

Une expérience bien connue au XIX^{ème} siècle:

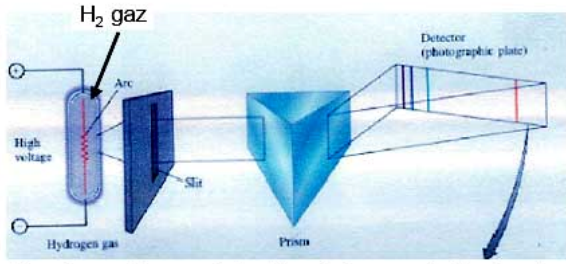


Figure 1 : Réalisation du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

Un prisme disperse la lumière émise par le gaz dihydrogène H₂ (faible pression), soumis à une décharge électrique.

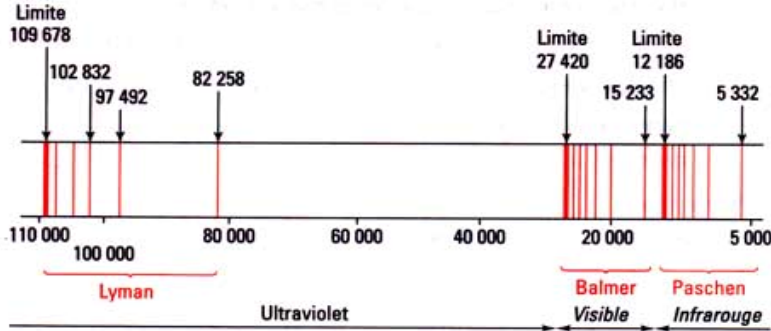


Figure 2 : Le spectre d'émission

Il est discontinu (entre deux raies il n'y pas de lumière émise)

Découverte de la série	Nom de la série	Niveau final n	Raie limite (λ en nm)	Raie limite (σ en cm ⁻¹)
1 906	Lyman	1	91	109678
1 885	Balmer	2	364,3	27420
1 908	Paschen	3	820	12186
1 922	Brackett	4	1460	6850

Figure 3 : Les séries historiques

Dans ce tableau, elles sont rangées selon le niveau *final* (voir figure 4).

Mnémotechnique : Le Beau Pont en BRique

Un début d'interprétation : les niveaux d'énergie dans les atomes sont discontinus

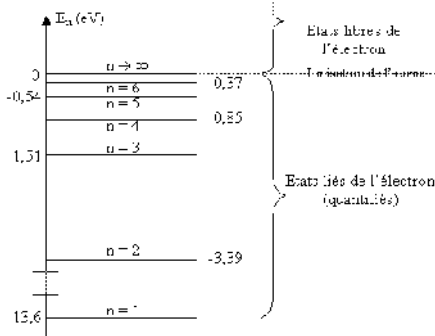


Figure 4
Niveau d'énergie n pour un atome hydrogénoïde

$$E_n = -\frac{E_0 Z^2}{n^2}$$

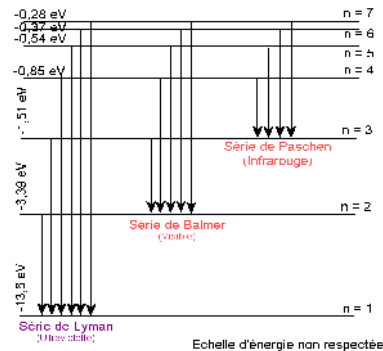


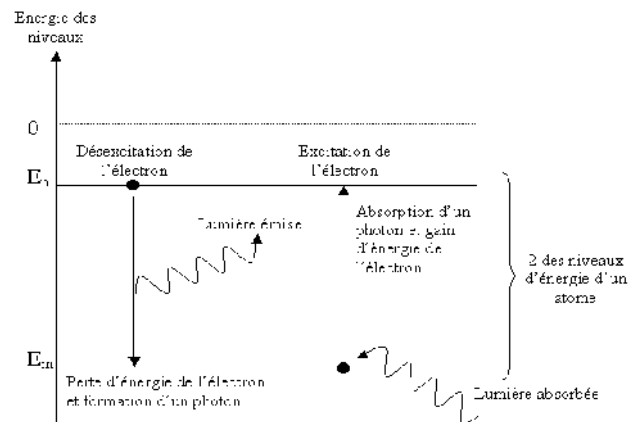
Figure 5 : Les séries historiques (2)

Elles sont obtenues par désexcitation de l'électron de l'atome d'hydrogène, passant d'un niveau supérieur quelconque vers un niveau inférieur donné n
Exemple : série de Balmer → n = 2

Figure 6 : Les deux types de transition électronique

absorption : excitation de l'électron par une source extérieure d'énergie (lumière, chaleur, décharge électrique) : niveau final (m) > niveau initial (n)
Dans le cas d'une source lumineuse, **un seul photon** est absorbé.

