

La structure électronique externe est : ns^2

⇒ **cations bivalents** (Mg^{2+} , Ca^{2+} , ...)

⇒ des **oxydes basiques** : $2 CaO + H_2O \rightarrow 2 Ca(OH)_2$

Colonnes 3 à 12 : les métaux de transition

Leur structure électronique externe est : $(n-1)d^x, ns^2$ (ns^1 ou ns^0) avec $1 \leq x \leq 10$.

⇒ **cations à valences multiples** (Fe^{2+} , Fe^{3+} ; Cu^+ , Cu^{2+} ...)

Colonne 13 : la famille du bore

La structure électronique externe de ces éléments est : ns^2, np^1

Colonne 14 : la famille du carbone

La structure électronique externe est : ns^2, np^2

Ils forment principalement des **liaisons de covalence**

Colonne 15 : la famille de l'azote

La structure électronique externe est : ns^2, np^3

⇒ principalement des **liaisons de covalence**

⇒ des **oxydes acides** ($N_2O_3, N_2O_5, P_2O_5 \dots$) : $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2 HNO_3$

Colonne 16 : la famille de l'oxygène ou chalcogènes

Leur structure électronique externe est : ns^2, np^4

⇒ **ions négatifs** (O^{2-}, S^{2-}, \dots)

⇒ **oxydes acides** ($SO_2, SO_3 \dots$) : $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Colonne 17 : les halogènes

Leur structure électronique externe est : ns^2, np^5

Ils donnent des **anions monovalents** ($F^-, Cl^-, Br \dots$)

Colonne 18 : les gaz rares

La structure électronique externe est ns^2, np^6 , sauf pour He ($1 s^2$)

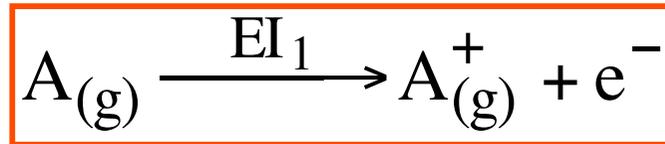
La configuration de gaz rare correspond à la saturation de la couche électronique externe :

⇒ ils présentent une **grande inertie chimique**, mais leur réactivité augmente avec Z , ainsi le xénon (${}_{54}Xe$) donne des composés stables lorsqu'il se combine avec des atomes électronégatifs comme O et F ($XeF_2, XeF_4, XeOF_4, XeO_3$)

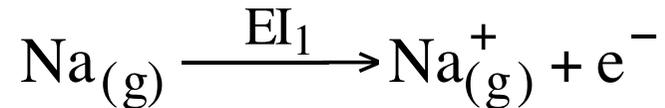
6.4. Caractéristiques atomiques et périodicité

a. Energie d'ionisation

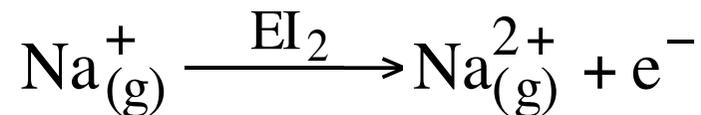
- L'énergie de première ionisation, EI_1 , est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome isolé, A (état gazeux) pour lui arracher un électron selon la réaction :



$$EI_1 > 0$$



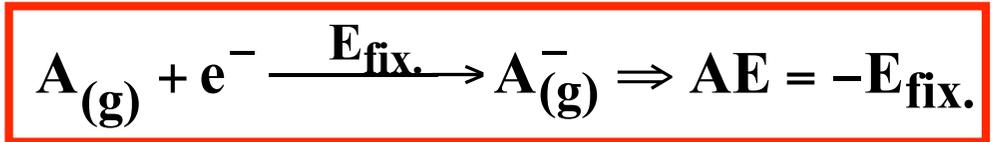
- l'énergie de $n^{\text{ème}}$ ionisation EI_n correspond à la réaction :



$$EI_2 > EI_1$$

b. Affinité électronique, AE

L'affinité électronique AE est l'opposé "en signe" de l'énergie de fixation $E_{\text{fix.}}$ d'un électron à un atome isolé A :

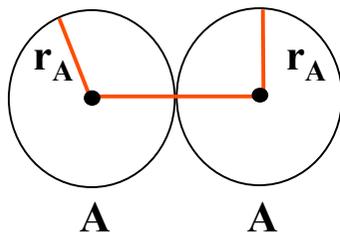


Contrairement à l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique peut être positive ou négative.

