

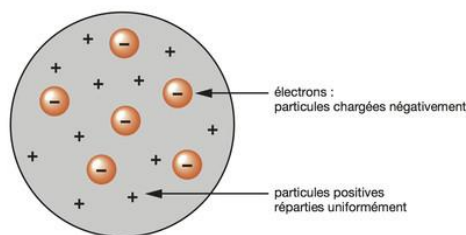
Chapitre III Structure électronique de l'atome

Rappel : On sait maintenant qu'un atome de nombre de charge Z est formé d'un noyau consistant en masse qui contient Z protons et $(A-Z)$ neutrons et de Z e^- qui assurent la neutralité de l'atome. Comment se situe les e^- par rapport à ce noyau ?

III-1 Introduction aux premiers modèles atomiques

III-1-1 Modèle de Thomson

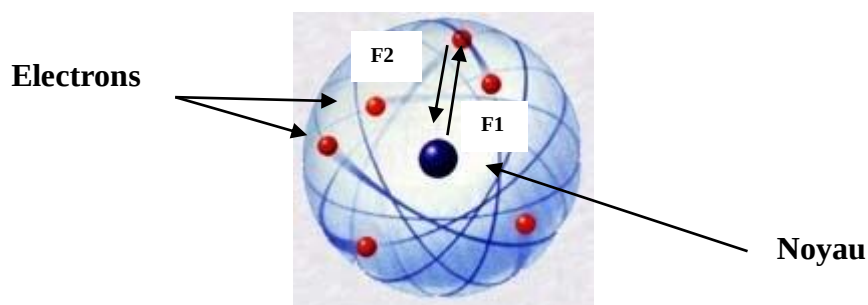
L'atome est une sphère remplie de matière positive, dans laquelle se trouvent les e^- pour permettre la neutralité de l'atome.



Ce modèle est totalement inexact, car il ne prend pas en considération l'existence du noyau et du vide qui existe dans la matière.

III-1-2 Modèle de Rutherford

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



La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces d'attractions (F_1) par les forces centrifuges (F_2) dues à la rotation des électrons autour du noyau. L'avantage de ce modèle c'est qu'il ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique. Par contre, il présente des faiblesses:

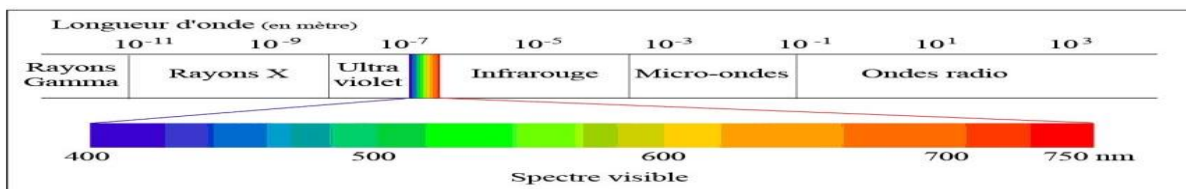
Faiblesses du modèle de Rutherford

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

Or les résultats expérimentaux montrent que :

- 1- L'atome existe et ne se détruit pas de lui-même
- 2- Le spectre d'émission de tout corps est un spectre non continu

Rappel : Le **spectre électromagnétique** désigne toute la gamme des longueurs d'onde de toutes les radiations **électromagnétiques** connues. Il comprend : Les rayons gamma, les rayons X, l'ultra violet, le visible, l'infra rouge.....



Pour enlever les faiblesses du modèle de Rutherford Bohr a introduit son modèle.

III-2 Modèle de Bohr (Cas de l'atome d'hydrogène)

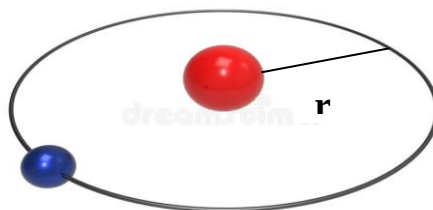
Bohr a complété le modèle de Rutherford en enlevant les faiblesses

- A/ pour éviter que l' e^- ne diffuse de l'énergie et ne tombe sur le noyau, il a fixé une énergie constante de l' e^- sur une orbite donnée
- B/ pour expliquer le spectre non continu, il a introduit la notion de niveaux bien déterminés d'énergie.

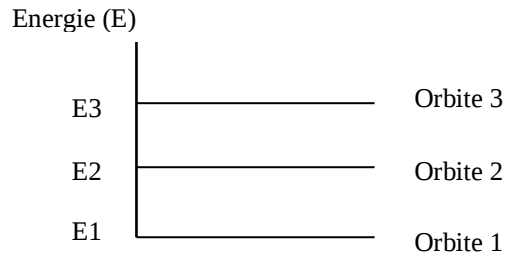
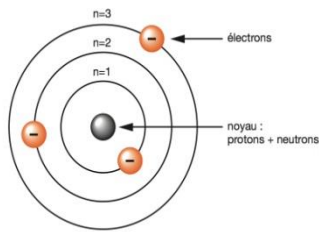
1- Les postulats de Bohr :

Définition : Postulat = 1^{er} principe indémontrable dont l'admission est nécessaire à l'établissement d'une démonstration.

1^{er} postulat : Dans l'atome, le noyau est immobile alors que l'électron de masse m se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon r .



2^{ème} postulat : L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées, sans émettre de l'énergie ; on les appelle "orbites stationnaires". Ces orbites forment un ensemble discontinu. L'énergie d'un e^- sur une orbite donnée est constante (pas de rayonnement émis).



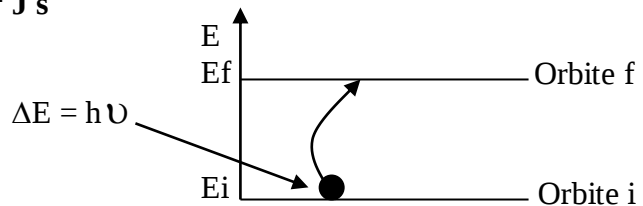
3^{ème} Postulat : Lorsqu'un électron passe d'une orbite initiale n_1 (ou bien niveau) à une autre orbite finale n_2 ($n_2 > n_1$) il émet ou absorbe de l'énergie : $\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu$

$$\Delta E = |E_{n_2} - E_{n_1}| = h\nu$$

ΔE : quantité d'énergie = photon électromagnétique = rayonnement électromagnétique

ν : Fréquence $\nu = c/\lambda$ c : Vitesse de la lumière et λ : La longueur d'onde

h : Constante de Planck $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

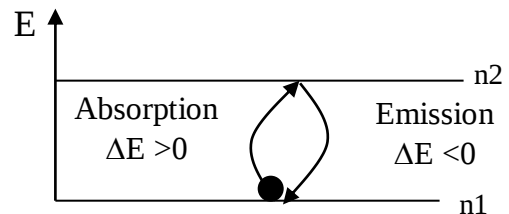


A - Absorption : $\Delta E = E_f - E_i = E_{n_2} - E_{n_1}$

$$\Delta E_{ab} = h\nu > 0$$

B - Emission : $\Delta E = E_f - E_i = E_{n_1} - E_{n_2}$

$$\Delta E_{emi} = h\nu < 0$$



4^{ème} Postulat : Les seules orbites possibles sont telles que le produit de la quantité de mouvement ($m v$) par le rayon (r) de l'orbite soit un multiple entier de la constante de Planck h .

$$m v_n r_n = n h / 2\pi$$

h : constante de Planck et n : entier naturel.