émission : désexcitation de l'électron, qui en retombant sur un niveau inférieur, émet **un seul photon** : ici le niveau final (m) < niveau initial (n)



Quand un électron passe d'un niveau n vers un niveau m inférieur, il y a émission d'un seul photon d'énergie exactement égale à $E_{\text{photon}} = E_n - E_m$, et de longueur d'onde :

$$\lambda_{n \rightarrow m} =$$

Figure 7 : Relations entre les nombres quantiques

- le nombre quantique principal : n (entier) $n > 0$
- le nombre quantique orbital : ℓ (entier) $\ell \in [0, n-1]$
- le nombre quantique magnétique : m (entier) $m \in [-\ell, +\ell]$
- le nombre quantique magnétique de spin : $m_s = +1/2$ (notation \uparrow) ou $-1/2$ (\downarrow)

Figure 8 : Notation des Orbitales Atomiques selon les valeurs de ℓ

ℓ	0	1	2	3	4...
Notation d'origine spectroscopique	s sharp	p principal	d diffus	f fondamental	g...

Figure 9 : Les premières OA

n	ℓ	m	notation	énergie
1	0	0	1s	
2 4 OA de même énergie (4 OA dégénérées)	0	0	2s	
	1	-1	2p _x	
		0	2p _z	
		1	2p _y	
3 9 OA de même énergie (9 OA dégénérées)	0	0	3s	
	1	-1	3p _x	
		0	3p _z	
		1	3p _y	
	2	-2	3d _{xy}	
		-1	3d _{yz}	
		0	3d _{z²}	
		1	3d _{xz}	
		2	3d _{x²-y²}	

Pour un atome hydrogénoïde l'énergie et le rayon des OA ne dépendent que de n :

$$E_n = -\frac{E_0 Z^2}{n^2}$$

$$r_{at} = \frac{n^2}{Z} a_0$$

($E_0 = 13,6 \text{ eV}$; $a_0 = 53 \text{ pm}$)

Figure 10 : Formes des orbitales atomiques s , p et d

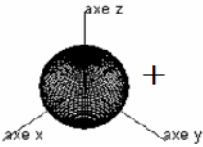
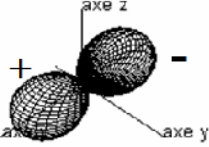
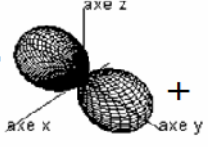
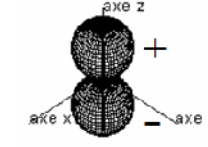
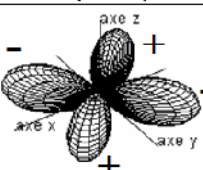
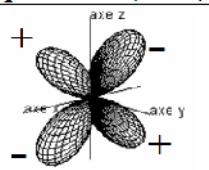
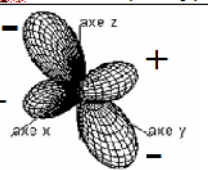
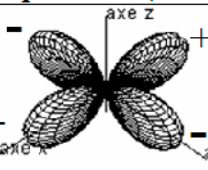
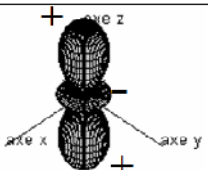
Symétrie	 s : sphérique	 p _x : axiale (axe x)	 p _y : axiale (axe y)	 p _z : axiale (axe z)	
Symétrie	 d _{xy} : plan (plan xy)	 d _{xz} : plan (plan xz)	 d _{yz} : plan (plan yz)	 d _{x²-y²} : plan (plan xy)	 d _{z²} : axiale (axe z)

