

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ATOMES ET TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

« Il est plus facile de désintégrer un atome qu'un préjugé »
Albert Einstein

I – LE RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE¹

1.1 Description

La lumière est une infime partie de l'ensemble du rayonnement électromagnétique. Ce dernier est constitué du champ électrique \vec{E} et du champ magnétique \vec{B} (voir cours de physique de PT). Le champ électromagnétique **transporte de l'énergie**, c'est une onde, c'est-à-dire un phénomène ondulatoire, caractérisée par :

- Une vitesse de propagation c dans le vide.
- Une fréquence $f = \frac{1}{T}$ (nombre d'oscillations par seconde), c'est une périodicité temporelle.
- Une longueur d'onde λ (distance parcourue pendant le temps d'une oscillation), c'est une périodicité spatiale.

Comme la fréquence est aussi le nombre de longueurs d'onde parcourues pendant une seconde, ces trois grandeurs sont liées par la relation :

$$\lambda = cT = \frac{c}{f}$$

La vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans le vide est toujours la même. C'est une constante universelle qui a été déterminée avec une grande précision et vaut $c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$. Le champ électromagnétique (\vec{E}, \vec{B}) permet d'interpréter un grand nombre de phénomènes, notamment en optique (réflexion, réfraction, interférence, diffraction). La description de ces phénomènes électromagnétiques repose sur les **équations de Maxwell** (qui seront étudiées en PT) telles qu'elles ont été établies à la fin du 19^{ème} siècle.

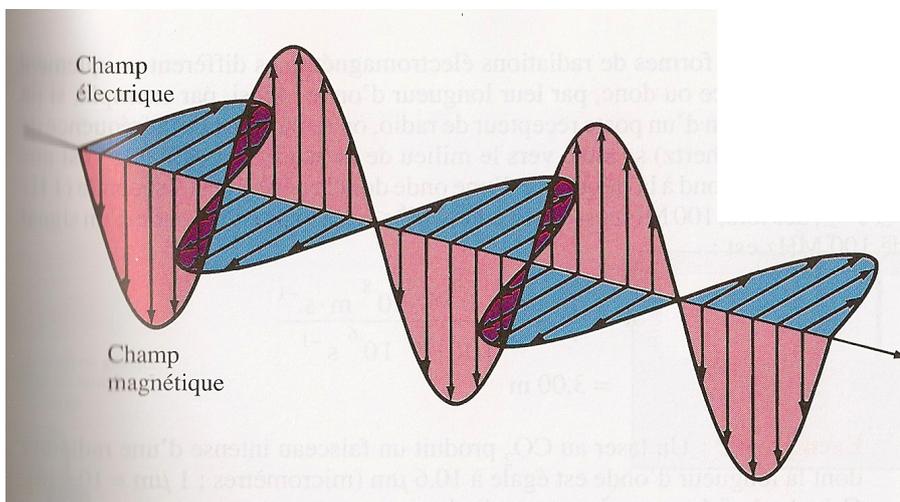


Figure 9.4 Les champs oscillants électriques et magnétiques appartenant à une radiation électromagnétique. Ces champs oscillent conjointement sous forme d'ondes sinusoïdales se déplaçant à angle droit l'une par rapport à l'autre.

¹ Pour plus détails sur les ondes voir le cours de PTSI et sur les ondes électromagnétique en particulier le cours de PT.

Mais la description continue des ondes électromagnétiques a été incapable d'interpréter certains phénomènes mis en évidence au début du 20^{ème} siècle. Il fallut alors faire appel à une description **discontinue, corpusculaire** du rayonnement : c'est la **théorie des quanta**, mise au point par Planck (1900). Dans cette théorie, l'énergie transportée par le rayonnement est quantifiée, chaque « grain » de rayonnement ou **photon** possédant le quantum d'énergie $E = hf$, f étant la fréquence du rayonnement et h une constante fondamentale, appelée constante de Planck qui vaut : $h = 6,62559.10^{-34}$ J.s.

Le photon est une particule de masse nulle. L'énergie E de chaque photon de fréquence f vaut :

$$E(\text{aspect corpusculaire}) = hf(\text{aspect ondulatoire})$$

Dans cette description du rayonnement, les échanges d'énergie entre matière et rayonnement se faisant de façon discontinue, l'énergie échangée ne peut être inférieure à $E = hf$. $E = hf$ apparaît comme la plus petite énergie pouvant être échangée entre matière et rayonnement, toute énergie échangée étant un multiple de $E = hf$.

Ces deux aspects du rayonnement (aspect ondulatoire et aspect corpusculaire) sont complémentaires et sont décrits de façon cohérente dans le cadre de la physique quantique élaborée dans les années 1930.

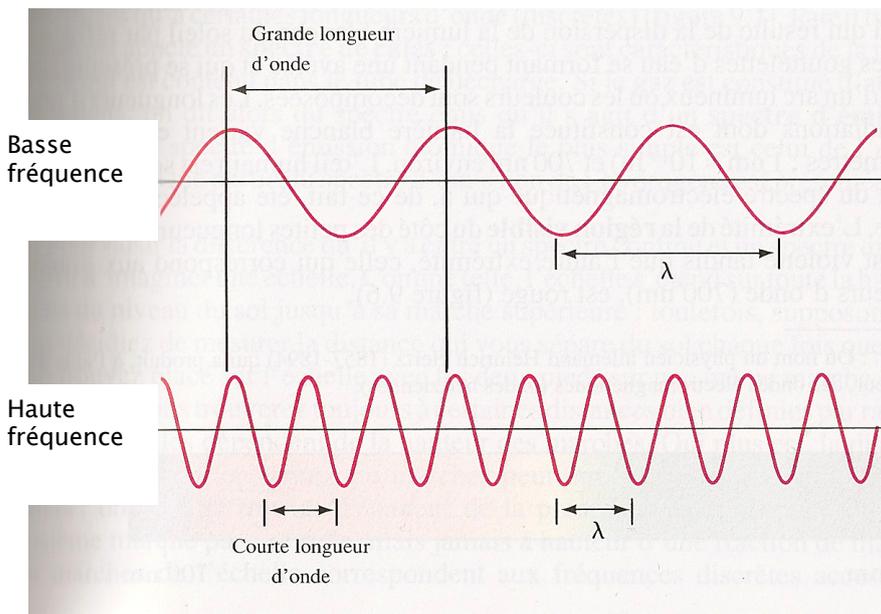


Figure 9.5 Deux variétés d'ondes, l'une se caractérisant par une longueur d'onde (λ) trois fois supérieure à celle de l'autre. Si ces deux ondes se propagent d'un côté à l'autre de la page avec la même vitesse, trois crêtes de l'onde du bas passeront en un point donné pour seulement une crête de l'onde du haut. Dès lors, la fréquence de l'onde du bas est trois fois supérieure à celle de l'onde du haut.

1.2 Le spectre électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique comprend toutes les longueurs d'onde réparties de façon continue, mais l'œil humain n'est sensible qu'à un infime domaine de l'ensemble du spectre électromagnétique: ce domaine est compris entre $\lambda = 400$ nm (couleur violette) et $\lambda = 800$ nm (couleur rouge). La figure ci-dessous représente l'ensemble du spectre (en longueur d'onde, wavelength en anglais, en fréquence et en énergie), la séparation entre les domaines est indicative et n'a rien de physique puisque λ varie de façon continue.

² Attention, le même lettre est utilisé pour désigner le vecteur champ électrique \vec{E} et l'énergie E .

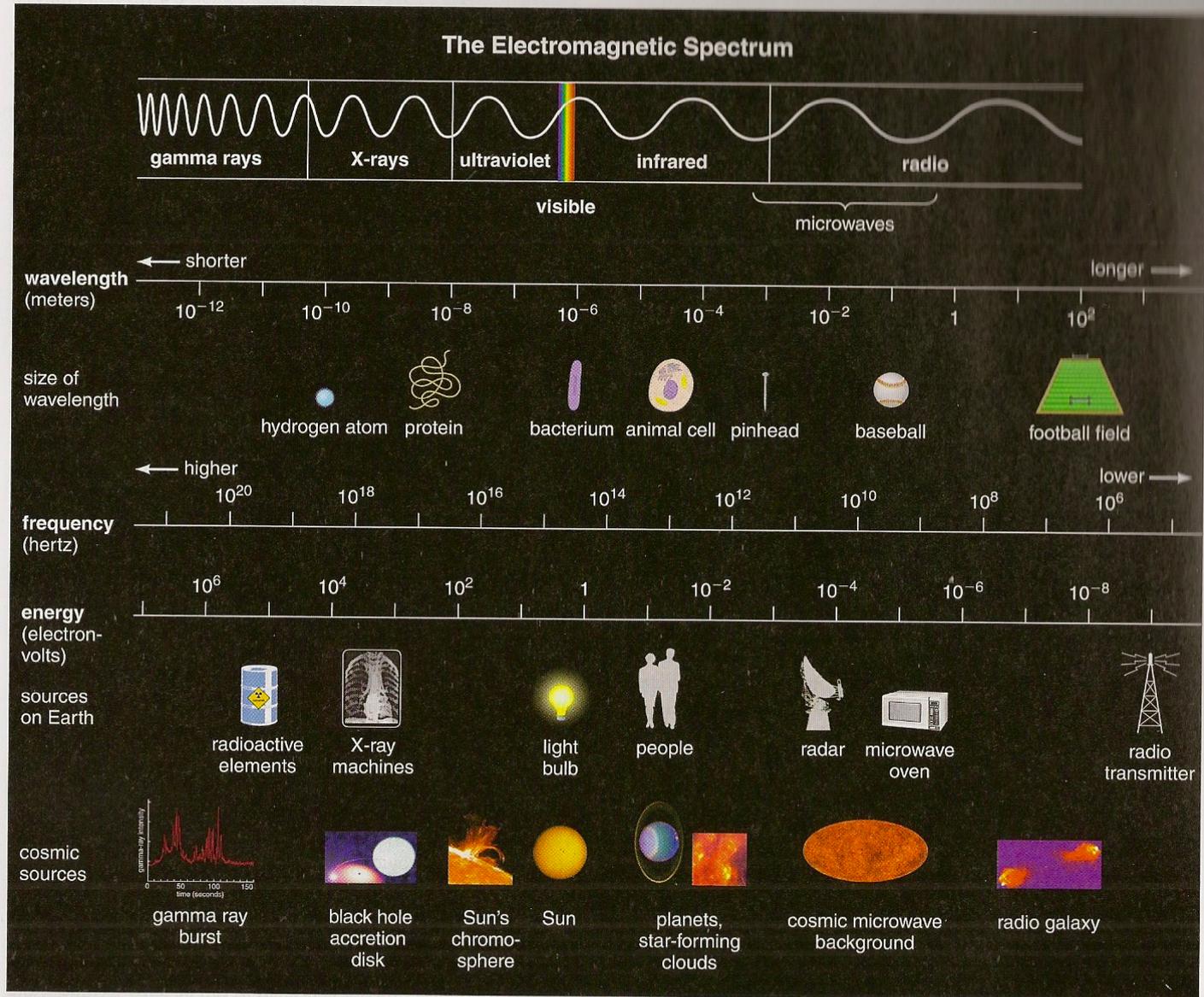


FIGURE 5.7 Interactive Figure The electromagnetic spectrum. Notice that wavelength increases as we go from gamma rays to radio waves, while frequency and energy increase in the opposite direction.

II – RAIES SPECTRALES DE L'ATOME D'HYDROGENE

2.1 Description du spectre

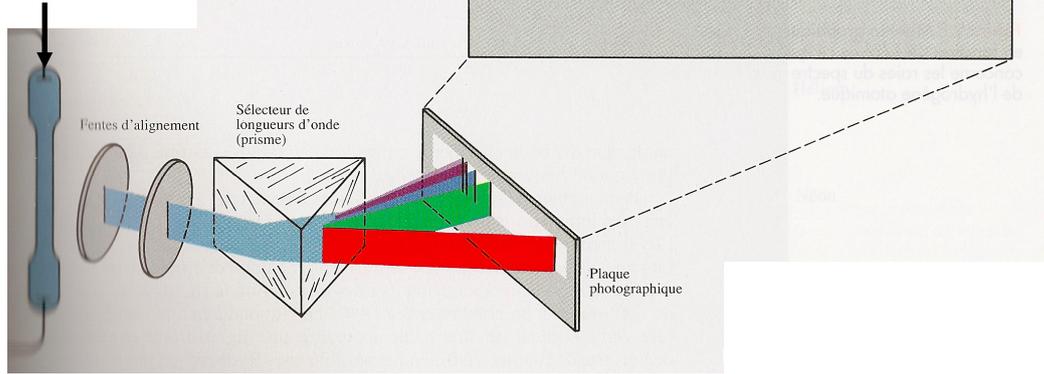
Dans son état normal, la matière n'émet aucun rayonnement. Mais lorsqu'elle est « excitée » c'est-à-dire lorsqu'on lui fournit de l'énergie, elle peut « restituer » cette énergie sous forme lumineuse (ou plus généralement sous forme de rayonnement électromagnétique). L'énergie fournie peut l'être sous forme thermique ou électromagnétique.