Masse de l' e^-

vitesse de l' e^-

rayon de l'orbite

2-Les résultats des Postulats de Bohr :

a- Le rayon de Bohr : la relation générale du rayon pour une orbite n est :

$$r_n = r_0 n^2$$

r_n = rayon de l'orbite n
n = désigne l'orbite

r_0 = le rayon de Bohr = 0,53 Å
 $r_0 = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Remarque : n=1 c'est l'état fondamental, l'état le plus stable et qui possède l'énergie la plus faible.

Exercice n°5 : Calculer le rayon des orbites n = 1, 2, 3

Pour n=1 (état fondamental) $r_1 = r_0 \times 1 = 0,53 \text{ Å}$

Pour n = 2 (Premier état excité) $r_2 = 4 r_0 = 4 \times 0,53 = 2,12 \text{ Å}$

Pour n = 3 (Deuxième état excité) $r_3 = 9 r_0 = 9 \times 0,53 = 4,77 \text{ Å}$

b- L'énergie de l'orbite (E_n) = l'énergie de l' e^- sur l'orbite :

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \quad \text{Où } E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

Selon (a) et (b) on remarque que le rayon et l'énergie sont quantifiés n est appelé le nombre quantique principale il désigne l'orbite et $n \in \mathbb{N}^*$

Exercice n°6: Calculer l'énergie des orbites n = 1, 2, 3 $E_n = E_1 / n^2$

Pour n=1 (état fondamental) $E_1 = -13,6 \text{ eV}$

Pour n = 2 (Premier état excité) $E_2 = E_1/4 = -3,4 \text{ eV}$

Pour n = 3 (Deuxième état excité) $E_3 = E_1/9 = -1,51 \text{ eV}$

c- La vitesse de l' e^- sur l'orbite : du 4^{ème} Postulat on a :

$$mv_n r_n = \frac{nh}{2\pi} \quad v_n = \frac{nh}{2\pi m r_n}$$

V_n = vitesse de l' e^- sur l'orbite

m = masse de l' e^-

r_n = le rayon de l'orbite n

Exercice n°7: Calculer la vitesse de l'électron sur la 5^{ème} orbite

$$\text{On a : } V_5 = \frac{5 h}{2 \pi m_{e^-} r_5} \quad V_5 = \frac{5 \times 6,62 \cdot 10^{-34}}{2 \times 3,14 \times 9,1 \cdot 10^{-31} r_0 n^2}$$

$$V_5 = \frac{5 \times 6,62 \cdot 10^{-34}}{2 \times 3,14 \times 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 0,53 \cdot 10^{-10} \cdot 25} \quad V_5 = 4,37 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

d- La formule de Balmer : du 3^{ème} postulat on a :

$$\Delta E = |E_{n_2} - E_{n_1}| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

Ou λ = longueur d'onde, $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ = **nombre d'onde**

ν = fréquence. Si $n_2 > n_1$ on aura la relation de Balmer

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 > n_1$$

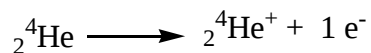
R_H : Constante de Rydberg = $1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

3- Généralisation aux hydrogénoides:

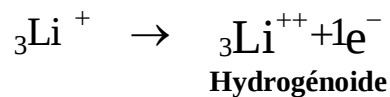
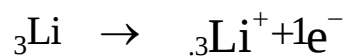
La théorie de Bohr est applicable à l'hydrogène et à l'hydrogénoïde.

Définition : Un hydrogénoïde est un ion, son noyau contient Z protons et l'ion possède un électron comme l'hydrogène

Exemple : ${}_2^4\text{He}$



${}_3^7\text{Li}$:



Pour le cas des hydrogénoïdes on aura les résultats suivants:

* d'énergie de l'e⁻ sur l'orbite n : $E_n = \frac{Z^2 \cdot E_1}{n^2}$ avec $E_1 = -13,6 \text{ eV}$

* le rayon de l'orbite n : $\Gamma_n = \frac{\Gamma_0 \cdot n^2}{Z}$ $\Gamma_0 = 0,53 \text{ \AA}$

* le nombre d'onde : $\bar{\nu} = 1/\lambda = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 > n_1$

4 - L'état fondamental, l'état excité et l'énergie d'ionisation :

$n=1 \rightarrow$ L'atome est à l'état le plus stable, qui possède l'énergie la plus petite c'est **l'état fondamental**

$\forall n, n > 1 \rightarrow$ L'atome est à **l'état excité** car il aura une énergie $> -13,6 \text{ eV}$.

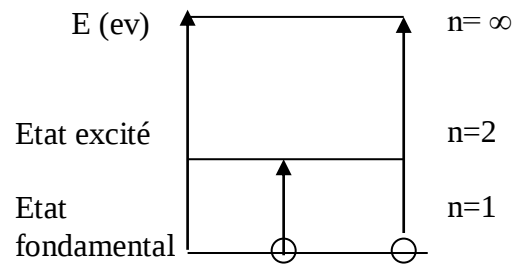
Exemple: $E_1 = -13,6 \text{ eV}$; $E_2 = -3,4 \text{ eV}$, $E_3 = -1,51 \text{ eV}$

Pour $n = \infty \rightarrow$ l' e^- n'est plus dans l'atome, l'**atome est ionisé** et $E_{\infty} = 0$

L'énergie d'ionisation : (E_i)

C'est l'énergie nécessaire pour arracher l'électron et l'amener vers l'infini (l'atome est ionisé).

$$\begin{array}{l} E_i = E_{\infty} - E_n \\ E_i > 0 \quad \text{Absorption} \end{array}$$



Exemple : $E_i = E_{\infty} - E_1 = -(-13,6) = +13,6 \text{ eV}$

C'est l'énergie qu'il faut pour ioniser l'atome d'hydrogène quand il est dans l'état fondamental.

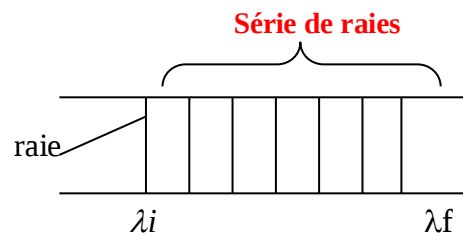
Remarque : pour faire quitter l' e^- d'un état E (initial) on lui donne un photon (rayonnement) de longueur d'onde λ et d'énergie

$$\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

5-Les séries de raies et le diagramme énergétique

5-1 définition : une série de raies est un ensemble de raies d'absorption ou d'émission.

n_1 représente une série de raies et n_2 représente une raie dans une série $n_2 > n_1$.



