

Lycée technique Mohamed V  
Centre des classes préparatoires  
Béni Mellal

M.P.S.I

# Cours de chimie

MPSI

# ATOMISTIQUE

EL FILALI SAID

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Interprétation du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (Modèle de Bohr)</b>	<b>2</b>
1.1	Données expérimentales :	2
1.2	Interpretation de <b>Bohr</b> :	3
1.2.1	Modèle de <b>Bohr</b> :	3
1.2.2	Interpretation du spectre atomique d'Hydrogène	4
1.2.3	Diagramme énergétique de l'hydrogène :	4
1.2.4	Théorie de <b>Bohr</b> appliquée aux hydrogènoïdes :	5
<b>2</b>	<b>L'ATOME À UN ÉLECTRON (Hydrogènoïde)</b>	<b>6</b>
2.1	L'électron en mécanique quantique :	6
2.2	Les nombres quantiques :	6
2.2.1	Le nombre quantique principal $n \in \mathbb{N}$ :	7
2.2.2	Le nombre quantique secondaire ou azimutal $\ell$ :	7
2.2.3	Le nombre quantique magnétique $m$ :	7
2.3	Les orbitales atomiques (O.A) :	8
<b>3</b>	<b>ATOMES POLYÉLECTRONIQUES</b>	<b>8</b>
3.1	Facteurs d'écran : Règles de <b>Slater</b>	8
3.2	Le spin et la règle d'exclusion de <b>Pauli</b> :	9
3.2.1	Définition :	9
3.2.2	Règle (principe) d'exclusion de <b>Pauli</b> :	10
3.2.3	Les niveaux d'énergie et la règle de <b>Klechkowski</b> :	11
3.2.4	Règle de <b>Hund</b> :	11
3.2.5	Structure électronique des atomes :	12
<b>4</b>	<b>La classification périodique des éléments</b>	<b>13</b>
4.1	Introduction :	13
4.2	Présentation actuelle du tableau périodique :	13
<b>5</b>	<b>Périodicité et propriétés générales des éléments de la classification périodique</b>	<b>14</b>
5.1	Comportement chimique et position dans la C-P :	14
5.2	Potentiel d'ionisation (énergie d'ionisation) :	14
5.2.1	Définition :	14
5.2.2	Evolution de l'énergie d'ionisation dans le T.P. :	15
5.2.3	l'affinité électronique :	15
5.2.4	L'électronégativité :	16
5.2.5	Les grandeurs géométriques :	17
5.2.6	Nombre d'oxydation	17
5.2.7	La polarisation	17
<b>6</b>	<b>THÉORIE DE LEWIS</b>	<b>19</b>
6.1	Représentation de <b>LEWIS</b> :	19
6.2	Liaison covalente :	19
6.3	Règle de l'octet :	20

**7** *Théorie de Gellispie*

**21**

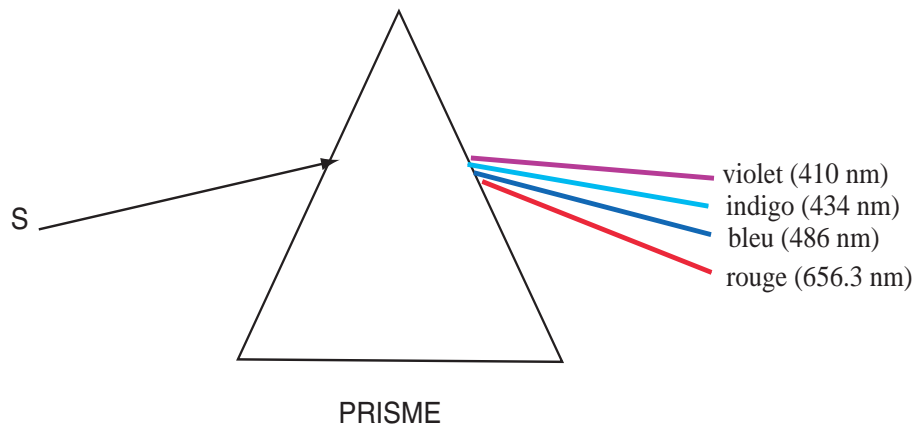
# 1 Interprétation du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (Modèle de Bohr)

## 1.1 Données expérimentales :

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

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

C'est un spectre discontinu constitué par quatres raies dans le visible :c'est la série de **Balmer** qui



a montré expérimentalement en 1885 que :

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

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

- $\sigma$  : nombre d'onde.
- $\lambda$  : La longueur d'onde.
- $R_H$  la constante de **Rydberg** pour l'atome d'hydrogène il a trouvé expérimentalement que :

$$R_H = 109677.5 \text{ cm}^{-1}$$

En 1908 **Ritz** a généralisé la formule de **Balmer** .