Figure 11 : Diagramme énergétique d'un atome hydrogénoïde

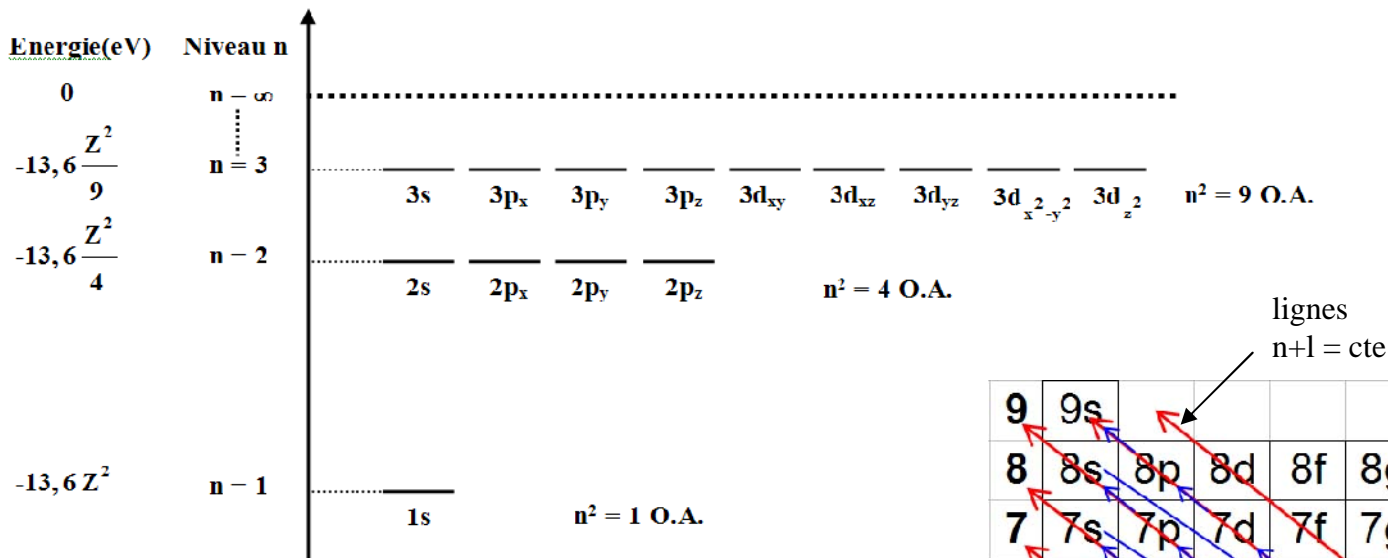


Figure 12 : (moyen mnémotechnique pour retrouver l'ordre énergétique des OA d'un atome polyélectronique) :

Retenir l'ordre des premiers niveaux

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

Figure 13: Diagramme énergétique d'un atome polyélectronique (noter la différence avec la figure 11)