Série	n_1	n_2	Domaine (région du spectre)	Longueurs d'ondes ($\text{\AA}$)
Lyman	1	2,3,4,.....	Ultraviolet (UV)	$1220 \geq \lambda \geq 909$
Balmer	2	3,4,5,.....	Visible	$6545 \geq \lambda \geq 3636$
Paschen	3	4,5,6,.....	Infrarouge (IR)	$18701 \geq \lambda \geq 8181$
Brackett	4	5,6,7,.....	Infrarouge proche	$40404 \geq \lambda \geq 26300$
Pfund	5	6,7,8,.....	Infrarouge lointain	$\lambda \geq 40404$

Chaque raie est caractérisée par sa fréquence $\nu = \frac{C}{\lambda}$ ou le nombre d'onde $\bar{\nu} = 1/\lambda$

Remarque :

Chaque série est limitée par deux raies limites λ_1 et λ_{∞}

- Lorsque $n_1 = n$ et $n_2 = n+1$ cela représente **la première raie de la série**, elle correspond à la **plus grande longueur d'onde** λ_1 produite.

- Lorsque $n_1 = n$ et $n_2 = \infty$ cela représente **la dernière raie de la série**, elle correspond à la plus petite longueur d'onde λ_{∞} produite.

Exercice n°8 : Calculer les deux raies limites de la série de Lyman.

Solution : La série de Lyman $n_1=1$

1^{ère} raie de la série : $n_1 = 1$ et $n_2 = 2$. On a la relation de Balmer :

$$\frac{1}{\lambda} = 1/\lambda = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 > n_1$$

λ_1 : 1^{ère} raie de lyman, correspond à $n_1=1 \longrightarrow n_2=2$

$$1/\lambda_1 = 1,1 \cdot 10^7 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad \lambda_1 = 1,21212 \cdot 10^{-7} \text{ m} = \mathbf{1212 \text{ \AA}}$$

λ_∞ : Dernière raie de lyman, correspond à $n_1=1 \longrightarrow n_2 = \infty$

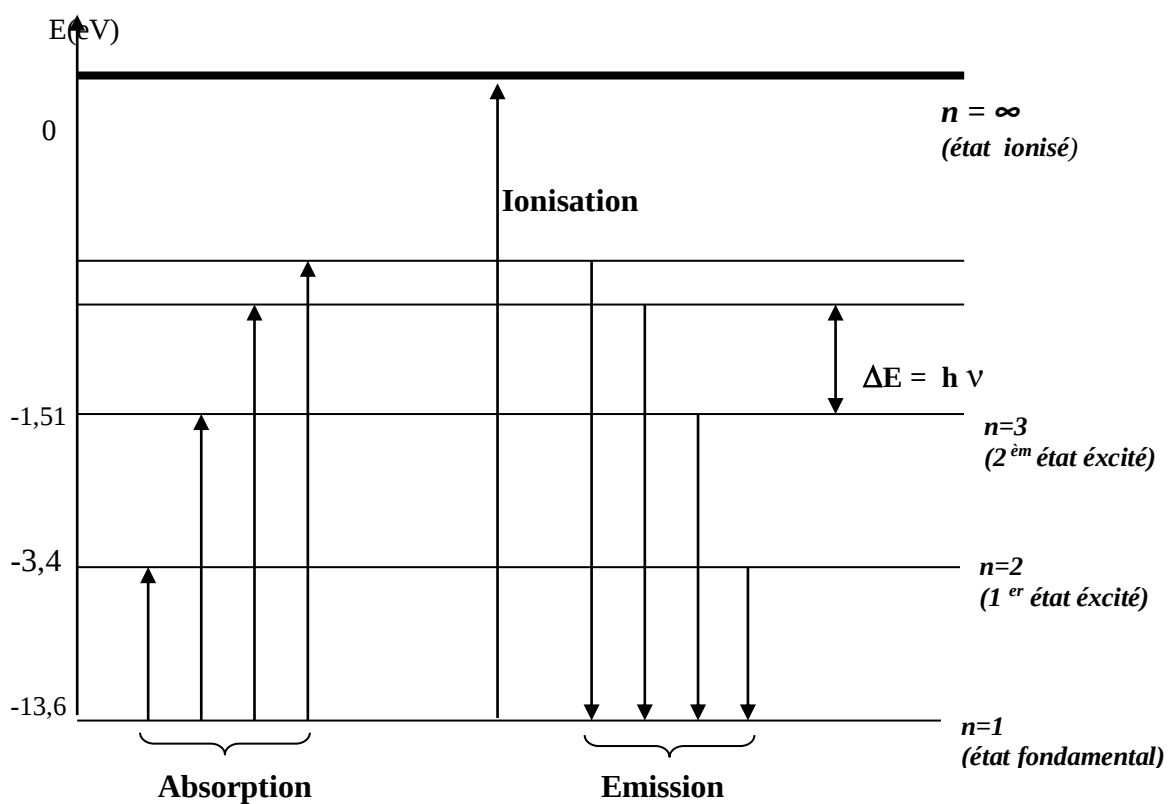
$$1/\lambda_\infty = 1,1 \cdot 10^7 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty} \right) \quad \lambda_\infty = 9,09 \cdot 10^{-8} \text{ m} = \mathbf{909 \text{ \AA}}$$

5-2 Diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène

Un électron ne peut absorber ou émettre de l'énergie c'est-à-dire rayonner qu'en passant d'un niveau (orbite) initial n_i à un autre niveau final n_f . Ce changement d'orbites provoque des lumières (photons) caractérisées par des fréquences ν reliées à l'énergie ΔE par la relation :

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

Exemple du diagramme de la série de Lyman, état fondamental $n_1 = 1$



Remarque :

Plus on s'éloigne du noyau, plus les niveaux d'énergie se rapprochent et à l' ∞ , ils se mélangent, l'énergie n'est plus quantifiée, le spectre devient continu et, à partir de cette raie limite la théorie de Bohr n'est plus applicable.

Conclusion sur la théorie de Bohr :

Cette théorie malgré son grand succès pour l'hydrogène et les hydrogénoides, ne pouvait pas expliquer les spectres des atomes à plusieurs e^- , son défaut : elle appliquait une théorie macroscopique pour une particule microscopique. Une nouvelle théorie est arrivée à expliquer le comportement réel de l' e^- et des e^- dans les atomes, c'est la théorie de « la mécanique quantique ou ondulatoire ».

6 - La théorie moderne = la mécanique quantique:

Cette théorie est arrivée à expliquer l'état des e^- dans les atomes. L' e^- est un corpuscule de masse (m) et qui bouge selon une forme ondulatoire, sa longueur d'onde est donnée par la relation de « De BROGLIE ».

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

Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Vitesse du corpuscule

Masse de l'électron (corpuscule)

Exercice n°9 : On cherche La longueur d'onde d'une balle de masse 50g et de vitesse 60 m/s et la longueur d'onde d'un électron masse $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$ et de vitesse $3 \cdot 10^4 \text{ m/s}$

Solution : On a la longueur d'onde $\lambda = h / mv$

$\lambda_{e^-} = 6,62 \cdot 10^{-34} / 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 3 \cdot 10^4 \quad \lambda_{e^-} = 242 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 242 \text{ \AA}$ la longueur d'onde de l' e^- est significative pour les corps microscopiques, elle est donc non négligeable.