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

avec  $m > n$

- $n = 1 \implies$  série de **Lyman** (UV)
- $n = 2 \implies$  série de **Balmer** (Visible)
- $n = 3 \implies$  série de **Paschen** (IR)
- $n = 4 \implies$  série de **Brackett** (IR)

## 1.2 Interpretation de Bohr :

### 1.2.1 Modèle de Bohr :

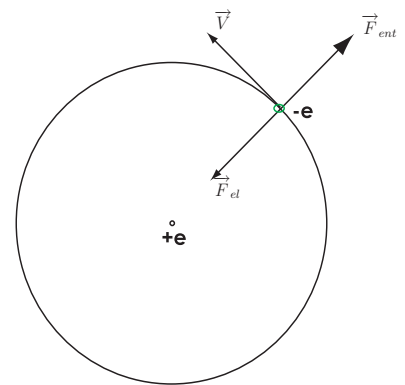
C'est un modèle planétaire où l'électron décrit un mouvement circulaire uniforme.

$$F_{el} = F_{ent} \implies \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = rm\omega^2 = m\frac{v^2}{r}$$

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

Comme :  $E = E_c + E_p = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = \frac{E_p}{2}$$



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

**Bohr** a formulé certaines hypothèses :

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

D'après la théorie des quanta de **Planck** :  $E_m - E_n = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ .

Et comme  $\nu(\lambda)$  ne peut prendre que certaines valeurs discrètes ; alors L'énergie est quantifiée

**Bohr** a quantifié la norme du moment cinétique :

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

$\implies v = \frac{nh}{2\pi rm} = \frac{nh}{2\pi r\mu}$  avec  $\mu =$  masse réduite en tenant compte du mouvement de l'électron autour du proton supposé l'atome isolé dans le référentiel barycentrique.

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

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

Quantification du rayon  $r$

Ainsi :

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

Quantification de l'énergie  $E$

On pose :

$$\bullet a = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi \mu e^2} \simeq 0.529 \text{ \AA} \quad \bullet E_0 = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \simeq 13.6 \text{ eV}$$

Donc :

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

### 1.2.2 Interpretation du spectre atomique d'Hydrogène

$$E_m - E_n = h\nu \implies \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

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

On retrouve la formule de **Ritz** avec :

$$R_H = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = 109737.2 \text{ cm}^{-1}$$

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

### 1.2.3 Diagramme énergétique de l'hydrogène :

On a :  $E_n = -13.6/n^2$  :