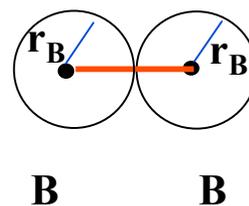
Si $\text{AE} > 0$: A^{-} a alors une énergie plus faible que A : l'ion A^{-} est plus stable que A.

c. Rayon de covalence r_c

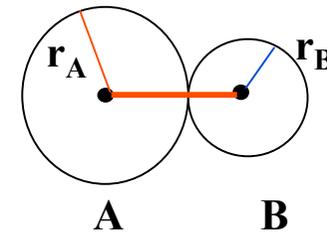
• C'est le rayon d'un atome engagé dans une liaison de covalence simple. Il est égal à la demi-distance entre les deux noyaux de deux atomes identiques associés par une simple liaison de covalence.



$$d_{\text{AA}} = 2r_{\text{A}}$$



$$d_{\text{BB}} = 2r_{\text{B}}$$



$$d_{\text{AB}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}}$$

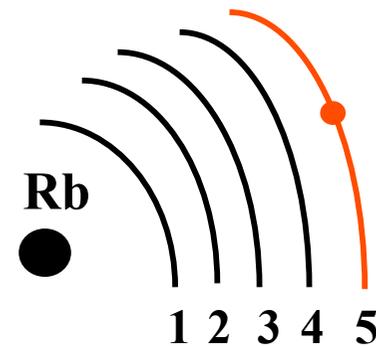
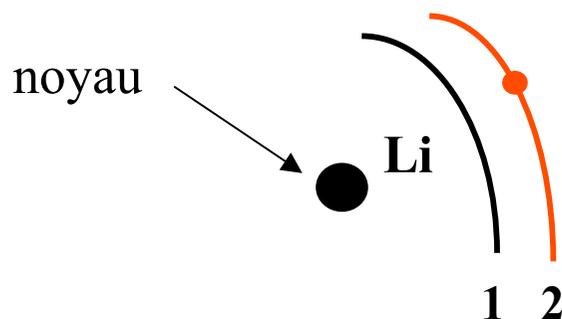
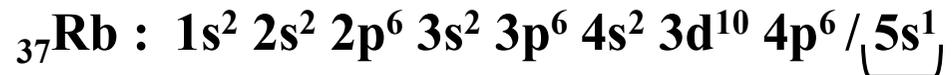
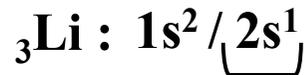
Variation de EI dans le tableau périodique

1. 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 augmente**)
"Effet distance"
- la force d'attraction noyau - e⁻ périphérique diminue (e⁻ de plus en plus libre)

➡ **l'énergie d'ionisation diminue**

Exemple :



Effet distance : $EI_1(\text{Rb}) < EI_1(\text{Li})$

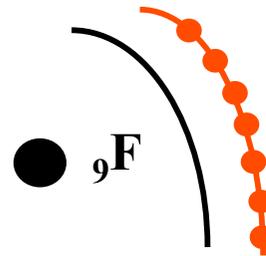
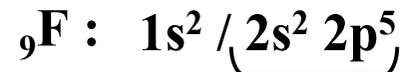
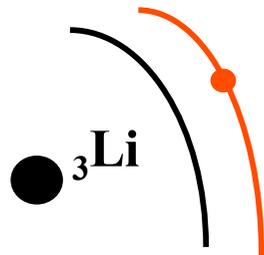
$EI_1(\text{Rb}) = 402 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $EI_1(\text{Li}) = 520 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2. 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**"
- la force d'attraction noyau - e⁻ périphérique augmente
- la distance noyau - électron périphérique diminue (**le rayon diminue**)

➡ **l'énergie d'ionisation augmente**

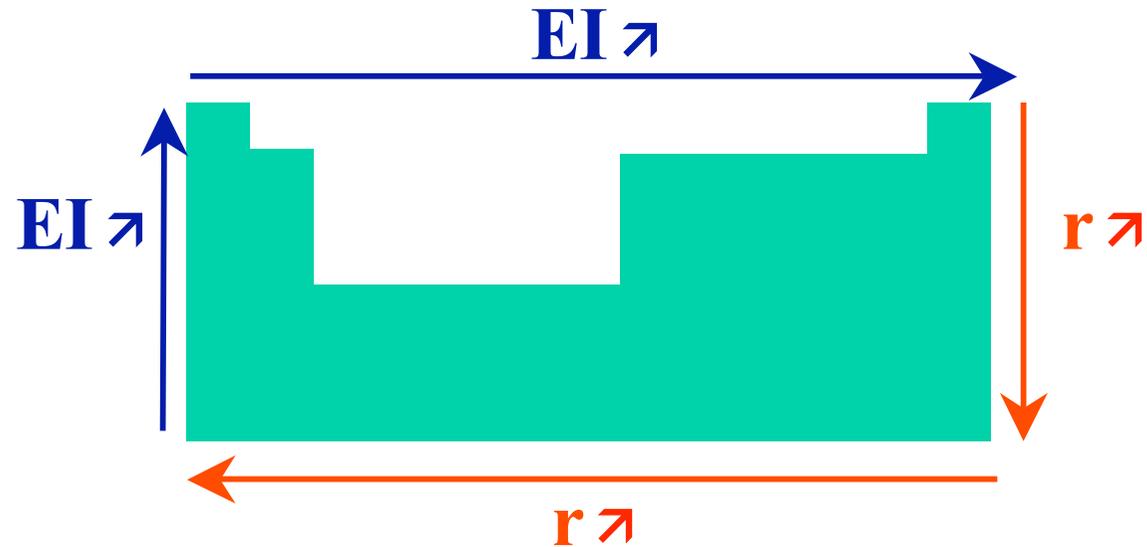
Exemple :