$\lambda_{\text{Balle}} = 6,62 \cdot 10^{-34} / 50 \cdot 10^{-3} \cdot 60 \quad \lambda_{\text{Balle}} = 2,2 \cdot 10^{-34} \text{ m} = 2,2 \cdot 10^{-24} \text{ \AA}$ la longueur d'onde de la balle est non significative pour un corps macroscopique, elle est négligeable.

Donc, l' e^- ne se trouve plus sur une orbite, mais il bouge sous forme ondulatoire, dans un volume probable de l'espace appelé : orbitale atomique. L'orbitale atomique (OA) représente le volume dans lequel va graviter l' e^- chaque orbitale atomique possède une géométrie précise et une énergie $E_n = E_1 / n^2$, et chaque OA est caractérisée par les nombres quantiques n , l et m , elle sera notée $\Psi_{n, l, m}$. Chaque électron sera décrit par quatre (04) nombres quantiques (n, l, m, s).

6-1 Les 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**.

a) Nombre quantique principal (n) : $n \in \mathbb{N}^*$ $n = 1, 2, \dots, \infty$

- 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.....

b) Le nombre quantique secondaire (l) : $[0 \leq l \leq n - 1]$

Il caractérise une sous couche, pour chaque valeur de l, il correspond une sous couche (s/c) donnée ; et une géométrie précise. Pour identifier les s/c on utilise les symboles suivants :

L	0	1	2	3
Sous couche	S	P	d	F

l prend les valeurs de 0, 1, 2, n-1 donc

$$0 \leq l \leq n - 1$$

Remarque :

1- Les s/c s'écrivent comme suit : **ns, np, nd, nf** (n= nombre quantique principal)

2- Le nombre l ne prend en général que 04 valeurs, car l'élément possédant le plus grand Z dans le tableau périodique s'arrêtera à 5f. Toutefois, on a pour les éléments artificiels $l = 4 \rightarrow$ s/c g

Exemple : pour $n=1 \rightarrow l=0$ donc il y a une sous couche (s/c) : 1s

$$\begin{array}{lcl}
 n=2 & \left\{ \begin{array}{l} l=0 \\ l=1 \end{array} \right. & \begin{array}{l} 2 \text{ s/c : } 2s \\ 2p \end{array} \\
 n=3 & \left\{ \begin{array}{l} l=0 \\ l=1 \\ l=2 \end{array} \right. & \begin{array}{l} 3 \text{ s/c } 3s \\ 3p \\ 3d \end{array} \\
 n=4 & \left\{ \begin{array}{l} l=0 \\ l=1 \\ l=2 \\ l=3 \end{array} \right. & \begin{array}{l} 4 \text{ s/c } 4s \\ 4p \\ 4d \\ 4f \end{array}
 \end{array}$$

c) Nombre quantique magnétique (m) : $[-l \leq m \leq +l]$

Ce nombre m définit une orbitale atomique (OA). quand on utilise un champ magnétique, les OA prennent différentes orientations pour chaque valeur de m, on a une OA, m prend $(2l + 1)$ valeurs et

m définit l'orientation de l'orbitale :

s/c s : $l = 0 \Rightarrow m = 0 \Rightarrow 1$ seule orientation $\Rightarrow 1$ orbitale s

s/c p : $l = 1 \Rightarrow m = -1; 0; 1 \Rightarrow 3$ orientations $\Rightarrow 3$ orbitales p de même énergie

s/c d : $l = 2 \Rightarrow m = -2; -1; 0; 1; 2 \Rightarrow 5$ orientations $\Rightarrow 5$ orbitales d de même énergie

s/c f : $l = 3 \Rightarrow m = -3; -2; -1; 0; 1; 2; 3 \Rightarrow 7$ orientations $\Rightarrow 7$ orbitales f de même énergie

➤ Les orbitales atomiques OA s'écrivent comme suit : **ns_m, np_m, nd_m, nf_m**

Exemple: L'OA de la s/c 1s ($l=0$ et $m=0$) est 1s₀

Exercice n° 9 : Donner les OA de la couche M

Solution :

On rappelle que $n \in \mathbb{N}^*$, $[0 \leq l \leq n - 1]$ et $[-l \leq m \leq +l]$

La couche M $\Rightarrow n=3$ on a : $l = 0, 1, 2$ donc 3 sous couches 3s, 3p, 3d.

s/c 3s $\Rightarrow m=0 \Rightarrow 1$ OA $\Rightarrow 3s_0$

s/c 3p $\Rightarrow m = -1, 0, +1 \Rightarrow 3$ OA $\Rightarrow 3p_{-1}, 3p_0, 3p_{+1}$

s/c 3d $\Rightarrow m = -2, -1, 0, +1, +2 \Rightarrow 5$ OA $\Rightarrow 3d_{-2}, 3d_{-1}, 3d_0, 3d_{+1}, 3d_{+2}$

- L'OA s'écrit aussi $\psi(n, l, m)$

$$\Psi(1, 0, 0) \Rightarrow 1S_0$$

$$\Psi(2, 1, -1) \Rightarrow 2p_{-1}$$

$$\Psi(3, 2, -1) \Rightarrow 3d_{-2}$$

$$\Psi(4, 0, 0) \Rightarrow 4S_0$$

$$\Psi(5, 3, +2) \Rightarrow 5f_{+2}$$

$\Psi(3, 3, 3)$ cette orbitale n'existe pas car le nombre quantique l ne vérifie pas la condition.

$3p_{+1} \Rightarrow \Psi(3, 1, +1)$ $2d_0$ n'existe pas car l ne vérifie pas la condition.

$$4f_{-1} \Rightarrow \Psi(4, 3, -1) \quad 5S_0 \Rightarrow \Psi(5, 0, 0)$$

En général

$$s/c \ s \Rightarrow l = 0 \quad m = 0 \quad 1 \text{ OA}$$

$$s/c \ p \Rightarrow l = 1 \quad m = -1, 0, +1 \quad 3 \text{ OA}$$

$$s/c \ d \Rightarrow l = 2 \quad m = -2, -1, 0, +1, +2 \quad 5 \text{ OA}$$

$$s/c \ f \Rightarrow l = 3 \quad m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 \quad 7 \text{ OA}$$

d) Nombre quantique de spin : (s)

Ce nombre s caractérise le comportement de l'e⁻ dans une orbitale atomique OA. Il prend les valeurs $\pm 1/2$. Il est dû à la rotation de l'électron sur lui-même. Deux orientations sont possibles :

$S = +1/2$ ($\uparrow$) et $S = -1/2$ ($\downarrow$).