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

$$E.I = 13.6 \text{ eV}$$

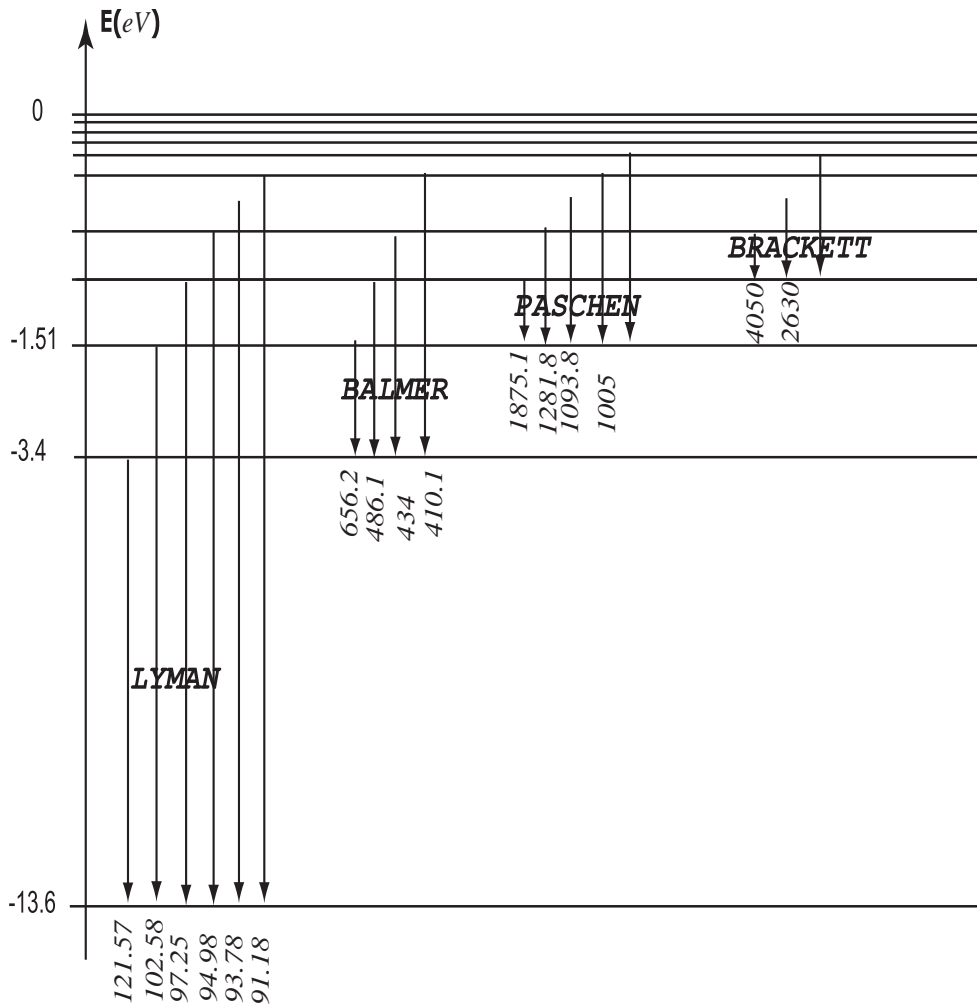
Pour :

- $n = 2 \implies E_2 = -3.4 \text{ eV}$
- $n = 3 \implies E_3 = -1.51 \text{ eV}$
- $n = 4 \implies E_4 = -0.85 \text{ eV}$

Pour les états excités :

$$r_n = 0.53 n^2 (\text{ \AA})$$

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



**1.2.4 Théorie de Bohr appliquée aux hydrogénoides :**

On appelle hydrogénoïde tout atome qui ne possède qu'un seul électron .

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

Dans le calcul on remplace un e par Ze

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \quad || \quad r = 0.53 \frac{n^2}{Z}$$

## 2 L'ATOME À UN ÉLECTRON (Hydrogènoïde)

### 2.1 L'électron en mécanique quantique :

• Tous les résultats précédents nous montrent que l'on ne peut plus décrire l'électron sous son aspect corpusculaire (Mécanique classique)

• En mécanique quantique, on décrit un électron se trouvant au point  $M(x, y, z)$  à l'instant  $t$  par une fonction complexe  $\Psi(x, y, z, t)$  appelé fonction d'onde décrivant le comportement de l'électron

• Pour les états stationnaires (indépendants du temps surtout l'énergie qui est constante), on ignore la variable temporelle c'est à dire  $\Psi(x, y, z)$  tel que :

$|\Psi(x, y, z)|^2 d\tau = \Psi(x, y, z)\Psi^*(x, y, z)dxdydz$  : représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume  $d\tau = dxdydz$  donc :

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

Condition de normalisation

D'où : En mécanique quantique on ne parle plus de trajectoire, mais en terme de probabilité de présence

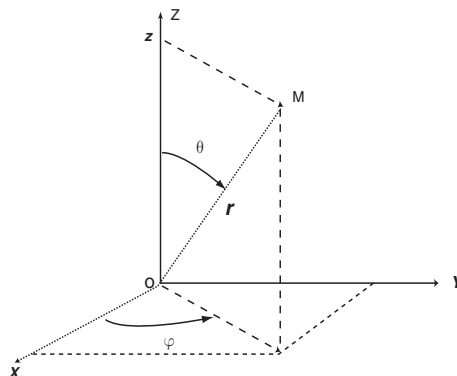
**Remarque 1** Si un niveau d'énergie  $E$  est décrit par plusieurs fonctions d'ondes, alors ces fonctions d'ondes sont dites fonctions dégénérées.

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

### 2.2 Les nombres quantiques :

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

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



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

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

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

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

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \mathcal{R}_{n,l}(r) \cdot \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi)$$



### 2.2.1 Le nombre quantique principal $n \in \mathbb{N}$ :

Lui seul quantifié l'énergie :

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

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

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

♣ **Bohr**  $n$  quantifie  $E, \sigma, r \implies$  trajectoire

♣ **Bohr** étape importante dans l'évolution de la progression historique de la physique.