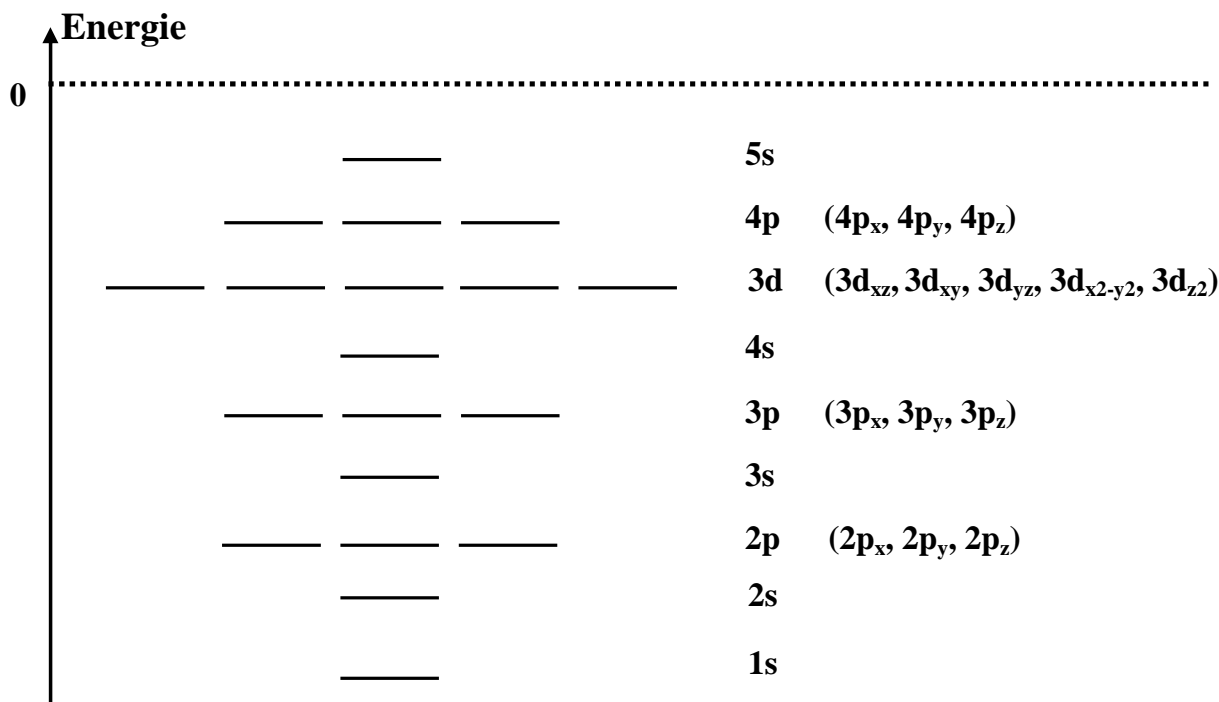


Figure 14: Règles de remplissage des niveaux par les électrons, (atome dans son état fondamental)

- **Principe de stabilité** : remplissage à partir de la plus basse OA (la plus stable = 1s)
- **Principe d'exclusion de Pauli** : dans un atome, deux électrons (fermions) ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques (n, l, m, m_s) égaux.

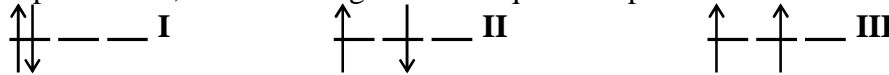
Conséquence du principe de Pauli : une même OA ne peut recevoir que 2 électrons au maximum, avec des spins antiparallèles (voir figure ci-contre)



- **Règle de Hund** (intervient à partir du carbone $Z=6$) :

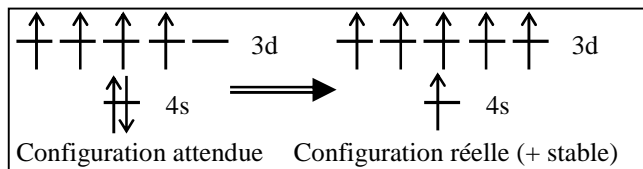
Si plusieurs électrons doivent se répartir sur des orbitales de même énergie, la configuration la plus stable est celle où ils occupent des orbitales différentes avec des spins parallèles.

Dans l'exemple suivant, c'est la configuration III qui est la plus stable :

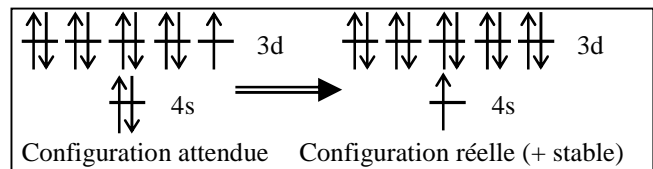


- Configurations particulières (intervient à partir de la 1^{ère} série des métaux de transition) :

Une couche 3d à demi ou totalement remplie conduit à un gain en stabilité



Cas du chrome (Cr ; $Z = 24$)



Cas du cuivre (Cu ; $Z = 29$)

Figure 15 : Les premiers éléments du tableau

Z	Symbole	Nom	Structure électronique	Configuration électronique	Couche de valence	Notation de Lewis	Valence
1	H	Hydrogène	— 1s	$1s^1$	$1s^1$		1
2	He	Hélium	— 1s	$1s^2$	$1s^2$		0
3	Li	Lithium	— 2s — 1s	$1s^2 2s^1$	$2s^1$		1
4	Be	Béryllium	— 2s — 1s	$1s^2 2s^2$	$2s^2$		2
5	B	Bore	— — — 2p — 2s — 1s	$1s^2 2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^1$		3
6	C	Carbone	— — — 2p — 2s — 1s	$1s^2 2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^2$		4
7	N	Azote	— — — 2p — 2s — 1s	$1s^2 2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^3$		3
8	O	Oxygène	— — — 2p — 2s — 1s	$1s^2 2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^4$		2
9	F	Fluor	— — — 2p — 2s — 1s	$1s^2 2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^5$		1
10	Ne	Néon	— — — 2p — 2s — 1s	$1s^2 2s^2 2p^6$	$2s^2 2p^6$		0
11	Na	Sodium	[Ne] + — 3s	[Ne] $3s^1$	$3s^1$		1
12	Mg	Magnésium	[Ne] + — 3s	[Ne] $3s^2$	$3s^2$		2

Figure 3 : Notion de couche de valence

Seuls les électrons des couches externes (électron de valence) ont une influence sur les propriétés chimiques de l'atome. Ce sont ces électrons qui sont représentés dans la notation de Lewis.