Récapitulatif

n caractérise une couche	Couche
n, l caractérisent une sous couche	↓ Sous couches
n, l, m caractérisent une orbitale atomique	↓ Orbitales atomiques
n, l, m, s caractérisent l'électron	↓ Se trouvent les e ⁻

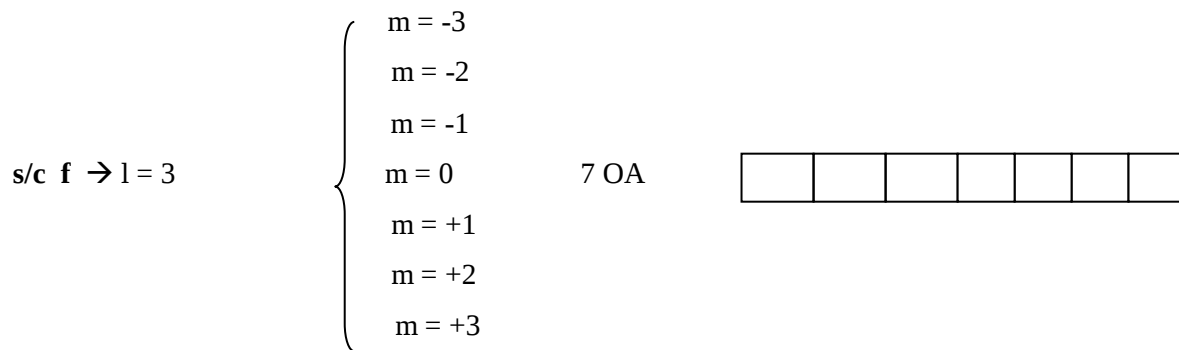
Remarques

1. Pour chaque valeur de m, il correspond une OA donc une case quantique

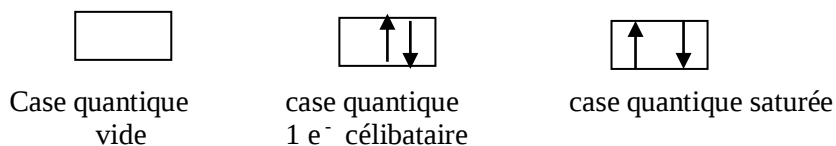
$$s/c \ s \rightarrow l = 0 \quad m = 0 \quad 1 \text{ OA} \quad \boxed{}$$

$$s/c \ p \rightarrow l = 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} m = -1 \\ m = 0 \\ m = +1 \end{array} \right. \quad 3 \text{ OA} \quad \boxed{} \boxed{} \boxed{}$$

$$s/c \ d \rightarrow l = 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} m = -2 \\ m = -1 \\ m = 0 \\ m = +1 \\ m = +2 \end{array} \right. \quad 5 \text{ OA} \quad \boxed{} \boxed{} \boxed{} \boxed{} \boxed{}$$



2- Une OA se sature à $2e^-$ les électrons sont notés sous forme de flèches orientées vers le haut ($s = +1/2$) ou vers le bas ($s = -1/2$).



On aura donc :

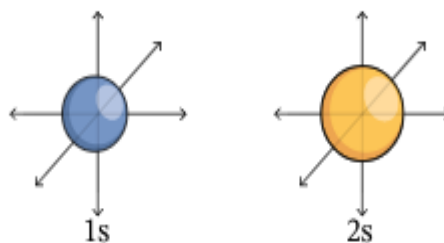
- La saturation d'une s/c s se fera à $2 e^-$
- La saturation d'une s/c p se fera à $6 e^-$
- La saturation d'une s/c d se fera à $10 e^-$
- La saturation d'une s/c f se fera à $14 e^-$

4 - Pour une couche (n), il correspond ($n^2 \text{OA}$) et ($2n^2 e^-$).

6-2 Représentation graphique des fonctions $\psi_{n,l,m}$

1 - Description de l'orbitale « S »

L'orbitale s est définie lorsque $l = 0$ ce qui implique $m = 0$. Ces fonctions d'onde s'écrivent $\Psi_{n,0,0}$. L'orbitale est de rayon r et de symétrie sphérique.



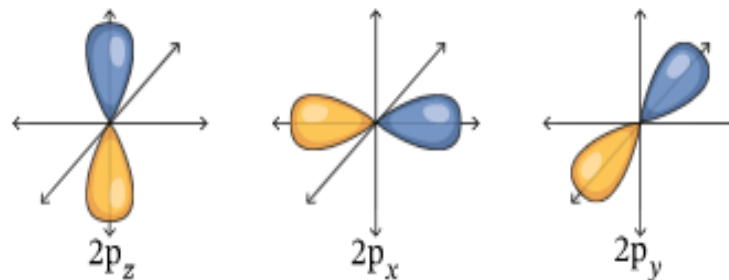
2 - Description des orbitales « np »

L'orbitale p est définie lorsque $l = 1$ ce qui implique $m = -1, 0, +1$.

Les fonctions d'onde s'écrivent : $\Psi_{(n,1,0)}$ ou $n p_z$; $\Psi_{(n,1,-1)}$ ou $n p_x$;

$\Psi_{(n,1,+1)}$ ou $n p_y$.

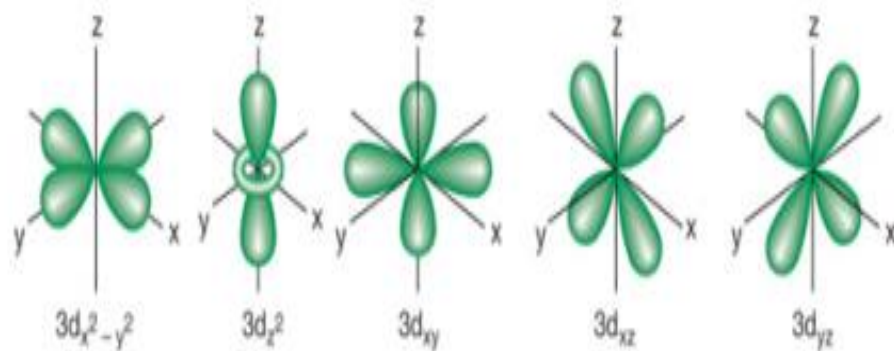
Exemple : Les orbitales atomiques de la s/c 2p sont :



3 - Description des orbitales « nd » (pour information)

La forme des orbitales d ($l = 2$) est plus compliquée et il y a 5 orbitales d :

($m = -2, -1, 0, +1, +2$) ($n \geq 3$)



7 - Structure électronique des atomes (configuration électronique)

La configuration électronique d'un atome est la répartition de Z électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques. Ce remplissage des orbitales atomiques s'effectue à l'aide des quatre règles générales suivantes.

7-1 Règles de remplissage des orbitales atomiques

a) Règle de Klechkowski (ou ordre énergétique)

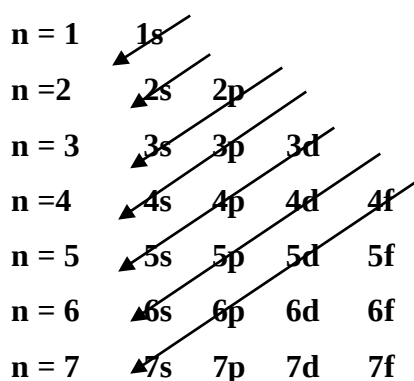
1) Les e^- commencent toujours par occuper les niveaux d'énergie les plus faibles. L'ordre des sous niveaux d'énergie est celui de $(n+l)$ croissant, c'est à dire pour $(n+l)$ le plus petit correspondra l'énergie la plus faible.