Lorsque l'on excite un gaz de dihydrogène (par exemple par décharge électrique), on observe l'émission de lumière visible dont l'étude est faite, par exemple, avec un spectroscope à prisme (voir TP d'optique).

L'étude expérimentale du spectre est très simple car il est composé d'un petit nombre de raies dans le visible (4) (voir figure ci-dessous).

Figure 9.7 Représentation schématique d'un spectromètre atomique. Lorsqu'une étincelle jaillit dans le tube à décharge, les molécules du gaz qu'il contient (dans ce cas-ci, de l'hydrogène) se dissocient en atomes, lesquels n'émettent que des radiations de fréquences bien précises. Cette radiation est transformée en un faisceau à l'aide de fentes d'alignement ; le faisceau traverse ensuite un sélecteur de longueurs d'onde (par exemple, un prisme) puis vient impressionner une plaque photographique. Il en résulte un spectre de raies. Les longueurs d'onde des raies qui apparaissent dans ces spectres dépendent de la nature du gaz dont a été rempli le tube de décharge.

Hydrogène gazeux dans un tube à décharge



2.2 Constante de Rydberg

Le premier travail des chercheurs, après l'observation et l'étude expérimentale du spectre, fut de rechercher une relation empirique entre les caractéristiques des différentes raies spectrales.

Cette relation prend une forme particulièrement simple si la raie :

nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$. C'est Balmer qui établit cette relation en 1885 :

$$\sigma = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$$

m est un entier pouvant prendre les valeurs 3,4,5,... et R_H la **constante de Rydberg** déterminée de façon expérimentale.

Suivant les valeurs de m , on retrouve les 4 radiations du spectre visible :

$$m = 3 \rightarrow \lambda = 656 \text{ nm}$$

$$m = 4 \rightarrow \lambda = 486 \text{ nm}$$

$$m = 5 \rightarrow \lambda = 434 \text{ nm}$$

$$m = 6 \rightarrow \lambda = 410 \text{ nm}$$

Au-delà de $m = 6$, on a $\lambda < 400 \text{ nm}$, on se trouve dans l'ultraviolet. On constate que les raies sont de plus en plus rapprochées au fur et à mesure que l'entier m devient plus grand.

2.3 Formule de Ritz

Ritz a généralisé la relation de Balmer aux autres séries de l'atome d'hydrogène :

$$\sigma = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad m \text{ et } n \text{ deux entiers avec } m > n$$

Série de	$n = 1$ Lyman (1916)	$n = 2$ Balmer (1885)	$n = 3$ Paschen (1908)	$n = 4$ Brackett (1922)	$n = 5$ Pfund (1924)
Domaine	UV lointain	Visible et proche UV	Infrarouge		

III – INTERPRÉTATION DE BOHR

A la fin du 19^{ème} siècle la physique du « continu » était incapable de donner une interprétation théorique de ce spectre. Nous allons étudier la première interprétation théorique, celle proposée par le physicien Danois Niels Bohr (1913). Ce dernier joua un rôle de premier plan dans l'élaboration de la physique quantique. Les hypothèses « ad hoc » formulées par Bohr en 1913, qui mélangent physique classique et quantification, sont en contradiction avec la théorie quantique actuelle. Mais à cause de l'importance historique de cette théorie (qui fut le premier jalon vers une théorie quantique complète), de sa simplicité et de l'excellent résultat qu'elle fournit pour l'atome d'hydrogène, nous allons développer l'interprétation de Bohr qui doit être considéré comme une application du cours de physique.

3.1 Un modèle en sciences physiques

Toute théorie, dans le domaine des sciences expérimentales, ne peut s'élaborer que si l'on fait le choix d'un **modèle**, c'est-à-dire si l'on représente le phénomène étudié par une image, cette image permettant une mathématisation du problème étudié. Autrement dit à partir d'un modèle censé représenter le phénomène étudié, on peut développer toute une série de calculs aboutissant à des résultats que l'on confronte avec l'expérience. Si cette vérification est bonne, le modèle a été correctement choisi pour la description du phénomène étudié. Dans le cas contraire, il faut affiner le modèle, c'est-à-dire modifier certains paramètres qui le décrivent jusqu'à concordance entre les calculs théoriques et les réalités expérimentales. Mais, toute théorie, reposant sur le choix d'un modèle, peut être limitée, c'est-à-dire qu'elle permet d'interpréter seulement un certain nombre de faits ; alors cette théorie est remplacée par une théorie plus générale par le choix d'un modèle plus approprié. N'oublions pas également que, si une théorie doit interpréter les faits expérimentaux connus, elle doit également permettre de découvrir de nouveaux phénomènes.

3.2 L'atome d'hydrogène selon Bohr (1913)

Cette partie sera étudiée plus tard en détail comme application du cours de mécanique

système physique étudié : un **proton** et un **électron**. Par analogie avec le système solaire, on suppose que l'électron décrit une **trajectoire circulaire de rayon r** (cette hypothèse est erronée à l'heure actuelle) autour du proton supposé fixe.

Application du principe fondamental de la dynamique à l'électron :

L'électron est soumis à la force électrostatique de la part du proton ; de plus en utilisant l'expression de l'accélération pour un mouvement circulaire, on obtient :

$$\vec{f} = m\vec{a} = -m \frac{v^2}{r} \vec{u}_r = \frac{(-e)e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_r \text{ avec } \vec{u}_r \text{ vecteur unitaire dans la direction proton-électron, ainsi :}$$

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

Expression des énergies :

Energie cinétique : $E_c(r) = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$, énergie potentielle d'interaction électrostatique :

$$E_p(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \text{ et énergie totale : } E(r) = E_c(r) + E_p(r) = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 r}.$$

Conditions de quantification :

Moment cinétique de l'électron : $\vec{L} = m\vec{v} \wedge \vec{r}$ soit $L = mvr$

Bohr a introduit une hypothèse « ad hoc » en **quantifiant le moment cinétique** de l'électron tel que : $L = mvr = n\hbar$ avec n entier naturel et $\hbar = h/2\pi$. Cette hypothèse, erronée de nos jours, a permis de trouver néanmoins les expressions littérales exactes des énergies et rayons quantifiés de

l'atome d'hydrogène. Cette condition donne : $v^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$.

Résultats : On obtient ainsi l'expression de l'énergie et du rayon de l'électron

$$E_n = \frac{-|E_1|}{n^2} \text{ avec } |E_1| = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13.6 \text{ eV et } r_n = n^2 a_0 \text{ avec } a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 52,9 \text{ pm}$$

3.3 Discussion et conséquences du modèle de Bohr

A chaque valeur du nombre entier n correspond une valeur de l'énergie de l'électron ainsi qu'une valeur possible du rayon de la trajectoire circulaire stable ou **orbitale**. Ainsi l'état physique de l'électron est caractérisé par un nombre entier n , appelé **nombre quantique principal**, et non plus comme en mécanique newtonienne par son vecteur position et son vecteur vitesse. Quand l'électron passe d'une orbitale d'énergie E_n à une orbitale d'énergie $E_m > E_n$, il **absorbe** un photon de fréquence $\nu_{n,m}$ tel que $E_m - E_n = hf_{n,m}$. De même, quand l'électron passe d'une orbitale d'énergie E_m à une orbitale d'énergie $E_n < E_m$, il **émet** un photon de fréquence $f_{n,m}$. Ce processus est schématisé sur la figure ci-dessous



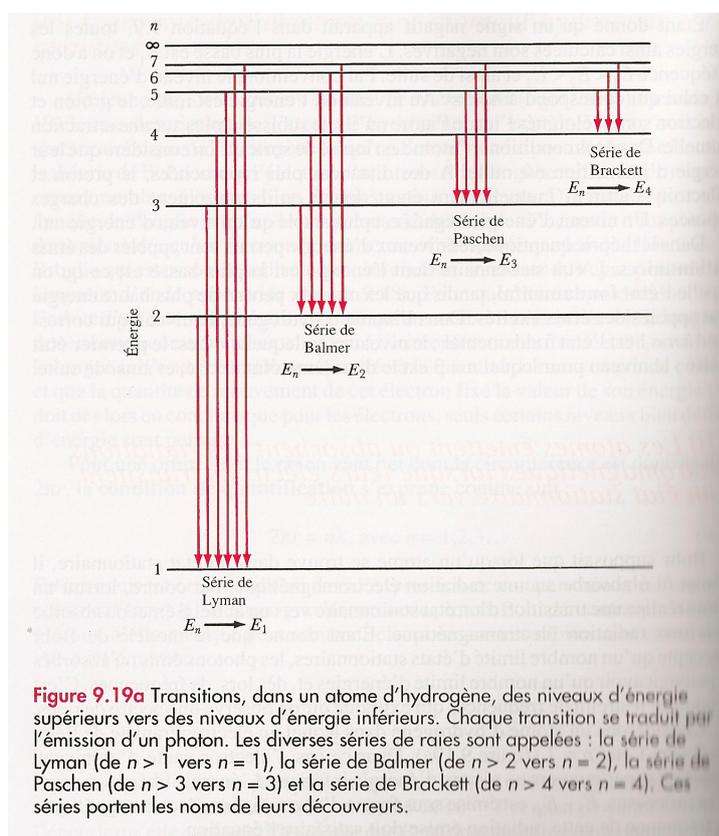
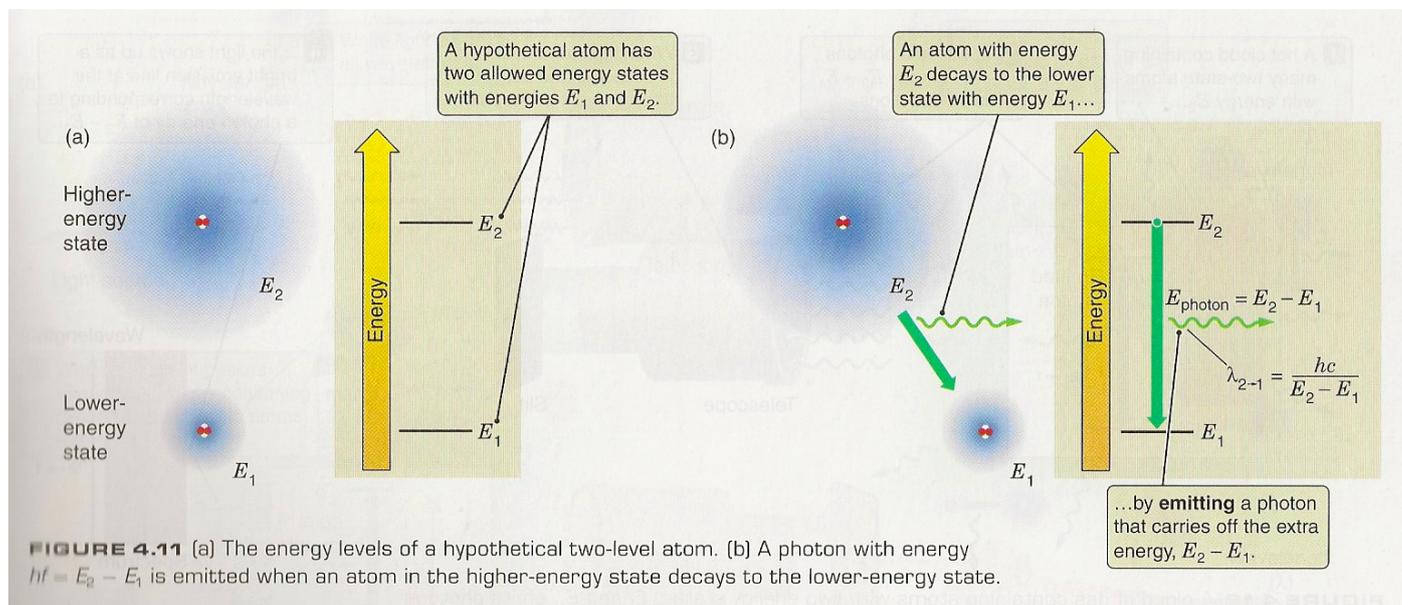
Niels Bohr (1885-1962), physicien Danois, prix Nobel de physique en 1922. Il fut l'un des principaux artisans de l'édification de la physique quantique.