Couche de valence : C'est l'ensemble des dernières orbitales occupées de même n .

Cas des éléments de transition : il faut ajouter à la couche $(n+1)s$, la couche nd si elle est incomplète.

Figure 16 : Les familles d'éléments

Une famille est un ensemble d'élément ayant des couches de valence similaire, donc des propriétés chimiques voisines. Les familles sont les colonnes du tableau périodique.

Les **gaz rares** (dernière colonne) : He, Ne, Ar, ...

Configuration électronique $ns^2 np^6$ avec $n=1,2,\dots$

Notation de Lewis :



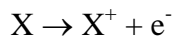
Ces éléments sont très stables (couche s et p complètes, règle de l'octet), chimiquement inertes.

Les **métaux alcalins** (1^{ère} colonne) : Li, Na, K, ...

Configuration électronique ns^1 avec $n=2,3,\dots$

Notation de Lewis : $X\bullet$

L'électron unique de la couche de valence peut être perdu facilement, selon la réaction d'ionisation :



L'ion obtenu X^+ est très stable car *isoélectronique* du gaz rare précédent

L'énergie d'ionisation nécessaire pour arracher cet électron est très faible.

Les **alcalino-terreux** (2^{ème} colonne) : Mg, Ca, ...

Configuration électronique ns^2 avec $n=2,3,\dots$

Notation de Lewis :



Les 2 électrons de la couche de valence peuvent être perdus facilement, selon la réaction :



L'énergie d'ionisation nécessaire pour arracher ces électrons est faible.

Les **halogènes** (avant dernière colonne) : F, Cl, Br, I, ...

Configuration électronique $ns^2 np^5$ avec $n=2,3,\dots$

Notation de Lewis :



Il leur manque un électron pour avoir une couche de valence complète. Ils peuvent donc facilement capter un électron, selon la réaction : $X + e^- \rightarrow X^-$ Leur *affinité électronique* est donc élevée.

Les **chalcogènes** (colonne avant les halogènes) : O, S, ...

Configuration électronique $ns^2 np^4$ avec $n=2,3,\dots$

Notation de Lewis :



Il leur manque deux électrons pour avoir une couche de valence complète. Ils peuvent donc facilement capter deux électrons, selon la réaction : $X + 2e^- \rightarrow X^{2-}$ Leur *affinité électronique* est donc élevée.

Figure 17 : Les groupes d'éléments

Un groupe est un ensemble d'élément ayant des propriétés chimiques voisines. Ils sont rangés par blocs dans le tableau.

Métaux : La plupart des éléments du tableau sont des métaux = ils peuvent perdre un ou plusieurs électrons, ils deviennent des électrons libres dans le cristal (état solide). Un métal a une bonne conductivité thermique et électrique.

Métaux de transition : Éléments chimiques pour lesquels une couche d est en train de se remplir.

Non Métaux : Ce sont les éléments qui ne peuvent pas perdre facilement un électron.

Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

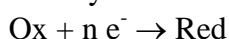
Métalloïdes : Éléments ayant un ou plusieurs électrons peu liés au noyau.

Ce sont des *semi-conducteurs*.

Oxydants et réducteurs

Un réducteur est un élément qui peut perdre facilement un ou plusieurs électrons.

Un oxydant est un élément qui peut gagner facilement un ou plusieurs électrons.



Les éléments peu électronégatifs (partie gauche du tableau) sont des réducteurs.

Les éléments très électronégatifs (partie droite) sont des oxydants.

Figure 18 : Les propriétés périodiques des éléments

Rayon atomique

Sa définition est le rayon de l'orbitale atomique la plus externe (valence).

On peut le calculer par la formule approchée : $r_{at} \approx \frac{n^{*2}}{Z^*} a_0$ où $a_0 = 52,9$ pm est le rayon de Bohr, et n^* et Z^*

sont les valeurs de n et Z d'un électron de la couche de valence, corrigées pour tenir compte de la répulsion électronique.

Décroissance de r_{at} le long d'une ligne (période). Croissance de r_{at} le long d'une colonne (famille).