2)- Lorsque deux sous couches ont la même valeur de $(n+l)$, pour n le plus petit correspondra l'énergie la plus faible.

3) - Les électrons sont écrits en indice supérieur [$1s^2$, $3p^6$].

Cet ordre énergétique des orbitales atomiques suit la progression qui peut être représentée par le diagramme de Klechkowski (ou d'énergie) :

Le diagramme de Klechkowski :



Début $\xrightarrow{\text{flèche}}$ Bout

La lecture se fait du début vers le bout de la flèche

Sur ce diagramme d'énergie, on constate que l'ordre énergétique de remplissage est le suivant :

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

Soit les deux orbitales : **2s** : $n+l = 2+0 = 2$ L'ordre de remplissage est 2s 2p

2p : $n+l = 2+1 = 3$ $(n+l)$ croissant

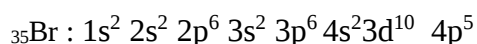
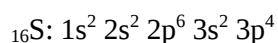
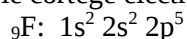
3p : $n+l = 3+1 = 4$ L'ordre de remplissage est 3p 4s

4s : $n+l = 4+0 = 4$ même val

l'énergie la plus faible

Remarque : l'ordre croissant de l'énergie ne correspond pas toujours à l'ordre croissant de la distance des e^- du noyau.

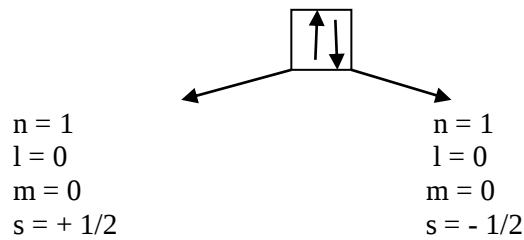
Exemple : le cortège électronique des éléments sera :



b) Règle d'exclusion de Pauli

Il est impossible que deux électrons d'un même atome possèdent quatre nombres quantiques identiques. Ils doivent se différencier par leur spin.

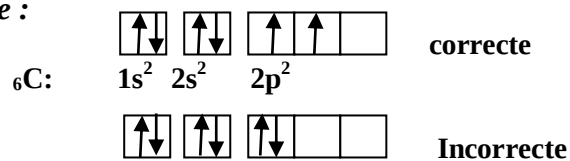
Exemple : Les nombres des e^- de **1s²**



c) Règle de Hund :

Pour les sous couches p, d, f (multi cases), on commence le remplissage par remplir le maximum d'OA, puis par leur saturation avant de passer à la s/c suivante :

Exemple :



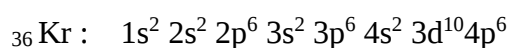
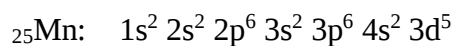
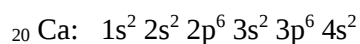
7-2 Structure électronique des atomes

La structure électronique des atomes se traduit par :

a) Cortège électronique

Le remplissage se fait selon la règle de Klechkowski.

Exemple:



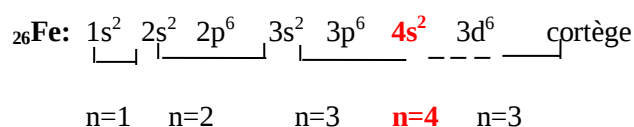
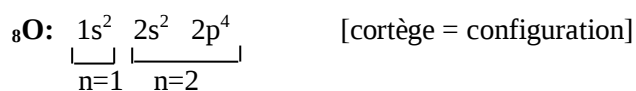
b) Configuration électronique

On se base sur la position de l'e⁻ par rapport au noyau, il y a deux étapes

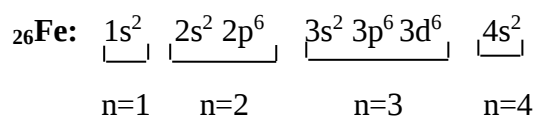
1^{ère} étape : on établit le cortège électronique

2^{ème} étape : on rectifie sur le cortège la position des différentes s/c selon l'ordre croissant de n.

Exemple:



Les sous couches (n=3) sont séparées par une 4s, donc on rectifie sur le cortège la position des différentes s/c selon l'ordre croissant de n.

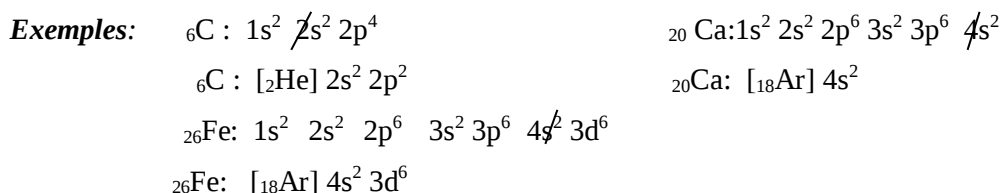


Les deux étapes nous donnent la configuration.

Configuration = cortège + classement selon n croissant

Remarque : les gaz rares (nobles) possèdent une structure $ns^2 np^6$ très stable ce sont :

[${}_2\text{He}$, ${}_{10}\text{Ne}$, ${}_{18}\text{Ar}$, ${}_{36}\text{Kr}$, ${}_{54}\text{Xe}$, ${}_{86}\text{Rn}$]. Pour simplifier l'écriture d'un cortège électronique, on remplace souvent des sous couches qui forment le gaz noble par le symbole correspondant.



7-3 Electrons de valence

Ce sont les e^- qui suivent le gaz noble dans le cortège électronique. Ces e^- interviennent dans la formation des liaisons chimiques, et on écrira :



Exemples:

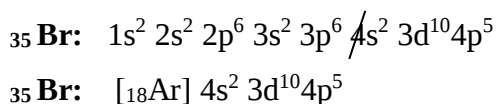


Remarque:

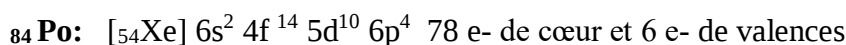
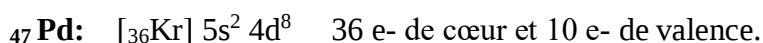
1)- Les e^- du gaz noble sont appelés : **électrons du cœur**, ils sont solidement liés au noyau et ne participent pas aux réactions chimiques.

2)- Les électrons des sous couches **d** et **f** quand elles sont saturées (**d**¹⁰) (**f**¹⁴) sont considérés électrons de cœur.