Si on remplace E_n et E_m par leur expression déduite du modèle de Bohr, on a :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} = \frac{E_m - E_n}{hc} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

Cette expression est identique à celle de Ritz en posant :

$$R_H = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c}$$



On trouve en faisant l'application numérique $R_H = 109737,8 \text{ cm}^{-1}$ ce qui est en excellent accord avec la valeur de la mesure expérimentale.

Le modèle de Bohr permet de retrouver avec succès le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène observé expérimentalement. La figure page 8 donne le diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène. L'hydrogène, dans son état **fondamental** ou non excité, occupe le **niveau de plus basse énergie**, c'est-à-dire $n = 1$, $E_1 = -13,6 \text{ eV}$.

3.4 Cas des autres atomes

Pour les autres atomes, les diagrammes d'énergie observés expérimentalement sont beaucoup plus complexes. Le modèle de Bohr à un seul nombre quantique ne permet absolument pas de les interpréter théoriquement. Il faut alors faire appel à la physique quantique. Dans ce cas, les niveaux d'énergie des divers électrons de l'atome sont décrits cette fois par **plusieurs nombres quantiques**, comme nous allons le voir.

IV – LA PHYSIQUE QUANTIQUE : QUELQUES MOTS

Cette partie n'est pas au programme, elle est avant tout culturelle.

4.1 Les inégalités d'Heisenberg

En physique classique (ou de Newton), une particule (par exemple l'électron sur lequel nous raisonnerons par la suite) est décrit par la donnée de son vecteur position $\vec{r}(t)$ et de son vecteur vitesse $\vec{v}(t)$ à un instant t donné. La connaissance des forces subies par cette particule et des conditions initiales permet, par application du principal fondamental de la dynamique, de déterminer $\vec{r}(t)$ et $\vec{v}(t)$. Ainsi, il est possible de déterminer simultanément la position et la vitesse d'une particule dans le monde « macroscopique » régi par la physique classique.

Ce n'est pas le cas dans le monde submicroscopique : **toutes les grandeurs physiques du monde macroscopique ne sont pas observables simultanément dans le monde submicroscopique**. C'est le cas de toutes les grandeurs dites « conjuguées » dont le produit est homogène à une « action » : énergie et durée, position et quantité de mouvement...

De telles grandeurs sont dites incompatibles et sont soumises aux inégalités de Heisenberg, établies par ce dernier en 1926.

a) Inégalité d'Heisenberg : énergie et durée

Si un système physique est dans un état d'énergie E qui est dispersée dans un intervalle de largeur ΔE , ce système a une durée de vie de l'ordre de Δt tel que :

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}$$



Werner Karl Heisenberg, (5 décembre 1901 - 1er février 1976) est un physicien allemand. C'est un des pères fondateurs de la physique quantique. Il a reçu le prix Nobel de physique en 1932.

L'énergie d'un état n'est définie avec précision ($\Delta E \rightarrow 0$) que si cet état a une durée de vie très longue ($\Delta t \rightarrow \infty$), c'est-à-dire si cet état est très stable.

b) Inégalité d'Heisenberg : position et quantité de mouvement

Si une particule se trouve à la distance r de l'origine, à Δr près, la norme de sa quantité de mouvement $p = mv$ est dispersée dans un intervalle de largeur Δp tel que :

$$\Delta r \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

La quantité de mouvement d'un système n'est définie avec précision que si le système, dans cet état, a une extension spatiale très grande.

Attention : Les inégalités d'Heisenberg sont des lois fondamentales de la nature et ne sont pas des incertitudes liées aux appareils de mesures.

Exemple 1

i) Soit un « snow boarder » de masse $m = 70 \text{ kg}$ et de vitesse $v = 15 \text{ m.s}^{-1}$ à $\Delta v = 1 \text{ m.s}^{-1}$ près. Sa position est connue à $\Delta r \geq \frac{h}{2\pi m \Delta v}$ soit $\Delta r \geq 1,5 \cdot 10^{-36} \text{ m}$, ce qui est une incertitude dérisoire (beaucoup plus petite que les incertitudes liées aux appareils de mesure). Ainsi le concept de trajectoire défini en mécanique classique est tout à fait pertinent.

ii) Soit un électron dans un atome de masse $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ et de vitesse $v = 2,2 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ à $\Delta v = 0,1 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ près. Sa position est connue à $\Delta r \geq \frac{h}{2\pi m \Delta v}$ soit $\Delta r \geq 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1,2 \text{ nm}$.

Cette incertitude est énorme à l'échelle de l'atome : l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental, décrit dans le modèle de Bohr une trajectoire circulaire de rayon $r = 52,9 \text{ pm}$.

Ce dernier exemple nous conduit à la conclusion suivante :

Dans le monde submicroscopique, on ne peut connaître simultanément la position et la vitesse d'une particule, le concept de trajectoire n'a plus de sens.

4.2 Fonction d'onde

Pour décrire le comportement d'un électron au point $M(x, y, z)$ à l'instant t , la physique quantique substitue à la notion de trajectoire ($\vec{r}(t)$ et $\vec{v}(t)$), une fonction mathématique dans l'espace des complexes $\psi(x, y, z, t)$ appelée **fonction d'onde**.

Seul le module carré de cette fonction d'onde $\psi\psi^* = \psi^2$ a un sens physique. En effet $dP = \psi^2 d\tau$ avec $d\tau = dx dy dz$ représente la **probabilité de trouver l'électron dans le volume $d\tau$** autour du point $M(x,y,z)$ à l'instant t . Ainsi ψ^2 est une **densité de probabilité** de présence ou encore une probabilité de présence par unité de volume.

A l'échelle submicroscopique, on ne peut avoir accès qu'à la probabilité de présence de l'électron en un point de l'espace.

L'interprétation probabiliste de $\psi(x,y,z,t)$ lui impose de vérifier certaines conditions : si nous étendons notre étude à l'univers entier, nous sommes certains d'y trouver la particule ; la probabilité de trouver l'électron dans l'univers est égale à 1. $\psi(x,y,z,t)$ doit donc vérifier la condition suivante, appelée **condition de normalisation** :

$$\iiint_{\text{espace}} \psi\psi^* dx dy dz = 1$$

4.3 Equation de Schrödinger

Nous souhaitons à présent décrire le comportement d'un électron dans un atome en régime stationnaire, c'est-à-dire quand le système étudié est indépendant du temps.

Erwin Rudolf Josef Alexander

Schrödinger, (12 août 1887 à Vienne, mort le 4 janvier 1961) est un physicien autrichien. C'est un autre père fondateur de la physique quantique, il a reçu le prix Nobel de physique en 1933



Pour cela il faut résoudre une équation différentielle ; **l'équation de Schrödinger** (1926) qui est l'équation fondamentale de la physique quantique pour des particules non relativistes (c'est en quelque sorte l'équivalent du principe fondamental de la dynamique pour la physique classique). La résolution de cette équation n'est pas simple. Nous retiendrons qu'elle fait apparaître, pour un électron, un nombre discret de couples de fonction d'onde et d'énergie associée (ψ_i, E_i) , solutions caractérisées par des **nombre quantiques** (nous avons déjà vu dans le cadre du modèle de Bohr le nombre quantique principal n). Les fonctions d'onde solutions ψ_i sont appelées **orbitales atomiques** : leur carré représente la densité de probabilité de présence de l'électron correspondant au niveau d'énergie E_i .

V – LES NOMBRES QUANTIQUES

Nous allons à présent caractériser l'état d'un électron à l'aide des nombres quantiques issus de la résolution de l'équation de Schrödinger. Nous pourrions ainsi décrire les niveaux d'énergie des électrons dans un atome. A présent, tous les résultats que nous allons donner (et qui sont justifiés par la physique quantique) sont à connaître dans le cadre du programme.

5.1 Description de l'état d'un électron dans un atome

En physique quantique, l'état d'un électron d'un atome peut être décrit à l'aide de quatre nombres dits **quantiques** et notés : n, ℓ, m_ℓ, m_s .

✓ n est appelé **nombre quantique principal**, il est lié à l'énergie de l'atome. C'est un nombre entier positif : $n \in \mathbb{N}^*$.

✓ ℓ est appelé **nombre quantique secondaire** ou azimutal, il est lié à la norme du moment cinétique de l'atome. C'est un nombre entier positif ou nul inférieur ou égal à $n-1$: $\ell \in \mathbb{N} \quad 0 \leq \ell \leq n-1$.

✓ m_ℓ est appelé **nombre quantique magnétique**, il est lié à la projection sur un axe du moment cinétique. C'est un entier relatif compris entre $-\ell$ et $+\ell$: $m_\ell \in \mathbb{Z} \quad -\ell \leq m_\ell \leq +\ell$.

✓ m_s est appelé **nombre quantique magnétique de spin**, il n'a pas d'équivalent en physique classique. Pour un électron, m_s peut prendre deux valeurs seulement : $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $m_s = -\frac{1}{2}$.



L'état d'un électron est défini par le quadruplet (n, ℓ, m_ℓ, m_s) .

5.2 Niveau d'énergie d'un électron dans un atome

On a déjà vu que pour l'atome d'hydrogène les niveaux d'énergie de ce dernier étaient quantifiés (c'est-à-dire discrets) et dépendaient du nombre quantique principal n . Pour les autres atomes, l'énergie des électrons est aussi **quantifiée**. Les valeurs des énergies dépendent cette fois du nombre quantique principal n mais aussi du nombre quantique secondaire ℓ . **Ainsi l'énergie d'un atome est égale à la somme des énergies de ses différents électrons : elle est quantifiée.**

Les électrons d'un atome se répartissent sur des niveaux d'énergie caractérisés par le doublet (n, ℓ) .

Par tradition, pour les premières valeurs du nombre ℓ , on associe les lettres suivantes (il s'agit de la notation spectroscopique) :

Valeur de ℓ	0	1	2	3	4
Notation spectroscopique	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>

Le niveau ns correspond au doublet $(n,0)$.

- Le niveau np correspond au doublet $(n,1)$ etc...

Si on considère le niveau $2p$ défini par $n = 2$ et $\ell = 1$, on peut envisager trois valeurs différentes pour $m_\ell = -1, 0, 1$. Les trois triplets np correspondants soit $(2,1,1)$, $(2,1,0)$ et $(2,1,-1)$ définissent trois orbitales atomiques d'égale énergie.

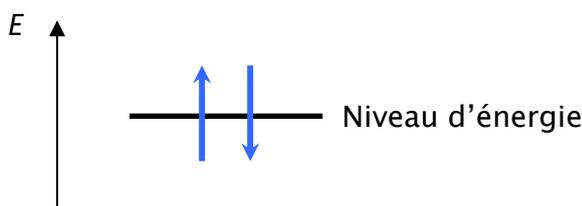
Lorsque à un même niveau d'énergie correspondent plusieurs orbitales atomiques, ce niveau d'énergie est dit **dégénéré**.

Ainsi le niveau $2p$ est dégénéré trois fois. Le tableau ci-dessous résume les résultats précédents.

TABLEAU 9.7 Les valeurs permises de l et m_l pour $n = 1$ à $n = 4$

n	l	m_l	Orbitale	Nombre d'orbitales
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	1
	1	1, 0, -1	2p	3
3	0	0	3s	1
	1	1, 0, -1	3p	3
	2	2, 1, 0, -1, -2	3d	5
4	0	0	4s	1
	1	1, 0, -1	4p	3
	2	2, 1, 0, -1, -2	4d	5
	3	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	4f	7

L'état d'un électron dans un atome est donc décrit par une orbitale, associée à un niveau d'énergie orbitalaire et par un état de **spin**, correspondant à l'une des deux valeurs possibles du nombre quantique magnétique de spin. On peut dire alors que l'électron « **occupe** » le niveau d'énergie orbitalaire, on le représente schématiquement comme ci-dessous.



L'électron est représenté par une flèche orientée :

- vers le haut pour $m_s = +1/2$
- vers le bas pour $m_s = -1/2$

L'expression « occupe » est abusive car une orbitale atomique ne peut exister seul, elle est liée à la présence d'un électron.