Energie d'ionisation

C'est l'énergie E_i qu'il faut fournir à l'atome X pour lui arracher un électron selon la réaction :



E_i est > 0 (X plus stable que X^+) et est exprimée en eV (1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J)

Croissance de E_i le long d'une ligne avec irrégularités. Décroissance de E_i le long d'une colonne

Affinité électronique

L'affinité électronique A_e est l'énergie récupérée lorsqu'un électron se fixe sur l'atome X selon la réaction :



A_e est > 0 (X^- plus stable que X) et est exprimée en eV

Electronégativité (*grandeur essentielle en chimie et pour la suite du cours*)

Il y a plusieurs définitions de l'électronégativité, qui n'est pas une grandeur mesurable comme E_i et A_e : celle de *Pauling*, de *Mulliken* ou de *Allred-Rochow*. La plus utilisée en chimie est celle de **Pauling**

Mais celle de Mulliken a une définition simple :

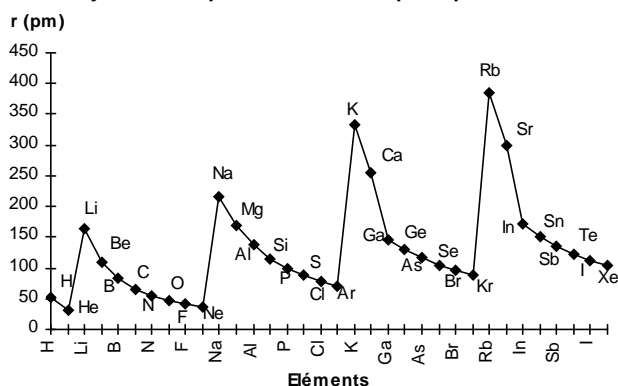
$\chi = a (E_i + A_e)$ où a est une constante (échelle de Mulliken)

χ est d'autant plus forte que l'élément peut capturer un électron (A_e fort)

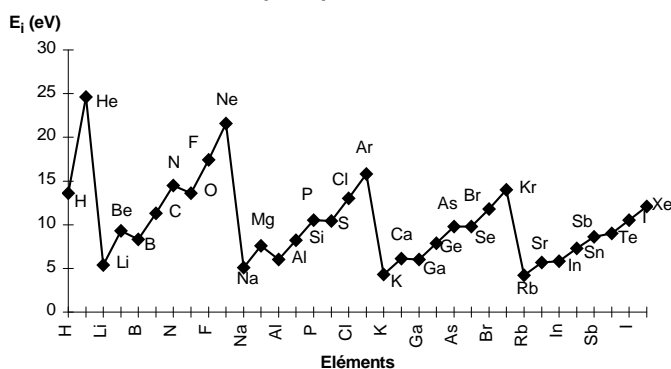
χ est d'autant plus faible que l'élément peut libérer un électron (E_i faible)

Voir aussi : **Propriétés des oxydes des éléments** et **Pouvoir polarisant - polarisabilité**

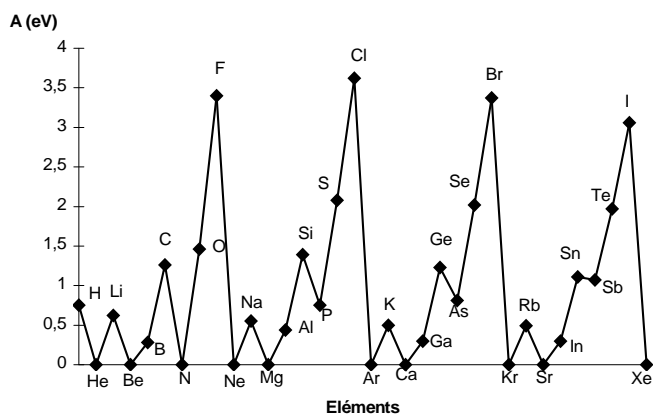
Rayons atomiques des éléments principaux



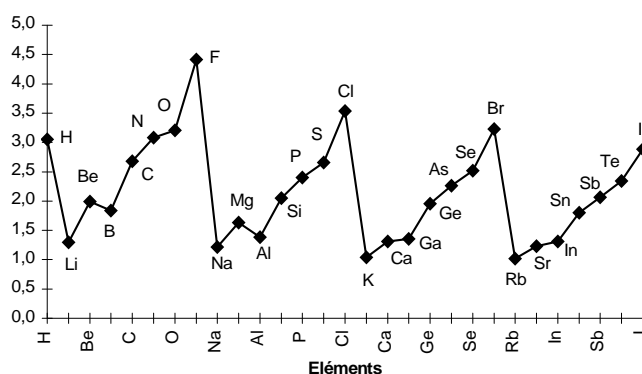
Energies de première ionisation des éléments principaux