Exemple:



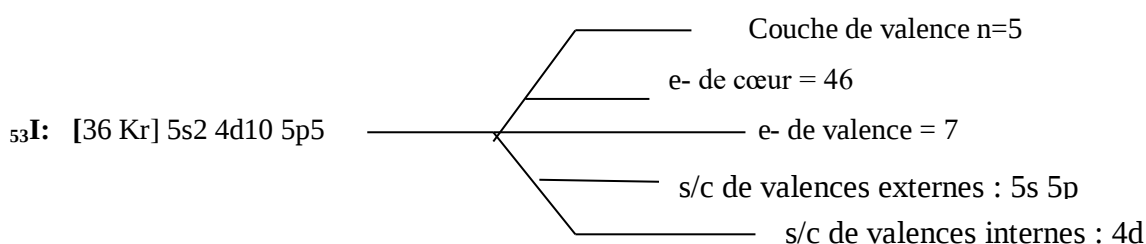
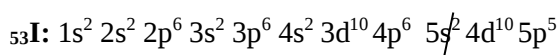
Le brome possède donc, 28 électrons de cœur et 7 électrons de valence



7-4 Sous couches de valence externes, internes et couche de valence

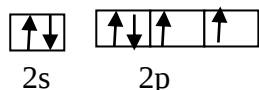
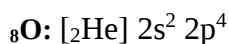
- Les s/c de valence externes sont les s/c ns et (ou) np qui ont la plus grande valeur de n leurs e⁻ partent en premier
- Les s/c de valence internes sont les s/c nd et (ou) nf qui ont la plus grande valeur de n
- La couche de valence est la couche qui a le plus grand n, elle contient les e⁻ de valence qui partent en premier lors d'une réaction chimique.

Exemples

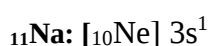


7-5 Valence : Elle est liée au nombre des électrons célibataires que possède l'atome et qui forment des liaisons.

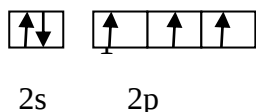
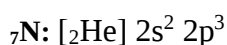
Exemples:



Deux électrons célibataires = bivalent



Un électrons célibataires = monovalent



Trois électrons célibataires = trivalent

7-6 Propriétés magnétiques des éléments

a) Éléments diamagnétiques :

Atomes ou molécules ne possédant pas d'électrons célibataires.

Exemple : ${}_4\text{Be}$, ${}_2\text{He}$

b) Éléments paramagnétiques : Atomes ou molécules possédant des électrons célibataires.

Ex : ${}_3\text{Li}$, ${}_1\text{H}$, ${}_{11}\text{Na}$

Chapitre IV

B- Colonnes (familles = groupes)

- Les éléments d'une même famille ont la même structure électronique externe c'est-à-dire le même nombre d'électrons de valence.
- IL y a en tout 18 familles (colonnes), la famille est caractérisée par le nombre d'électrons de valence, et numéroté par un chiffre romain de I à VIII. De plus, dans chaque famille on distingue les sous-groupes.

sous-groupe A : les électrons de valence occupent les orbitales atomiques s et/ou p.

sous-groupe B : les électrons de valence occupent l'orbitale atomique d.

- La classification périodique est divisée en 4 blocs selon la structure électronique externe des éléments. On a le bloc s; bloc p; bloc d; bloc f.

Bloc s

H	
Li	Be
Na	Mg
K	Ca
Rb	Sr
Cs	Ba
Fr	Ra

Bloc d

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Sr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac									

Bloc p

B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sb	Te	I	Xe	
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Bloc f

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dl	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Em	Md	No	Lr

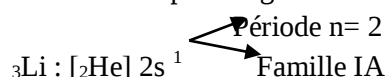
Bloc s : Il comporte les deux premières colonnes du tableau (colonnes 1 et 2)

Colonne IA : les alcalins leur structure externe : ns^1

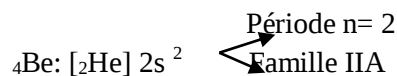
Colonne IIA : les alcalino-terreux leur structure externe : ns^2

Exemples:

${}^3\text{Li} : [{}^2\text{He}] 2s^1$ structure après le gaz noble sous la forme $ns^1 \Rightarrow$ il appartient au bloc s famille des alcalins.



${}^4\text{Be} : [{}^2\text{He}] 2s^2$ structure après le gaz noble sous la forme $ns^2 \Rightarrow$ il appartient au bloc s famille des alcalino terreux.



${}^{19}\text{K} : [{}^{18}\text{Ar}] 4s^1$ (n =4, famille IA)

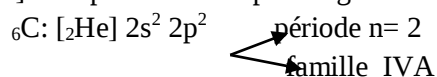
${}^{56}\text{Ba} : [{}^{54}\text{Xe}] 6s^2$ (n =6, famille IIA)

Bloc p : Il est constitué de six (6) colonnes de 13 à 18, leur configuration externe est : $ns^2 np^i$ (i : 1 $\longrightarrow$ 6). Ce sont les colonnes :

IIIA ($ns^2 np^1$) IVA ($ns^2 np^2$) VA ($ns^2 np^3$) VIA ($ns^2 np^4$)
 VIIA ($ns^2 np^5$) VIIIA ($ns^2 np^6$)

Exemples:

${}^6\text{C} : [{}^2\text{He}] 2s^2 2p^2$ structure après le gaz noble sous la forme $ns^2 np^2 \Rightarrow$ il appartient au bloc p



${}^8\text{O} : [{}^2\text{He}] 2s^2 2p^4 \quad n = 2 \text{ colonne VIA}$

${}^{17}\text{Cl} : [{}^{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^5 \quad n = 3 \text{ colonne VIIA}$

Remarques

1- Le chiffre romain indique le nombre des électrons dans la couche externe : électrons de valence.

2- Les éléments du bloc p à partir de $n = 4$ auront une sous couche d saturée (10 électrons) donc très stable, leur structure sera : $ns^2 (n-1) d^{10} np^i$. **Ex :**

${}^{35}\text{Br} : [{}^{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5 \quad n = 4 \text{ famille VIIA}$

${}^{84}\text{Po} : [{}^{54}\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4 \quad n = 6 \text{ famille VIA}$

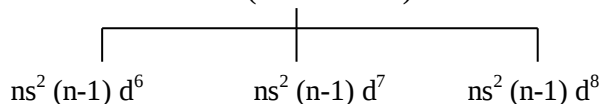
Bloc d : Il comporte dix(10) colonnes de 3 à 12 (famille B) ce sont les métaux de transition, l'orbitale d commence à se remplir à partir de $n = 4$. La structure externe est : $ns^2 (n-1) d^i \quad (i : 1 \longrightarrow 10)$.

Ce sont les colonnes :

IIIB : $ns^2 (n-1) d^1$ **IVB :** $ns^2 (n-1) d^2$ **VB :** $ns^2 (n-1) d^3$ **VIB :** $ns^2 (n-1) d^4$

VIIB : $ns^2 (n-1) d^5$

VIIIB (LES Triades)



IB : $ns^2 (n-1) d^9$

IIB : $ns^2 (n-1) d^{10}$

Exemples :

${}^{22}\text{Ti} : [{}^{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^2 \quad (n = 4 \text{ famille IVB})$

${}^{26}\text{Fe} : [{}^{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^6 \quad (n = 4 \text{ famille VIIIB})$

${}^{30}\text{Zn} : [{}^{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} \quad (n = 4 \text{ groupe IIB})$

structure externe sous forme de $ns^2 (n-1) d^i$
les éléments sont du bloc d

Bloc f :

-Les éléments pour lesquels $n = 6$ et qui suivent le lanthane (${}_{57}\text{La}$) sont appelés **Lanthanides** ; ils correspondent au remplissage de la sous couche 4f.