Il nous reste maintenant à savoir comment classer les différents niveaux d'énergie suivant la valeur croissante de leur énergie et comment répartir les différents électrons de l'atome sur ces niveaux d'énergie. C'est l'objet du paragraphe suivant.

TABLEAU 9.8 Les combinaisons permises des quatre nombres quantiques pour $n = 1$ à $n = 3$

n	l	m_l	m_s
1	0	0	+1/2 ou -1/2
2	0	0	+1/2 ou -1/2
		1	+1/2 ou -1/2
	1	0	+1/2 ou -1/2
		-1	+1/2 ou -1/2
3	0	0	+1/2 ou -1/2
		1	+1/2 ou -1/2
		0	+1/2 ou -1/2
	1	-1	+1/2 ou -1/2
		2	+1/2 ou -1/2
		1	+1/2 ou -1/2
	2	0	+1/2 ou -1/2
		-1	+1/2 ou -1/2
		-2	+1/2 ou -1/2

VI – CONFIGURATION ELECTRONIQUE D'UN ATOME

6.1 Configuration électronique

Etablir la configuration électronique d'un atome, ou d'un ion monoatomique, dans un état donné, consiste à indiquer la répartition, dans cet état, des électrons dans les différentes orbitales atomiques $1s, 2s, 2p, 3s...$, le nombre d'électrons étant noté en exposant (cf tableau page 13).

- Une orbitale atomique caractérisée par n est aussi appelée une **couche**.
- A chaque couche correspondent différentes **sous-couches** caractérisées par les couples (n, ℓ) .

La notation $1s^2$ signifie que deux électrons occupent l'orbitale atomique $1s$. Pour établir la configuration électronique d'un atome polyélectronique dans son **état fondamental** (l'état de plus basse énergie), nous allons utiliser les règles présentées ci-après.

6.2 Principe d'exclusion de Pauli (1925)



Dans un édifice monoatomique, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) identiques.

Ainsi, deux électrons qui occupent une sous-couche $1s$ sont décrits par le quadruplet $(1,0,0,+1/2)$ pour l'un et $(1,0,0,-1/2)$ pour l'autre. Ils ont la même énergie, mais leurs nombres magnétiques de spin sont opposés ; on dit que leurs spins sont **antiparallèles** ou **appariés**.

Une orbitale atomique ne peut donc pas décrire (ou contenir) plus de deux électrons.

Chaque couche (caractérisée par n) ne peut contenir qu'un nombre limité d'électrons ; la couche de numéro n contient au maximum $2n^2$ électrons.

6.3 Règle de Klechkowski (1925)



Il s'agit d'une règle empirique qui permet de retrouver l'ordre de remplissage des sous-couches afin d'obtenir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental (celui de plus basse énergie).

Dans un atome polyélectronique, l'ordre de remplissage des sous-couches (caractérisées par les nombres quantiques n et ℓ) est celui pour lequel la somme $n + \ell$ croît.

Quand deux sous-couches ont la même valeur pour la somme $n + \ell$, la sous-couche qui est occupée la première est celle dont le nombre quantique principal n est le plus petit.

Pour chaque couche n , on associe une lettre comme cela a été vu au lycée : K pour $n = 1$, L pour $n = 2$, M pour $n = 3$, N pour $n = 4$. Les figures ci-dessus montrent l'arrangement des couches et sous-couches par énergie croissante.



Wolfgang Ernst Pauli (25 avril 1900 à Vienne - 15 décembre 1958) est un physicien autrichien. Il a reçu le prix Nobel de physique en 1945. Il est connu pour sa définition du principe d'exclusion en physique quantique. Il a contribué aussi de façon importante à l'édification de la physique quantique.

À l'âge de 21 ans, il écrit un article remarquable (et remarqué par Einstein lui-même) de synthèse des théories de la relativité restreinte et de la relativité générale pour une encyclopédie.

L'occupation des orbitales selon le principe d'exclusion de Pauli

n	l	m_l	m_s
1 (couche K) (2 électrons)	0 (sous-couche s) (2 électrons)	0	+1/2 ou -1/2
	<hr/>		
2 (couche L) (8 électrons)	0 (sous-couche s) (2 électrons)	0	+1/2 ou -1/2
	<hr/>		
	1 (sous-couche p) (6 électrons)	+1	+1/2 ou -1/2
		0	+1/2 ou -1/2
-1		+1/2 ou -1/2	
<hr/>			
3 (couche M) (18 électrons)	0 (sous-couche s) (2 électrons)	0	+1/2 ou -1/2
	<hr/>		
	1 (sous-couche p) (6 électrons)	+1	+1/2 ou -1/2
		0	+1/2 ou -1/2
		-1	+1/2 ou -1/2
	<hr/>		
	2 (sous-couche d) (10 électrons)	+2	+1/2 ou -1/2
		+1	+1/2 ou -1/2
		0	+1/2 ou -1/2
		-1	+1/2 ou -1/2
-2		+1/2 ou -1/2	
<hr/>			
4 (couche N) (32 électrons)	0 (sous-couche s) (2 électrons)	0	+1/2 ou -1/2
	<hr/>		
	1 (sous-couche p) (6 électrons)	+1	+1/2 ou -1/2
		0	+1/2 ou -1/2
		-1	+1/2 ou -1/2
	<hr/>		
	2 (sous-couche d) (10 électrons)	+2	+1/2 ou -1/2
		+1	+1/2 ou -1/2
		0	+1/2 ou -1/2
		-1	+1/2 ou -1/2
		-2	+1/2 ou -1/2
	<hr/>		
	3 (sous-couche f) (14 électrons)	+3	+1/2 ou -1/2
		+2	+1/2 ou -1/2
+1		+1/2 ou -1/2	
0		+1/2 ou -1/2	
-1		+1/2 ou -1/2	
-2		+1/2 ou -1/2	
-3		+1/2 ou -1/2	



Quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer ce niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant le maximum d'orbitales atomiques, les spins des électrons non appariés étant parallèles.

6.5 Exemples de diagrammes énergétiques

a) Atome correspondant à $n = 1$ (niveau K) : il y a $n^2 = 1$ orbitale atomique (OA), c'est l'OA noté $1s$. Il n'y a donc que deux éléments possibles :

- $Z = 1$, l'atome H : l'unique électron étant placé sur l'OA de plus faible énergie $1s$, la structure électronique de l'atome H est notée $1s^1$.
- $Z = 2$, l'atome He : le deuxième électron va se placer sur l'OA $1s$ en respectant le principe d'exclusion de Pauli, la structure électronique est notée $1s^2$.

Le niveau K ne renferme que deux éléments.

b) Atome correspondant à $n = 2$ (niveau L) : il y a $2n^2 = 8$ éléments.

$Z = 3$ lithium Li configuration : $1s^2 2s^1$.

$Z = 4$ béryllium Be configuration : $1s^2 2s^2$.

$Z = 5$ Bore B configuration : $1s^2 2s^2 2p$.

$Z = 6$ carbone C configuration : $1s^2 2s^2 2p^2$.

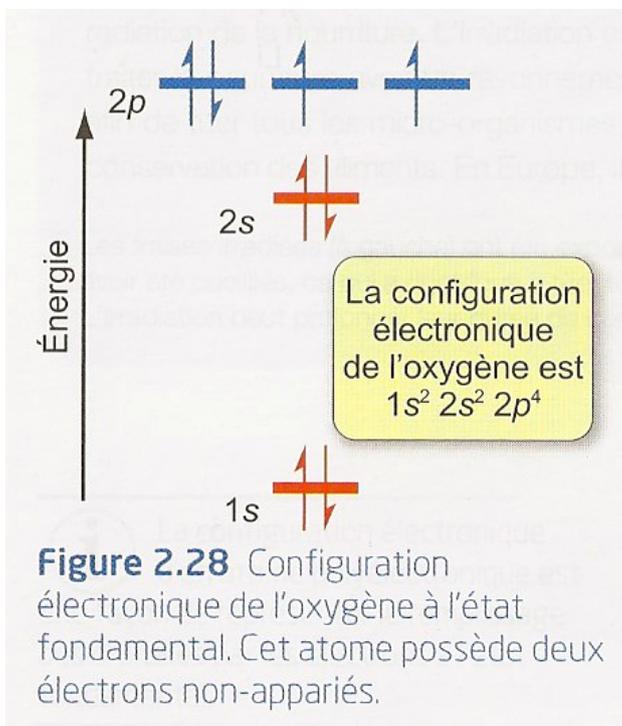
$Z = 7$ azote N configuration : $1s^2 2s^2 2p^3$.

$Z = 8$ oxygène O configuration : $1s^2 2s^2 2p^4$.

$Z = 9$ fluor F configuration : $1s^2 2s^2 2p^5$.

$Z = 10$ néon Ne configuration : $1s^2 2s^2 2p^6$.

Quand le nombre d'électrons augmente, la règle de Klechkowski étant empirique, elle peut présenter des exceptions. Ainsi pour l'atome de chrome, la configuration attendue est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$, la configuration réelle est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$. Pour l'atome de cuivre la configuration attendue est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$, la configuration réelle est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$. Ces deux exemples s'expliquent par la stabilisation particulière des sous-couches totalement ou à demi-remplies.



Le schéma ci-dessous représente le diagramme énergétique du dioxygène. Pour le niveau $2p$, il faut appliquer la règle de Hund.

6.6 Electrons de cœur et électrons de valence

Pour un atome, les électrons dont l'énergie est la plus grande occupent les dernières sous-couches remplies ; ce sont ceux qui sont les moins liés au noyau. Ces électrons sont donc plus sensibles aux perturbations extérieures : ils sont appelés **électrons de valence**. Ce sont les électrons de valence qui sont mis en jeu dans les réactions chimiques et dans les liaisons moléculaires.

Les électrons de valence sont ceux dont le nombre quantique principal est le plus élevé ou ceux qui appartiennent à des sous-couches en cours de remplissage.

Les autres électrons de l'atome sont appelés **électrons de cœur** ; ils occupent les sous-couches de plus basse énergie, ce sont les électrons les plus liés au noyau.

Pour alléger l'écriture des configurations électroniques, on remplace la totalité ou une partie des électrons de cœur par le symbole chimique du gaz noble qui possède ce nombre d'électrons.

Exemple 2

L'aluminium $Z = 13$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ on écrit $[Ne] 3s^2 3p^1$ car la configuration électronique du néon est $1s^2 2s^2 2p^6$. La configuration $3s^2 3p^1$ est appelée **configuration électronique de valence**. $r = 52,9 \text{ pm}$.

Dans l'étude de la classification périodique, on a vu que les éléments chimiques d'une même colonne avaient des propriétés chimiques similaires. Cela s'explique par la configuration électronique de valence des atomes.

Les atomes des éléments chimiques d'une colonne ont la même configuration électronique de valence ; ces éléments constituent une famille chimique et ont des propriétés chimiques voisines.

Exemple 3

Les halogènes : ils ont tendance à gagner un électron pour acquérir la structure d'un gaz noble très stable.

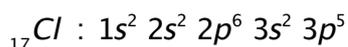
Chlore : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ et Brome : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$.

Ces deux atomes ont la même configuration électronique de valence. En gagnant un électron, la sous-couche p est saturée avec 6 électrons ce qui assure un surplus de stabilité à l'atome.

6.7 Différentes représentations de la structure électronique d'un atome

Il existe différentes « notations » pour la structure électronique d'un, notamment celle de Lewis qui est particulièrement utile pour l'étude de la formation des molécules (que nous étudierons plus tard). Nous allons lister ces différentes représentations sur un exemple : atome de chlore (Cl), $Z = 17$.

→ Représentation spectroscopique :

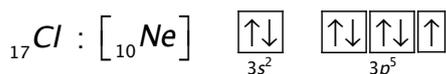


→ Représentation de la seule configuration électronique de valence :



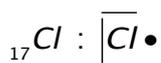
Les électrons de cœur sont remplacés par le symbole chimique du gaz noble qui possède ce nombre d'électrons.

→ Représentation à l'aide de « case quantique » :



On représente directement les électrons selon leur état de spin par des flèches comme on l'a déjà vu que l'on répartit dans des « cases quantiques » suivant les règles étudiées dans le cours précédent.

→ Représentation (ou schéma) de Lewis :



Dans cette représentation, seuls les électrons de valence sont indiqués. Un électron de valence célibataire (dans une case quantique) est noté par un point \bullet . Un couple d'électrons de valence apparié est noté par un tiret — ou simplement par deux points $\bullet\bullet$ rapprochés.