Effet de charge : $EI_1(\text{F}) > EI_1(\text{Li})$

$EI_1(\text{F}) = 1681 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $EI_1(\text{Li}) = 520 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Résumé:



d. L'électronégativité « 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 \Rightarrow apparition de charges partielles



Echelles d'électronégativité

- **L'échelle 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_1 , et de l'affinité électronique, AE .

$$EN = \frac{(EI_1 + AE)}{2} \quad (\text{en eV})$$

- **Echelle de Pauling**

Elle est basée sur les **énergies de dissociation des liaisons** de molécules diatomiques simples : E_{A-A} , E_{B-B} et E_{A-B} : énergies en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour rompre les liaisons A-A, B-B et A-B.
La différence d'électronégativité entre les éléments B et A est donnée par :

$$|EN_{(B)} - EN_{(A)}| = \Delta^{1/2}$$

Δ = énergie de résonance
 Δ est exprimé en eV

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

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

$$\text{Comme : } 1\text{eV} = 96,47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ; (96,47)^{-1/2} = 0,102$$

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

L'échelle de Pauling est une échelle relative : « EN » de F = 4,0 (en eV^{1/2})

Application : cas de HF (fluorure d'hydrogène)

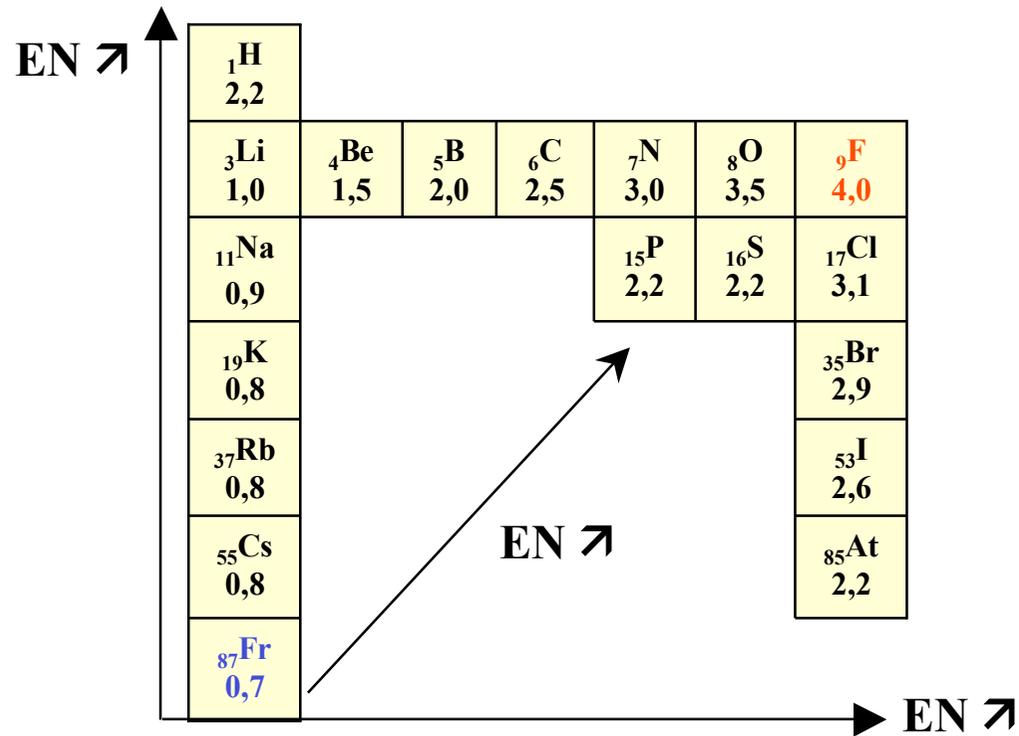
$$\begin{array}{l}
 E_{\text{H-H}} = 432 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \left| \text{EN}_{(\text{B})} - \text{EN}_{(\text{A})} \right| = 0,102 \cdot \sqrt{E_{\text{A-B}} - \sqrt{E_{\text{A-A}} \cdot E_{\text{B-B}}}} \\
 E_{\text{F-F}} = 153 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \left| \text{EN}_{(\text{F})} - \text{EN}_{(\text{H})} \right| = 0,102 \cdot (306)^{1/2} = 1,8 \\
 E_{\text{H-F}} = 563 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{EN}_{(\text{H})} = 4 - 1,8 = 2,2 \text{ (eV}^{1/2}\text{)}
 \end{array}$$

$$E_{\text{H-F}} (\text{cov. à } 100 \%) = (432 \times 153)^{1/2} = 257 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta = 563 - 257 = 306 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta = 306 / 96,47 = 3,17 \text{ eV}$$

$$(\Delta)^{1/2} = (3,17)^{1/2} = 1,8 \text{ eV}^{1/2}$$



*Quelques valeurs des électronégativités dans l'échelle de Pauling
(valeurs indiquées en $eV^{1/2}$)*

EN augmente :
de gauche à droite dans une période
et
de bas en haut dans une colonne.