- Les éléments pour lesquels $n = 7$ et qui suivent l'actinium (${}_{89}\text{Ac}$) sont appelés **Actinides** ; ils correspondent au remplissage de la sous couche 5f, ils sont tous radioactifs.

-Les lanthanides et les actinides qui constituent le bloc f sont appelés les métaux de transition internes (sous couche f incomplète).

-. Les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 92 sont **Les Transuraniens**, ce sont des éléments artificiel à l'exception du plutonium ; ils sont synthétisés dans les réacteurs nucléaires

II- Etude de quelques familles

Les éléments du tableau périodique peuvent être classés dans trois grandes catégories, **les métaux**, **les non-métaux** et **les métalloïdes**. Voici un tableau périodique représentant ces catégories :

Tableau périodique des éléments

I

II

Légende

= métaux
 = non-métaux
 = métalloïdes

III

IV

V

VI

VII

VIII

1 H Hydrogène																	17 Cl Chlore	18 Ar Argon	
2 He Hélium																	19 K Potassium	20 Ca Calcium	
3 Li Lithium	4 Be Béryllium															13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium															31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon		
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Paladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatine	86 Rn Radon		
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57-71 La-Lu Lanthanides	72 Hf Hafnium	73 Ta Tungstène	74 W Tungstène	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	111 Uub Ununbium	112 Uut Ununtrium	113 Uuh Ununhexium	114 Uuq Ununquadium	115 Uup Ununpentium	116 Uuh Ununseptium	117 Uus Ununseptium	
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89-103 Ac-Lr Actinides	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Uub Ununbium	112 Uut Ununtrium	113 Uuh Ununhexium	114 Uuq Ununquadium	115 Uup Ununpentium	116 Uuh Ununseptium	117 Uus Ununseptium	118 Uuo Ununoctium		

57
La
Lanthane

58
Ce
Cérite

59
Pr
Praseodyme

60
Nd
Néodyme

61
Pm
Prométhée

62
Sm
Samarium

63
Eu
Europium

64
Gd
Gadolinium

65
Tb
Terbium

66
Dy
Dysprosium

67
Ho
Holmium

68
Er
Erbium

69
Tm
Thulium

70
Yb
Ytterbium

71
Lu
Lutécium

89
Ac
Actinium

90
Th
Thorium

91
Pa
Protactinium

92
U
Uranium

93
Np
Neptunium

94
Pu
Plutonium

95
Am
Américium

96
Cm
Curium

97
Bk
Berkélium

98
Cf
Californium

99
Es
Einsteinium

100
Fm
Fermium

101
Md
Mendelevium

102
No
Néodymium

103
Lr
Lanthanum

																		VIIIA																	
IA																		VIIA		VIIIA															
1 H																	17 Cl	18 Ar																	
2 He																	19 K	20 Ca																	
3 Li	4 Be															13 Al	14 Si	15 P	16 S																
11 Na	12 Mg	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII B		IB	IIB	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																			
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																		
55 Cs	56 Ba	Lanthanides series		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo																	
87 Fr	88 Ra	Actinides series		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo																	

a) les métaux : Ils sont situés à gauche et au centre de la classification périodique : blocs s (sauf l'hydrogène) d, f et une moitié du bloc p.

La plupart des éléments du tableau périodique sont des métaux ; Les métaux ont tendance à céder des électrons et devenir des ions positifs, ils sont donc électropositifs. $K \longrightarrow K^+ + 1e^-$

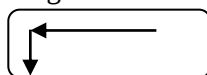
Ex : Fe^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+}

Les éléments du bloc d sont les métaux de transition externes et les éléments du bloc f sont les métaux de transition internes. **Les métaux de post transition** sont situés dans le tableau périodique entre les métaux de transition à leur gauche et les métalloïdes à leur droite. Ce sont des métaux mous ou fragiles à la résistance mécanique médiocre, avec un point de fusion inférieur à celui des métaux de transition. Ce sont : Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb et Bi

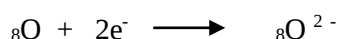
Propriétés des métaux : - Des solides cristallisés à point de fusion élevé (exception : le mercure est liquide, le gallium et le césium possèdent des températures de fusion très basses).

- Forte conductivité thermique et électrique.

- Le caractère métallique des éléments augmente de haut en bas dans une colonne et de droite à gauche dans une période.



b) Les non-métaux : relativement peu nombreux, Ils sont situés à droite dans la classification périodique : seconde moitié du bloc p (Ex : O, N, C, P) à l'exception de l'hydrogène classé avec les métaux. Ils ont tendance à capter des électrons et à former des ions négatifs, ils sont électronégatifs.



On peut citer la famille de l'oxygène (VIA), des halogènes (VIIA) qui sont très électronégatifs ainsi que la famille des gaz rares qui sont les éléments de la colonne 18 (famille VIIIA), leur structure est : $ns^2 np^6$ sauf pour l'hélium (${}_2\text{He}$) $1s^2$, ces éléments présentent une grande inertie chimique.

Les non-métaux sont gazeux (pour la plupart), liquides (brome) ou solides (carbone, soufre) à température ordinaire.

- Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et ce sont des isolants électriques. [Sauf le carbone qui est isolant (diamant) ou conducteur (graphite)].

c) Les métalloïdes : Ils se trouvent entre les métaux et les non-métaux, leur comportement est à la fois non-métallique et métallique car ils présentent des propriétés non-métalliques tout en conduisant l'électricité, ce qui est une propriété propre aux métaux. On les appelle aussi semi-conducteurs. Cette classe d'éléments comprend : bore, silicium, germanium, arsenic, antimoine, tellure et astate.

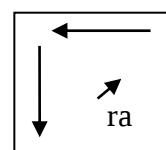
III- Caractéristiques atomiques et périodicité

1) Rayon atomique r_a (ou rayon covalent) :

Il représente la distance entre le centre de l'atome (le noyau) et le dernier électron.

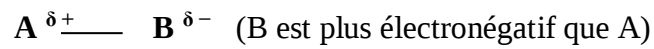
Dans le tableau périodique, le rayon atomique r_a augmente de haut vers le bas dans une colonne et de droite à gauche dans une période.

On a aussi le rayon de l'anion X^- et le rayon du cation X^+ .

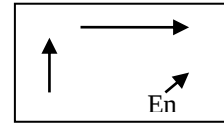


4- Electronégativité (En)

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.



Dans le tableau périodique, (En) augmente du bas vers le haut dans une colonne et de gauche à droite dans une période.



Selon Pauling, l'élément le plus électronégatif est le fluor et le moins électronégatif le césium. Il existe deux échelles d'électronégativité: échelle de Mulliken et échelle de Pauling.