Pour les ions, on utilise les mêmes représentations, il suffit de rajouter ou de retrancher les électrons gagnés ou perdus pour former l'ion correspondant.

Exemple 4

${}_7\text{N}^+$: $[\text{}_{2}\text{He}] \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ on a donc selon Lewis : $\cdot\dot{\text{N}}^{\oplus}$. Il faut noter que c'est un électron 2s qui part car une sous-couche à moitié remplie est plus stable. La charge globale de l'ion est entourée pour ne pas confondre avec un doublet dans le cas d'une charge globale négative.

On appelle **valence d'un atome**, le nombre d'électrons célibataires de ce dernier dans son état fondamental (ex : l'oxygène, valence=2, pour le fluor valence=1). Comme sur une même colonne les atomes ont la même structure électronique de valence, ils ont aussi la même valence (ex : les halogènes : valence=1).

VII – LE TABLEAU PERIODIQUE

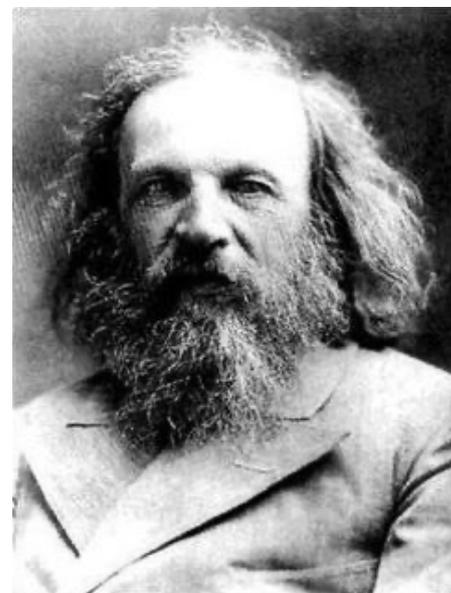
7.1 Introduction

Le tableau périodique (TP) est un outil indispensable en chimie. Il contient des données spécifiques à chacun des éléments chimiques. Son organisation permet de dégager les propriétés physico-chimiques semblables à différents éléments chimiques. La paternité du tableau périodique est attribuée à Dimitri Ivanovitch Mendeleïev mais il est l'aboutissement du travail de nombreux chimistes du XVIII^{ème} et du XIX^{ème} siècle

Le TP est constitué de 18 colonnes verticales ou **GROUPES**. Dans chaque groupe, les éléments possèdent des propriétés physico-chimiques similaires.

Le TP possède 7 rangées horizontales ou **PERIODES**, les éléments étant rangés par Z croissants (cf figure ci-dessous).

Dmitri Ivanovitch Mendeleïev, né le 8 février 1834 à Tobolsk et mort le 2 février 1907 à Saint-Pétersbourg, chimiste russe



Metals (main-group) (blue)
Metals (transition) (light blue)
Metals (inner transition) (very light blue)
Metalloids (green)
Nonmetals (yellow)

Period	1A (1)	2A (2)	TRANSITION ELEMENTS										MAIN-GROUP ELEMENTS						
	1	2	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8)	9B (9)	10B (10)	11B (11)	12B (12)	13A (13)	14A (14)	15A (15)	16A (16)	17A (17)	18A (18)	
1	H (1)	He (2)																	
2	Li (3)	Be (4)																	
3	Na (11)	Mg (12)	Al (13)	Si (14)	P (15)	S (16)	Cl (17)	Ar (18)											
4	K (19)	Ca (20)	Sc (21)	Ti (22)	V (23)	Cr (24)	Mn (25)	Fe (26)	Co (27)	Ni (28)	Cu (29)	Zn (30)	Ga (31)	Ge (32)	As (33)	Se (34)	Br (35)	Kr (36)	
5	Rb (37)	Sr (38)	Y (39)	Zr (40)	Nb (41)	Mo (42)	Tc (43)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	Cd (48)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)	Te (52)	I (53)	Xe (54)	
6	Cs (55)	Ba (56)	La (57)	Hf (72)	Ta (73)	W (74)	Re (75)	Os (76)	Ir (77)	Pt (78)	Au (79)	Hg (80)	Tl (81)	Pb (82)	Bi (83)	Po (84)	At (85)	Rn (86)	
7	Fr (87)	Ra (88)	Ac (89)	Rf (104)	Db (105)	Sg (106)	Bh (107)	Hs (108)	Mt (109)	Ds (110)	Rg (111)	112 (112)	113 (113)	114 (114)	115 (115)	116 (116)			
6	Lanthanides		58 Ce (140.1)	59 Pr (140.9)	60 Nd (144.2)	61 Pm (145)	62 Sm (150.4)	63 Eu (152.0)	64 Gd (157.3)	65 Tb (158.9)	66 Dy (162.5)	67 Ho (164.9)	68 Er (167.3)	69 Tm (168.9)	70 Yb (173.0)	71 Lu (175.0)			
7	Actinides		90 Th (232.0)	91 Pa (231)	92 U (238.0)	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)			

Figure 2.9 The modern periodic table. The table consists of element boxes arranged by increasing atomic number into groups (vertical columns) and periods (horizontal rows). Each box contains the atomic number, atomic symbol, and atomic mass. (A mass in parentheses is the mass number of the most stable isotope of that element.) The periods are numbered 1 to 7. The groups (sometimes called families) have a number-letter designation and a new group number in parentheses. The A groups are the main-group elements; the B groups are the transition elements. Two series of inner transition elements are

placed below the main body of the table but actually fit between the elements indicated. Metals lie below and to the left of the thick "staircase" line [top of 3A(13) to bottom of 6A(16) in Period 6] and include main-group metals (purple-blue), transition elements (blue), and inner transition elements (gray-blue). Nonmetals (yellow) lie to the right of the line. Metalloids (green) lie along the line. We discuss the placement of hydrogen in Chapter 14. As of mid-2007, elements 112–116 had not been named.

7.2 Une première classification sommaire : les métaux, les non métaux et les métalloïdes

a) Les métaux

- Ils se trouvent à gauche et au centre du TP.
- Ce sont de bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité, ils ont souvent un aspect brillant.
- Ils ont tendance à perdre des électrons quand ils participent à des réactions chimiques.
- Ils sont malléables et ductiles.
- Ils sont solides à température et pression ambiante sauf le mercure (Hg) qui est liquide.

b) Les non-métaux

- Ils se trouvent à l'extrémité droite du TP.
- Ce sont de médiocres conducteurs de la chaleur et de l'électricité.
- Ils ont tendance à gagner des électrons quand ils participent à des réactions chimiques.

- A température et pression ambiante, certains sont solides (C, S), d'autres liquides (I_2) et d'autres gazeux (O_2).

c) **Les métalloïdes** (on parle aussi de semi-conducteurs, de semi-métaux)

- Ils se trouvent à la frontière entre les métaux et les non métaux, le long de la frontière en zig-zag.
- Certains sont classés parmi les semiconducteurs (Si, Ge). En effet, on peut jouer sur la capacité de ces derniers à conduire ou non l'électricité. Ils jouent un rôle central dans l'électronique.

Le tableau ci-dessous compare les propriétés physiques des métaux, des semi-métaux et des non-métaux.

TABLEAU 3.4 Comparaison entre les propriétés physiques des métaux, des semi-métaux et des non-métaux

Métaux	Semi-métaux	Non-métaux
Très bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité	Conducteurs modérés de la chaleur et de l'électricité	Isolants
Leur résistance électrique est directement proportionnelle à l'augmentation de la température	Leur résistance électrique est inversement proportionnelle à l'augmentation de la température	Leur résistance est indépendante de la température
Malléables et ductiles	Cassants	Ni malléables ni ductiles
Leurs oxydes, halogénures et hydrures ne sont pas volatils et leurs points de fusion sont élevés	Leurs halogénures et hydrures sont volatils et leurs points de fusion sont bas	Leurs oxydes, hydrures sont volatils et leurs points de fusion sont bas

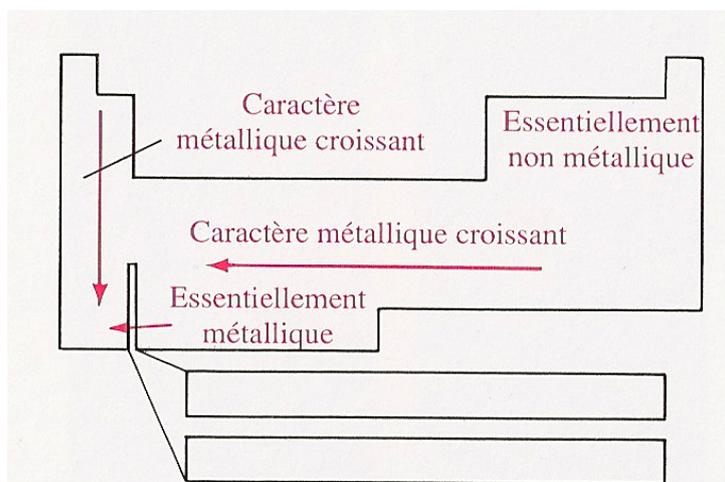


Figure 3.17 Profil de l'évolution du caractère métallique des éléments.

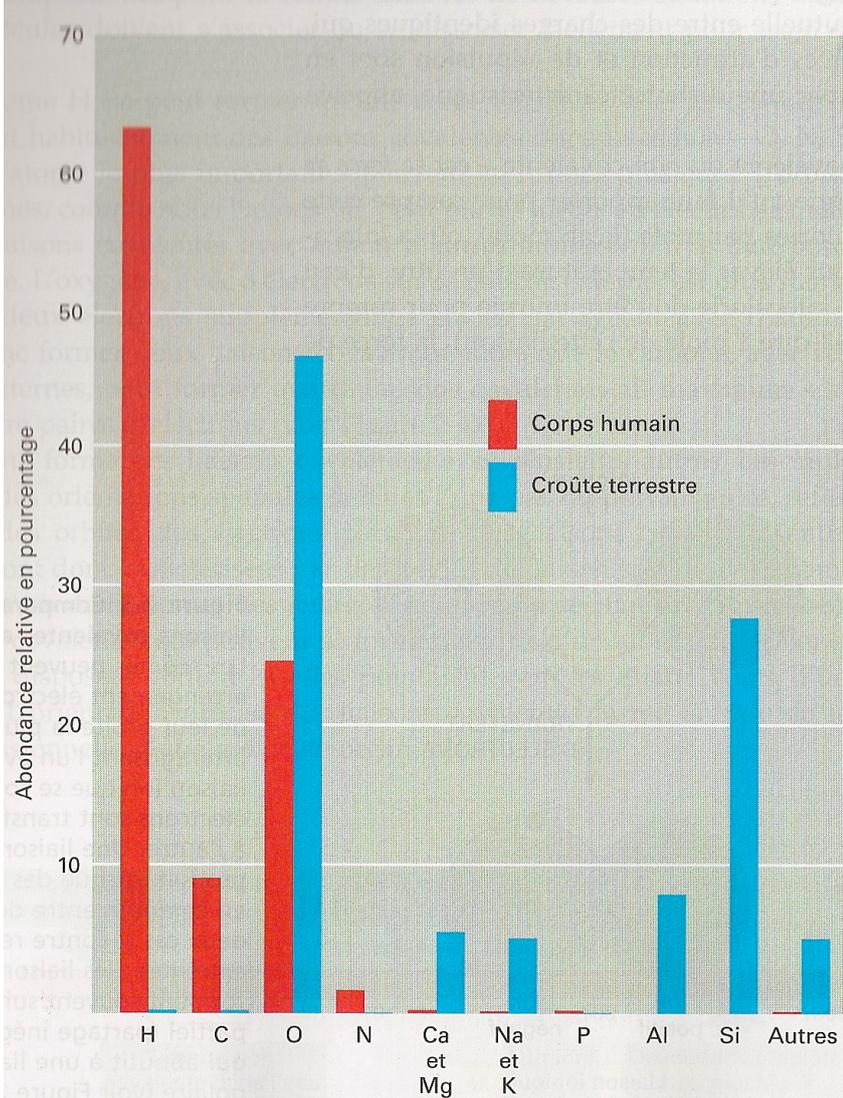


Figure 2-3 Comparaison de l'abondance de certains éléments chimiques dans le monde non vivant (croûte terrestre) et dans les tissus animaux. L'abondance de chaque élément est exprimée en pourcentage du nombre total d'atomes présents dans l'échantillon y compris l'eau. Ainsi, à cause de l'abondance de l'eau, plus de 60 p. 100 des atomes d'un organisme vivant sont des atomes d'hydrogène. L'abondance relative des éléments est identique dans tous les organismes vivants.