### 2.2.2 Le nombre quantique secondaire ou azimutal $\ell$ :

C'est un entier tel que :

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

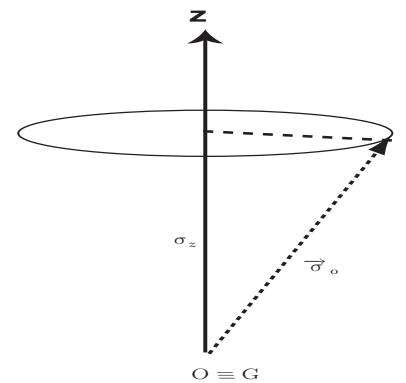
Il quantifie la norme du moment cinétique  $\sigma$

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

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

Suivant la valeur de  $\ell$  on nomme les électrons :

- ♣  $\ell = 0 \longrightarrow s$  (sharp)
- ♣  $\ell = 1 \longrightarrow p$  (principal)
- ♣  $\ell = 2 \longrightarrow d$  (diffuse)
- ♣  $\ell = 3 \longrightarrow f$  (fondamental)



**Remarque 2** A partir de ce résultat on voit bien la différence avec la théorie de **Bohr**

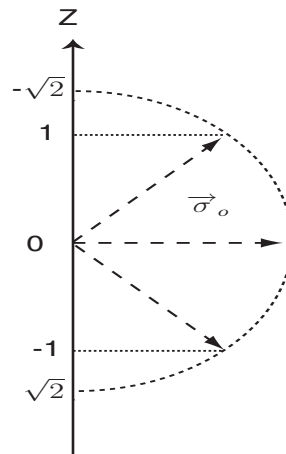
- M.C :  $\sigma_o = n\hbar \implies \sigma_o = \hbar, 2\hbar, 3\hbar, \dots$
- M.Q :  $\sigma_o = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar \implies \sigma_o = \sqrt{2}\hbar, \sqrt{6}\hbar, \sqrt{12}\hbar, \dots$

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

- Quantifie la projection  $\sigma_z$  du vecteur moment cinétique sur l'axe  $z$

$$\sigma_z = m\hbar$$

$$-\ell \leq m \leq \ell \implies (2\ell + 1) \text{ valeurs.}$$



• Exemple :  $l = 1 \implies \sigma_o = \sqrt{2}\hbar \implies m = -1; 0; +1$

**Conclusion :**

- $n = 1 \implies l = 0 \implies m = 0 \rightarrow 1 \text{ état} :$
- $n = 2 \implies l = 1 \implies m = 0, +1, -1 \rightarrow 3 \text{ états} :$
- $n = 3 \implies l = 2 \implies m = 0, +2, +1, -1, -2 \rightarrow 5 \text{ états} :$
- $n = 4 \implies l = 3 \implies m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \rightarrow 9 \text{ états} :$

$$n \implies n^2 \text{ états}$$

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

### 2.3 Les orbitales atomiques (O.A) :

Les fonctions  $\Psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = \mathcal{R}_{n,\ell}(r) \cdot \mathcal{Y}_{\ell,m}(\theta, \varphi)$  sont dites Les orbitales atomiques

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

## 3 ATOMES POLYÉLECTRONIQUES

### 3.1 Facteurs d'écran : Règles de Slater

Dans un atome de numéro atomique  $Z$ , un électron  $e_i$  est soumis à :

- Une force attractive de la part du noyau de charge  $Ze$ .
- Une force repulsive de la part des autres électrons.

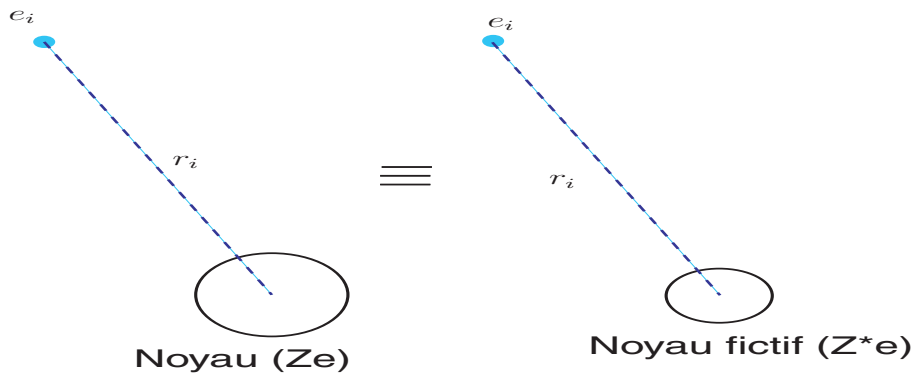
Pour un électron donné, il existe des électrons qui font écran entre cet électron et le noyau :