Affinité électronique des éléments principaux



Electronégativité (Mulliken) des éléments principaux



GRUPE

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.kit-split.hr/periodic/>

PÉRIODE		MASSSE ATOMIQUE RELATIVE (1)																GROUPE IUPAC						
1	1A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18					
1	H 1,0079																	2	He 4,0026					
2	Li 6,941	Be 9,0122																	B 10,811	C 12,011	N 14,007	O 15,999	F 18,998	Ne 20,180
3	Na 22,990	Mg 24,305																	Al 26,982	Si 28,086	P 30,974	S 32,065	Cl 35,453	Ar 39,948
4	K 39,098	Ca 40,078	Sc 44,956	Ti 47,867	V 50,942	Cr 51,996	Mn 54,938	Fe 55,845	Co 58,933	Ni 58,693	Cu 63,546	Zn 65,39	Ga 69,723	Ge 72,64	As 74,922	Se 78,96	Br 79,904	Kr 83,80						
5	Rb 85,468	Sr 87,62	Y 88,906	Zr 91,224	Nb 92,906	Mo 95,94	Tc (98)	Ru 101,07	Rh 102,91	Pd 106,42	Ag 107,87	Cd 112,41	In 114,82	Sn 118,71	Sb 121,76	Te 127,60	I 126,90	Xe 131,29						
6	Cs 132,91	Ba 137,33	La-Lu 57-71	Hf 178,49	Ta 180,95	W 183,84	Re 186,21	Os 190,23	Ir 192,22	Pt 195,08	Au 196,97	Hg 200,59	Tl 204,38	Pb 207,2	Bi 208,98	Po (209)	At (210)	Rn (222)						
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac-Lr 89-103	Rf (261)	Db (262)	Sg (266)	Bh (264)	Hs (277)	Mt (268)	Uu (281)	Uu (272)	Uu (285)	Uuq (289)											

SYMBÔLE **B**

BORE

NOM DE L'ÉLÉMENT

ÉTAT PHYSIQUE (25 °C, 101 kPa)
 Ne - gaz Fe - solide
 Ga - liquide Hg - synthétique

Classification:
 1 Métaux
 2 Métaux alcalins
 3 Métaux alcalino-terreux
 4 Métaux de transition
 5 Actinides
 6 Métaux
 7 Métaux
 8 Métaux
 9 Métaux
 10 Métaux
 11 Métaux
 12 Métaux
 13 Métaux
 14 Métaux
 15 Métaux
 16 Métaux
 17 Halogènes
 18 Gaz nobles
 19 Non-métaux
 20 Chalcogènes
 21 Gaz nobles

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)

La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande.

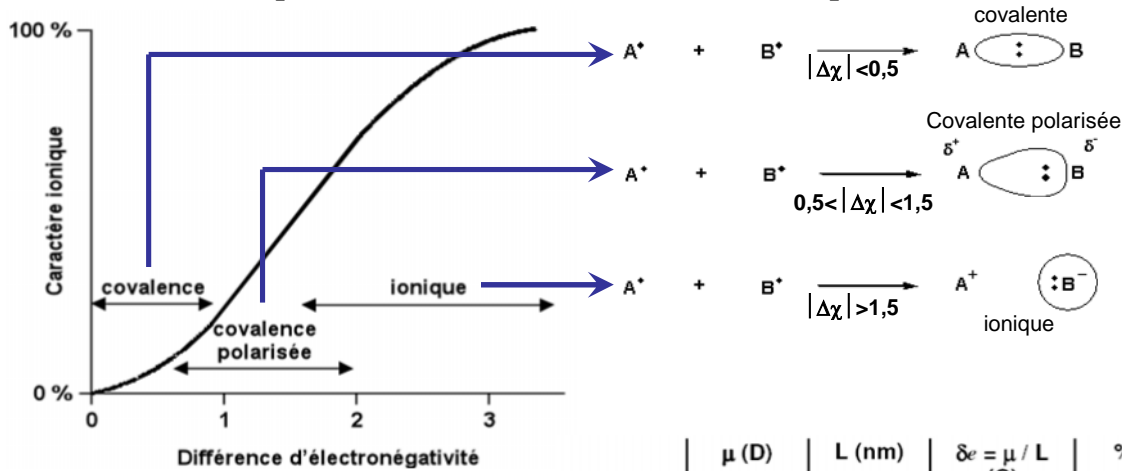
Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Editor: Michel Ditra