7.3 Les groupes : éléments chimiques ayant des propriétés chimiques analogues

a) Division en groupe principal et éléments de transition

On peut voir cette division sur le TP de la page 23.

Pour les éléments du groupe principal (à gauche et à droite du tableau), suivant leur position dans le TP, il est facile de prédire leurs principales propriétés physico-chimiques (voir, plus tard dans l'année, le cours sur la structure électronique des atomes). Pour les éléments de transition (au centre du TP), c'est plus difficile mais on va peu s'y intéresser.

b) Les alcalins (métaux) : Groupe 1A (sauf H)

Comme la plupart des métaux, les alcalins ont une forte tendance à **perdre un électron** lorsqu'ils participent à une réaction chimique pour avoir le même nombre d'électrons que le gaz noble le plus proche (cf cours sur la structure électronique des atomes).

Exemple 5

- $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$ Na^+ a 10 e^- comme *Ne*
- $\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + e^-$ K^+ a 18 e^- comme *Ar*

c) **Les alcalino-terreux** (métaux) : Groupe 2A

Les alcalino-terreux ont une forte tendance à **perdre deux électrons** lorsqu'ils participent à une réaction chimique pour avoir le même nombre d'électrons que le gaz noble le plus proche (cf cours sur la structure électronique des atomes).

Exemple 6

- $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$ Mg^{2+} a 10 e^- comme *Ne*
- $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2e^-$ Ca^{2+} a 18 e^- comme *Ar*

d) **Les halogènes** (non métaux) : Groupe 7A

Les halogènes sont des **non métaux très réactifs**. Ils ont une forte tendance à **gagner un électron** lorsqu'ils participent à une réaction chimique pour avoir le même nombre d'électrons que le gaz noble le plus proche (cf cours sur la structure électronique des atomes).

Exemple 7

- $\text{F} + e^- \rightarrow \text{F}^-$ F^- a 10 e^- comme *Ne*
- $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$ Cl^- a 18 e^- comme *Ar*

e) **Les gaz nobles** (non métaux) : Groupe 8A

Les gaz nobles sont **quasiment inertes**, c'est-à-dire qu'ils ne participent à aucune réaction chimique. En effet, nous verrons que cela provient du fait que leurs couches électroniques sont « pleines » en électrons, cela leur confère une très grande stabilité chimique.

7.4 Détermination de la configuration électronique de valence par lecture du tableau périodique

L'organisation du tableau périodique est telle qu'il est très facile par simple lecture de trouver la configuration électronique de valence d'un élément chimique.

Prenons l'exemple de l'oxygène. Il se situe sur la deuxième période (deuxième ligne) donc $n = 2$. Il se situe sur la colonne 6A, il y a donc six électrons de valence à considérer. La configuration électronique de valence est donc $2s^2 2p^4$. L'oxygène fait partie du bloc *p* (cf tableaux ci-dessous).

VIII – LA LIAISON CHIMIQUE (quelques mots)

La formation d'ensembles polyatomiques stables appelés **molécules** implique que les atomes soient capables de s'unir pour former des agrégats dont l'énergie est plus faible que celle des atomes séparés. La **liaison chimique** est un concept indispensable pour expliquer la cohésion de la matière et elle a une influence primordiale sur les propriétés des matériaux (comme vous allez l'étudier sans doute en école d'ingénieur).

La physique quantique conduit à une vue unitaire de la liaison chimique. Cependant, il est commode, pour des raisons didactiques surtout, de faire la distinction entre les liaisons suivantes :

<ul style="list-style-type: none">- Liaison ionique- Liaison covalente- Liaison métallique	} ⇒ liaison primaire énergétiquement forte ($\approx 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$)	
<ul style="list-style-type: none">- Liaison hydrogène- Liaison de Van der Waals	} ⇒ liaison secondaire énergétiquement plus faible ($\approx 1-10 \text{ kJ.mol}^{-1}$)	

Pour une meilleure compréhension du cours de chimie, nous allons dès à présent dire quelques mots sur les liaisons primaires. Nous parlerons plus tard des liaisons secondaires.

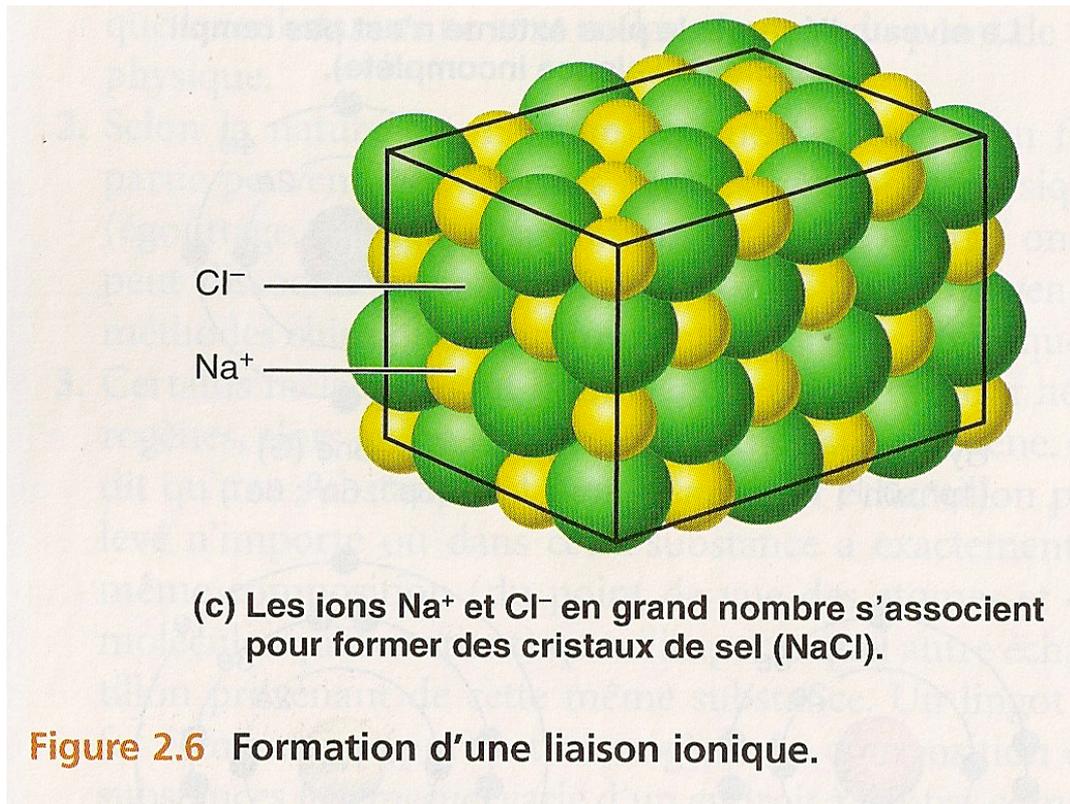
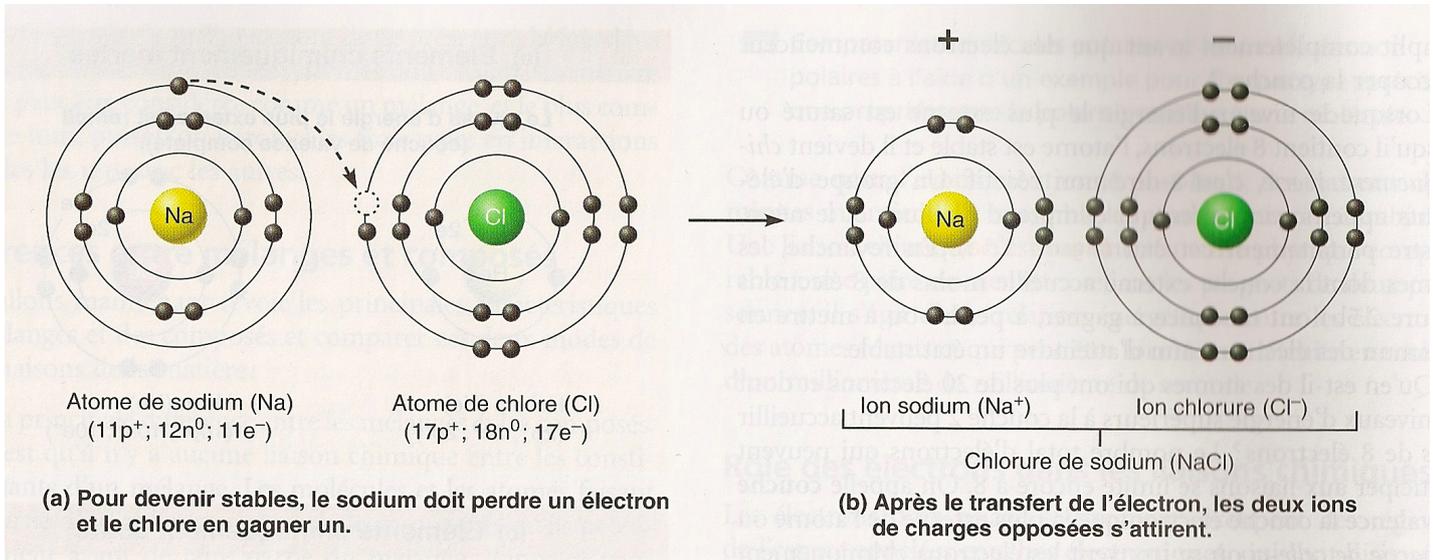
La structure électronique la plus stable énergétiquement est celle des gaz rares qui possèdent en général huit électrons périphériques, à l'exception de l'hélium qui n'en comporte que deux ; pratiquement les gaz rares sont chimiquement inertes. De manière générale, lors de la formation d'une liaison chimique, les atomes ont tendance à se doter d'une couche électronique externe similaire à celle des gaz rares soit en partageant des électrons (liaison covalente) soit en perdant ou en gagnant des électrons (liaison ionique). La liaison métallique procède d'une façon différente. Décrivons à présent, de façon plus détaillée, chaque type de liaison.

8.1 La liaison ionique

Quand un **atome métallique interagit avec un atome non métallique**, il y a transfert d'un ou plusieurs électrons. L'atome métallique perd un ou plusieurs électrons et devient un cation (ion chargé positivement) et l'atome non métallique gagne ce ou ces électrons perdus, il devient un anion (ion chargé négativement). L'anion et le cation sont alors liés par **l'interaction électrostatique**, on a une liaison ionique.

La figure ci-après illustre la formation du chlorure de sodium NaCl (le sel de cuisine) à partir du métal solide sodium $\text{Na}_{(s)}$ et du dichlore gazeux $\text{Cl}_{2(g)}$. Le chlorure de sodium est un solide ionique cristallin formé d'un empilement tridimensionnel régulier d'ions Na^+ et d'ions Cl^- (on reparlera de cristallographie en fin d'année).

Comme autre exemple, on peut citer le carbonate de calcium CaCO_3 (le calcaire des machines à laver) constitué des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} (ion carbonate).



La figure ci-dessous donne d'autres exemples de cristaux ioniques.

FIGURE 2.16 Some common ionic compounds.

Common Name	Name	Formula	Ions Involved
Calcite	Calcium carbonate	CaCO ₃	Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻
Fluorite	Calcium fluoride	CaF ₂	Ca ²⁺ , F ⁻
Gypsum	Calcium sulfate dihydrate	CaSO ₄ · 2 H ₂ O	Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻
Hematite	Iron(III) oxide	Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺ , O ²⁻
Orpiment	Arsenic sulfide	As ₂ S ₃	As ³⁺ , S ²⁻

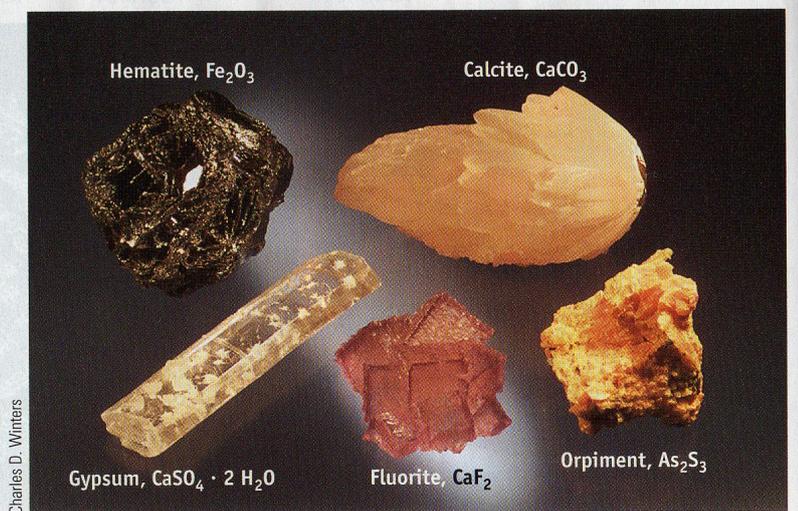


Figure 2.18 Some common monatomic ions of the elements. Main-group elements usually form a single monatomic ion. Note that members of a group have ions with the same charge. [Hydrogen is shown as both the cation H^+ in Group 1A(1) and the anion H^- in Group 7A(17).] Many transition elements form two different monatomic ions. (Although Hg_2^{2+} is a diatomic ion, it is included for comparison with Hg^{2+} .)