tout ce passe comme si chaque électron voyait un noyau fictif de charge plus faible :

$$Z_i^* e = (Z - \sigma_i) e$$

**approximation de Slater**

- $Z_i^*$  : nombre de charge fictif.
- $\sigma_i$  : constante d'écran



Remarque 3 :

$$E(e_i) = -13.6 \frac{Z_i^{*2}}{n^{*2}} \quad Z_i^* = Z - \sigma_i$$

$n^*$  : nombre quantique principal corrigé

Remarque 4  $\sigma_i$  depend de  $n$  et  $\ell \implies$  levée de dégénérescence partielle du niveau  $E$

Remarque 5 :

Les valeurs de la constante d'écran  $\sigma$  donné par Slater

Écran de → sur ↓	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n(s, p)$	$n' = n(d)$	$n' > n$
$1s$	/	/	0.30	/	0
$nsnp$	1	0.85	0.35	0	0
$nd$	1	1	1	0.35	0

## 3.2 Le spin et la règle d'exclusion de Pauli :

### 3.2.1 Définition :

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

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

On peut "imaginer " que  $\vec{\sigma}_s$  est du à la rotation propre de l'è autour de lui même , il obéit aux mêmes règles de quantification que  $\vec{\sigma}_o$  le moment cinétique orbital.

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

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

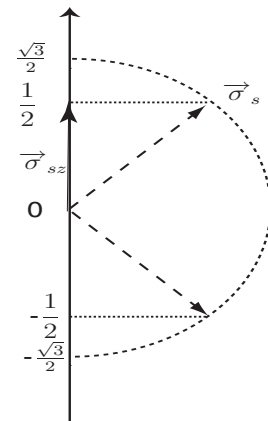
$s$  = spin de l'électron .

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

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

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

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

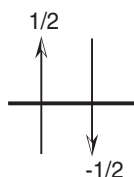


**3.2.2 Règle (principe) d'exclusion de Pauli :**

**Dans un atome ,deux électrons quelconques ne peuvent pas avoir les quatres nombres quantiques identiques**

Autrement dit deux électrons appartenant à un même atome différent par au moins un nombre quantique.

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



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

**3.2.3 Les niveaux d'énergie et la règle de Klechkowski :**

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

★ Les niveaux d'énergie  $E_{(n,\ell)}$  augmentent avec  $(n+\ell)$ .

★  $E_{(n,\ell)}$  qui ont même valeur de  $(n+\ell)$ , augmente avec  $n$

Exemples :

★ 4s et 3d.