Copyright © 1998-2003 ENIG, (en)@kit-split.hr

LANTHANIDES															
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
ACTINIDES															
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figure 21: Caractère ionique ou covalent d'une liaison. Moment dipolaire d'une liaison/molécule



Le **caractère ionique** d'une liaison A-B (%) est calculé à partir de la valeur de la charge partielle δ portée par A et B (déterminée grâce au moment dipolaire de A-B)

$\%i = 100 \cdot \delta / e$ avec $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

	μ (D)	L (nm)	$\delta e = \mu / L$ (C)	%i
H --- F	1,82	0,092	6,59E-20	41
H --- Cl	1,08	0,127	2,83E-20	18
H --- Br	0,79	0,142	1,85E-20	12
H --- I	0,38	0,161	7,86E-21	5

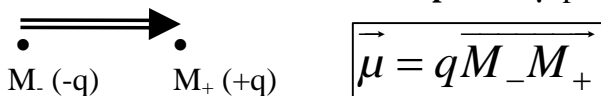
électronégativité (Pauling)

H=2,1 F=4,0 Cl=3,0 Br=2,8 I=2,5

Définition d'un moment dipolaire

Dipôle électrostatique = deux charges opposées $q_1 = -q$ et $q_2 = +q$ ($q > 0$) séparées de la distance d .

On définit son **vecteur moment dipolaire** μ par :



unité S.I. de μ : C.m

en chimie : **D (debye)** $1 \text{ D} = 1/3 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$

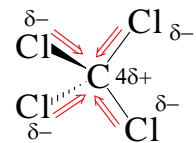
Moment dipolaire d'une molécule

C'est la somme vectorielle des moments dipolaires de toutes ses liaisons.

Molécule polaire : C'est une molécule ayant un moment dipolaire non nul (sinon molécule **apolaire**)

Exemple :

H δ_+ --- Cl δ_- est **polaire** mais CCl₄ est **apolaire**, bien qu'elle ait 4 liaisons polarisées (mais $\mu_{\text{total}} = 0$)



Cas important de H₂O : $\mu = 1,86 \text{ D}$

Figure 22 : Pouvoir polarisant – polarisabilité d'une espèce ou d'une liaison

Pouvoir polarisant d'un ion (fig1)

Il est lié au champ électrostatique que l'ion exerce sur son entourage. Soient deux ions de même charge et de taille différente : $r(\text{Na}^+) > r(\text{Li}^+)$. Une espèce extérieure pourra s'approcher plus près du centre de Li⁺ que du centre de Na⁺. Par suite, le champ engendré par Li⁺ est supérieur à celui de Na⁺.

Les petits ions sont fortement polarisants.

Polarisabilité d'une espèce (fig2)

C'est une grandeur liée à la facilité qu'a le nuage électronique d'une espèce de se déformer en présence d'un champ extérieur.

Plus le nuage est gros, moins les électrons sont liés au noyau, et plus il sera *déformable*.

Les grosses espèces sont fortement polarisables

$E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2}$

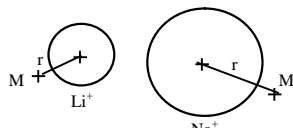


Fig1

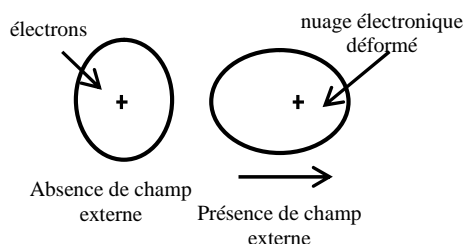
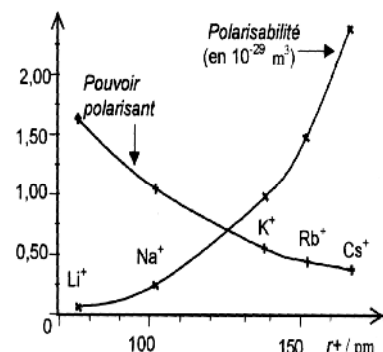


Fig2



Courbes du **pouvoir polarisant** et de la **polarisabilité** des cations des métaux alcalins (tous de même charge)