		1A (1)	2A (2)											3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)	
1		H^+															H^-			
2		Li^+																N^{3-}	O^{2-}	F^-
3		Na^+	Mg^{2+}														Al^{3+}		S^{2-}	Cl^-
4	Period	K^+	Ca^{2+}				Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}		Cu^+	Zn^{2+}							Br^-
							Cr^{3+}		Fe^{3+}	Co^{3+}		Cu^{2+}								
5		Rb^+	Sr^{2+}														Sn^{2+}			I^-
6		Cs^+	Ba^{2+}														Sn^{4+}			
																Hg_2^{2+}	Pb^{2+}			
															Hg^{2+}	Pb^{4+}				
7																				

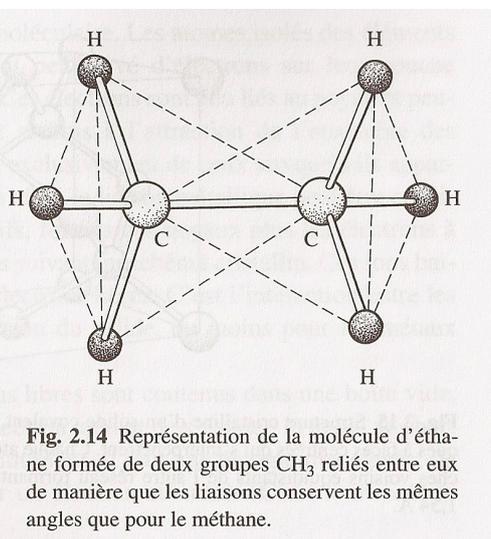
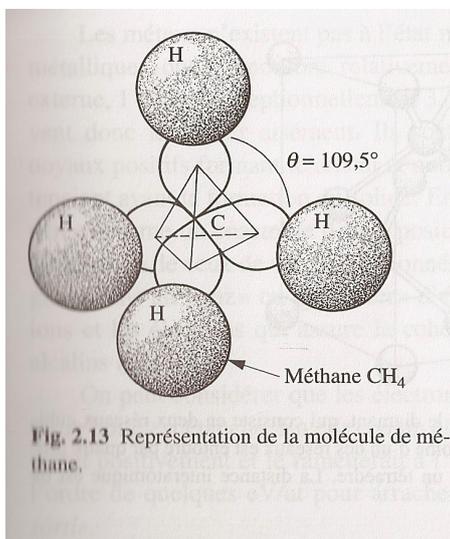
La figure ci-dessus donne les ions formés par les éléments chimiques les plus couramment rencontrés.

8.2 La liaison covalente

La liaison covalente assure la **cohésion entre les atomes non métalliques**. Aucun des deux atomes participant à la liaison ne transfère un ou des électrons à l'autre atome. Il y a plutôt **partage, mise en commun des électrons**, ce qui assure la stabilité de la molécule ainsi formée.

La figure ci-contre illustre le processus de mise en commun des électrons.

Par exemple, les molécules d'eau H_2O , de glucose $C_6H_{12}O_6$ et de méthane CH_4 ne sont constituées que d'éléments non métalliques. La liaison entre les atomes est donc de nature covalente. Dans la réalité, une liaison chimique entre deux éléments n'est jamais purement ionique ou purement covalente. Plus les deux éléments mis en jeu dans la liaison chimique sont éloignés dans le TP (caractère métallique vs caractère non métallique), plus la liaison sera de nature ionique. Dans le cas contraire, la liaison sera davantage de nature covalente. On dit qu'une liaison a un caractère ionique à tant de pourcent et un caractère covalent à tant de pourcent. Les figures ci-dessous donnent des exemples de molécules covalentes



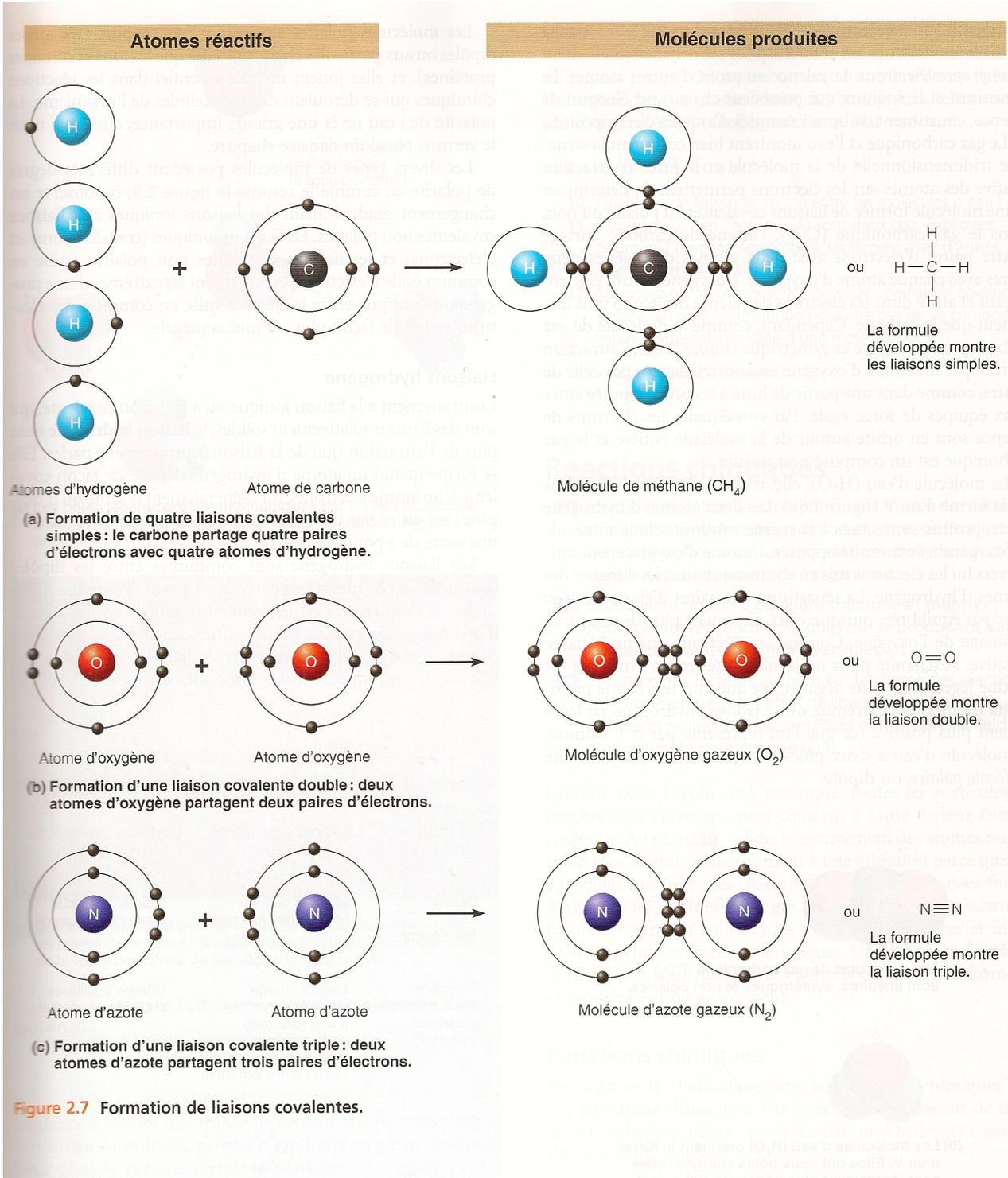
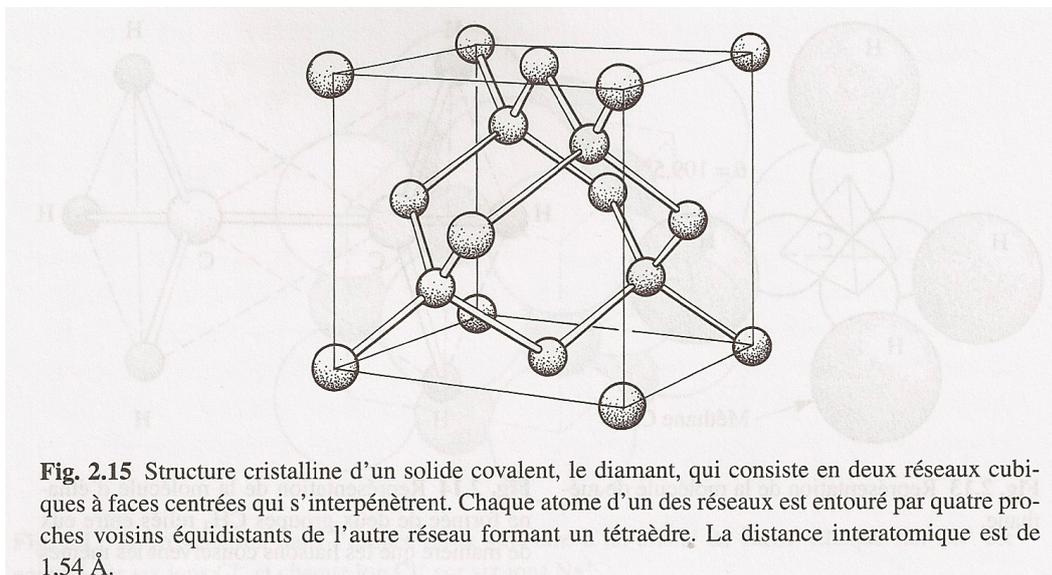


Figure 2.7 Formation de liaisons covalentes.



8.3 La liaison métallique

Les métaux, qui forment presque les trois-quarts des éléments, sont caractérisés par une faible énergie d'ionisation et une faible électroaffinité (cf. paragraphe 8). Les électrons de valence, qui sont très peu nombreux, sont donc très faiblement liés au noyau de l'atome métallique. En pratique, les électrons de valence ne sont pas liés à un atome déterminé, mais ils sont délocalisés et répartis dans l'ensemble du métal. La liaison métallique est donc caractérisée par une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électrons. Ce dernier assure la liaison entre les ions positifs. La liaison métallique est une liaison intense qui agit de manière identique dans toutes les directions de l'espace. Ce type de liaison favorise la création de structures cristallines simples, de grande symétrie et très compactes. C'est la présence d'électrons mobiles qui permet d'expliquer la conductivité électrique et thermique élevée des métaux.

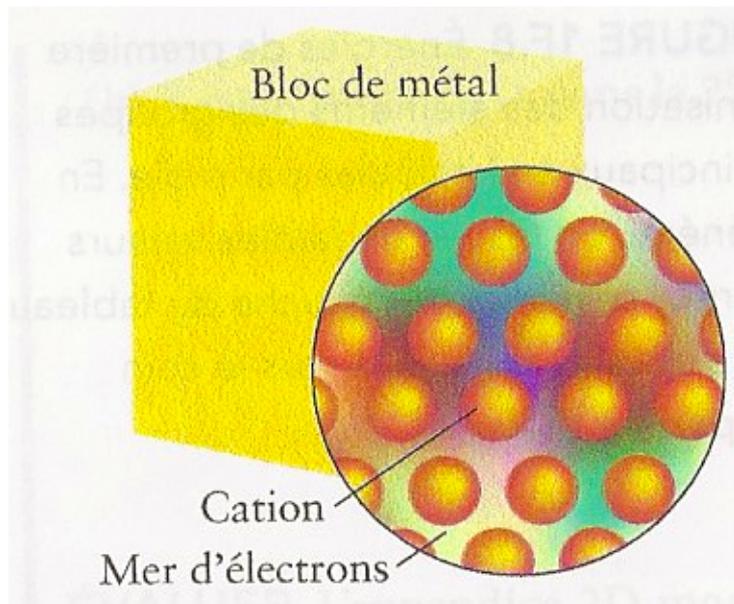


FIGURE 1F.11 Un bloc de métal est constitué d'un assemblage de cations (les sphères) entourés d'une mer d'électrons. La charge de la mer d'électrons compense les charges des cations. Les électrons de la mer sont mobiles et peuvent se déplacer très facilement parmi les cations et par conséquent conduire un courant électrique.

IX- EVOLUTION DE QUELQUES PROPRIETES ATOMIQUES DANS LE TP

9.1 Energie de première ionisation (notée E_i)

Définition : L'énergie de première ionisation E_i est l'énergie à fournir pour arracher un électron à l'atome gazeux et dans son état fondamental : $X_{(g)} \rightarrow X_{(g)}^+ + e^- \quad (E_i)$.

Remarque : Lorsqu'un système physique quelconque (ici un atome) **reçoit de l'énergie** du milieu extérieur (son environnement), elle est **comptée positivement**. Lorsque le système **cède de l'énergie** au milieu extérieur, elle est **comptée négativement**. C'est la convention thermodynamique généralement utilisée. Il s'agit de la même chose avec l'argent et votre compte bancaire. L'argent qui rentre est compté positif et celui qui sort négatif.

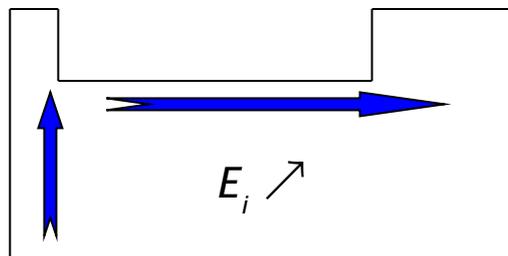
On a toujours $E_i > 0$, il faut donc toujours fournir de l'énergie à un atome pour lui arracher un électron, on dit que la réaction est **endothermique**. Dans le cas contraire (énergie cédée à l'environnement), la réaction serait dite **exothermique**.

Exemple 6



Evolution dans le tableau périodique :

- Sur une ligne : Pour les gaz nobles, les couches électroniques sont saturées en électrons, ils sont très stables et il est difficile de leur arracher un électron, E_i est important. Pour les halogènes, E_i reste important, ils ont plutôt tendance à vouloir capter un électron pour acquérir la structure du gaz noble le plus proche. Pour les alcalins, au contraire, il est très facile d'arracher un électron, ils souhaitent perdre un électron pour acquérir la structure électronique du gaz noble le plus proche. Donc sur une ligne, E_i croît de gauche à droite.
- Sur une colonne : Quand $Z \nearrow$, les électrons externes (de valence) sont de plus en plus loin du noyau, ils sont donc de moins en moins retenus par ce dernier. De plus la présence des autres électrons (de cœur) a un effet d'écran en diminuant l'interaction électrostatique entre les électrons externes et le noyau. Ainsi $E_i \searrow$ quand on descend dans une colonne, il est plus facile d'arracher un électron. La figure ci-dessous résume l'évolution de E_i dans le TP.



La figure ci-dessous donne la valeur de E_i pour différents éléments chimiques. On retrouve l'évolution de E_i décrite précédemment ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$).

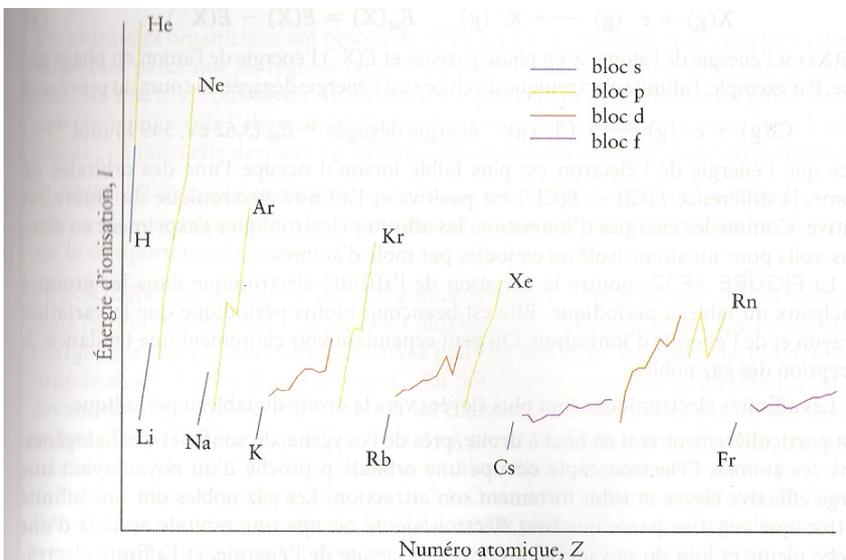


FIGURE 1F.9 Variation périodique des énergies de première ionisation des éléments.

			H 1310					18 He 2370
2	1 Li 519	2 Be 900	13 B 799	14 C 1090	15 N 1400	16 O 1310	17 F 1680	Ne 2080
3	Na 494	Mg 736	Al 577	Si 786	P 1011	S 1000	Cl 1255	Ar 1520
4	K 418	Ca 590	Ga 577	Ge 784	As 947	Se 941	Br 1140	Kr 1350
5	Rb 402	Sr 548	In 556	Sn 707	Sb 834	Te 870	I 1008	Xe 1170
6	Cs 376	Ba 502	Tl 590	Pb 716	Bi 703	Po 812	At 1037	Rn 1036

FIGURE 1F.8 Énergies de première ionisation des éléments des groupes principaux en kilojoules par mole. En général, on trouve de faibles valeurs vers le coin inférieur gauche du tableau et des valeurs élevées vers le coin supérieur droit.

9.2 Affinité électronique (notée EA)

Définition : L'affinité électronique est l'énergie **gagnée ou cédée** par un atome à l'état gazeux et dans son état fondamental pour capter un électron supplémentaire : $X_{(g)} + e^- \rightarrow X_{(g)}^-$ (EA).

On a souvent $EA < 0$ (c'est le système qui cède de l'énergie à son environnement en captant un électron) mais on a aussi $EA > 0$ (c'est l'environnement donc ici l'expérimentateur, qui doit fournir de l'énergie à l'atome).

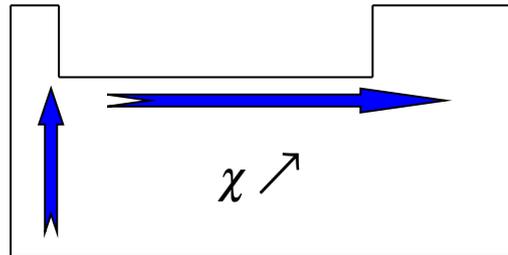
Exemple 7

$Cl_{(g)} + e^- \rightarrow Cl_{(g)}^-$ $EA = -349 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$, réaction exothermique.

L'évolution dans le tableau périodique de l'EA est moins nette que celle de l' E_I . Le tableau ci-dessous donne les valeurs de EA pour quelques éléments. Les halogènes captent facilement un électrons supplémentaires d'où des très négatives. Au contraire, les alcalins et les alcalinoterreux ne « veulent pas » d'électrons supplémentaires d'où des valeurs de EA très peu négatives voir positives.

liants. La figure ci-dessus donne la valeur de l'électronégativité pour les différents éléments chimiques dans l'échelle de Pauling. Il existe aussi l'échelle de Mulliken qui donne des valeurs très proches. On constate que le fluor est l'élément le plus électronégatif (c'est un halogène) et le francium et le césium les moins électronégatifs (ce sont des alcalins).

De façon générale, l'électronégativité suit l'évolution suivante dans le TP :



X – EVOLUTION DE QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES DANS LE TP

10.1 Les oxydes ioniques et les oxydes covalents

L'oxygène, un élément non métallique qui est présent en abondance dans l'atmosphère, s'associe avec de très nombreux éléments pour former des **oxydes**. Par exemple, la plupart des métaux à la surface de la terre sont présents sous forme d'oxydes. Une exception notable est l'or.

a) Oxydes ioniques

Quand l'oxygène s'associe avec les métaux (à gauche du TP), il y a formation **d'oxydes ioniques** sous forme de cristaux.

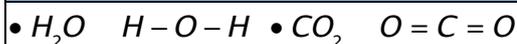
Exemple 9



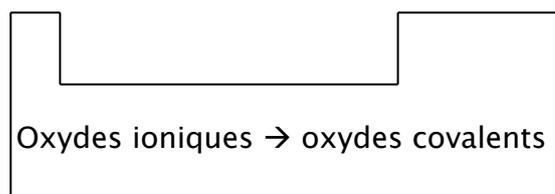
b) Oxydes covalents

Quand l'oxygène s'associe avec des non métaux (à droite du TP), il y a formation **d'oxydes covalents**, molécules liées par des liaisons covalentes.

Exemple 10



c) Bilan, évolution dans le TP



10.2 Caractère acido-basique des oxydes

Que se passe-t-il lorsque l'on essaie de dissoudre des oxydes dans l'eau ?

a) Oxyde basique avec les éléments du groupe 1A et 2A, exemples :

• $Li_2O_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2Li^+_{(aq)} + 2HO^-$. La solution aqueuse devient basique car il y a production d'ions hydroxydes HO^- .

• $BaO_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + 2HO^-$. La solution aqueuse devient basique car il y a production d'ions hydroxydes HO^- .

b) Oxyde acides avec des non métaux, exemples :

• $SO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2SO_{3(aq)}$, dissolution.
dioxyde de soufre dissolution du gaz dans l'eau acide sulfurique, un diacide

$H_2SO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HSO_{3(aq)}^- + H_3O^+_{(aq)}$, première acidité.

$HSO_{3(aq)}^- + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons SO_{3(aq)}^{2-} + H_3O^+_{(aq)}$, deuxième acidité.

• $CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2CO_{3(aq)}$, dissolution.
dioxyde de carbone dissolution du gaz dans l'eau acide carbonique, un diacide

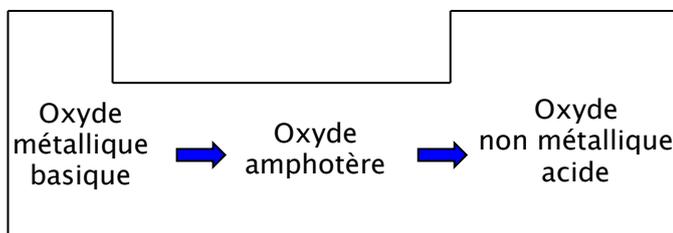
$H_2CO_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCO_{3(aq)}^- + H_3O^+_{(aq)}$, première acidité.
ion hydrogénocarbonate

$HCO_{3(aq)}^- + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CO_{3(aq)}^{2-} + H_3O^+_{(aq)}$, deuxième acidité.
ion carbonate

c) Oxyde amphotère

Lorsque l'oxygène se combine avec un élément situé au milieu du TP, la situation est plus compliquée. Par exemple, $Al_2O_{(s)}$, insoluble dans l'eau, peut se comporter comme une base (il peut réagir avec un acide comme $HCl_{(aq)}$) ou comme un acide (il peut réagir avec une base comme $NaOH_{(aq)}$), on parle d'**oxyde amphotère**.

d) Bilan, évolution dans le TP



Nous reparlerons en détail du concept d'acide et de base dans le cours sur les solutions aqueuses.

10.3 Caractère oxydant et réducteur des éléments chimiques, quelques mots

Nous reparlerons en détail dans le cours sur les solutions aqueuses des équilibres d'oxydoréduction. Vous savez peut-être, depuis le lycée, qu'un élément qui au cours d'une réaction chimique capte un électron est un **oxydant** et que celui qui cède l'électron est le **réducteur**. On symbolise cela par la

demi-équation rédox suivante :
$$\text{Ox} + n\text{e}^- \begin{matrix} \xrightarrow{\text{réduction}} \\ \xleftarrow{\text{oxydation}} \end{matrix} \text{Red.}$$
 Les alcalins et les alcalino-terreux ont une forte

tendance à perdre des électrons, ils ont un caractère **réducteur**. **Les halogènes** ont une forte tendance à capter des électrons, ils ont un caractère **oxydant**. Plus un élément est électronégatif et plus il a un caractère oxydant et inversement. De façon générale, on a l'évolution suivante dans le TP :