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

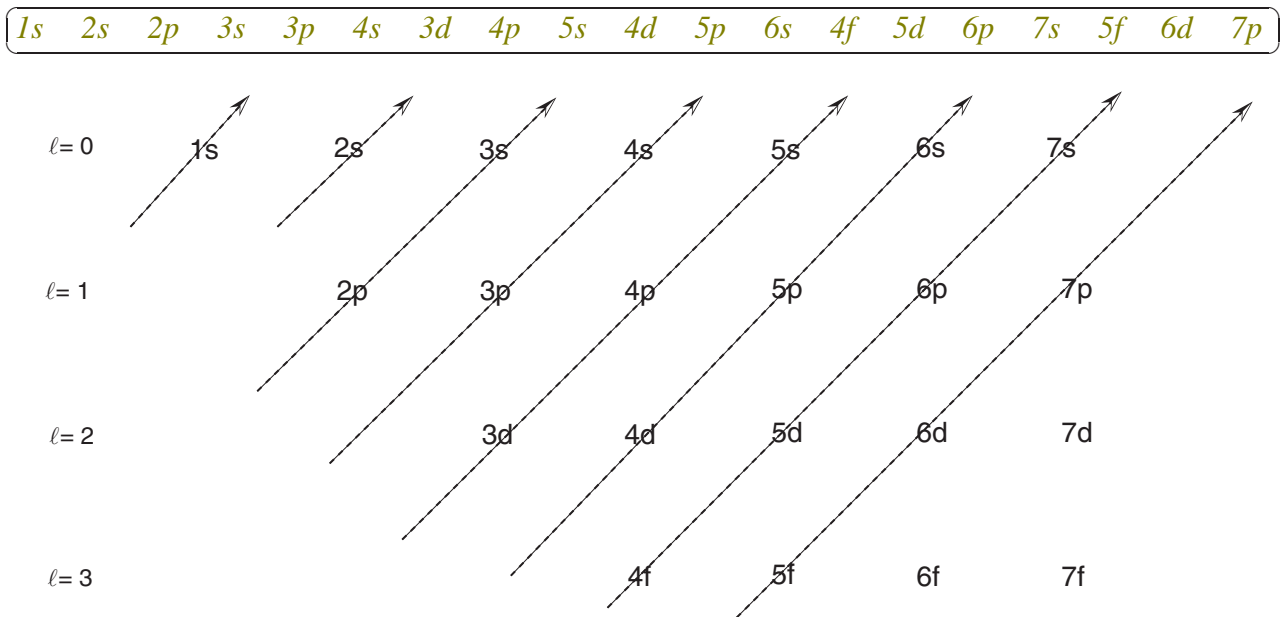
★ 4p et 3d.

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

Remarque 6 Le nombre maximal que peut contenir l'orbitale est :

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

$$s \rightarrow 2 \quad ; \quad p \rightarrow 6 \quad ; \quad d \rightarrow 10 \quad ; \quad f \rightarrow 14$$



**3.2.4 Règle de Hund :**

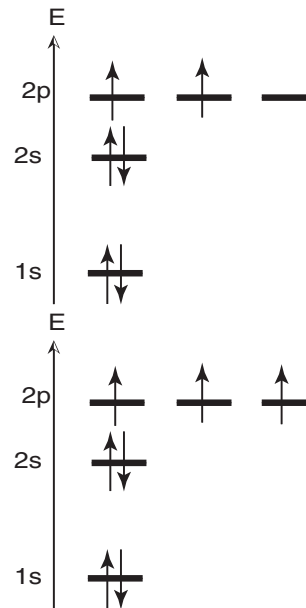
Lorsque des électrons sont dans des orbitales dégénérées (de même énergie) la configuration la plus stable est celle pour laquelle le nombre quantique magnétique total de spin  $M_s$  est maximal ; avec  $M_s = \sum m_s$ .

Autrement dit à spin parallèle.

Exemples :

★  ${}^6C : 1s^2 2s^2 2p^2$   
 $M_s = 2 \times \frac{1}{2} = 1$

★  ${}^7N : 1s^2 2s^2 2p^3$   
 $M_s = 3 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$



**3.2.5 Structure électronique des atomes :**

Le remplissage des sous niveaux obéit à trois règles fondamentales :

- ▶ Principe de l'énergie minimale (**Klechkowski** )
- ▶ Principe de **Pauli**
- ▶ principe de **Hund**

Remarque importante :

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

Exemples :

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

Remarque 7 :

- ★ Si  $M_s > 0 \implies$  paramagnétique
- ★ Si  $M_s < 0 \implies$  diamagnétique

EXERCICE : Comparer d'après les règles de Slater , l'écran ressentit par les électrons 4s et 3d dans le cas de  ${}_{26}Fe$  , puis conclure ?

-  $\sigma_{4s} = (10 \times 1) + (14 \times 0.85) + (1 \times 0.35) = 22.25 \implies Z_{4s}^* = 26 - 22.25 = 3.75$   
 -  $\sigma_{3d} = (5 \times 0.35) + (18 \times 1) = 19.75 \implies Z_{3d}^* = 26 - 19.75 = 6.25$

conclusion :

-  $E_{4s} = -13.6(3.75/4)^2 = -11.95eV$   
 -  $E_{3d} = -13.6(6.25/3)^2 = -59eV$

les électrons dans 3d sont plus retenus que dans 4s

## 4 La classification périodique des éléments

### 4.1 Introduction :

• L'examen des configurations électroniques des atomes, on déduit que les terminaisons se répètent. En 1869, Mendeleïev a classé les éléments dans un tableau périodique de façon à trouver dans une même colonne les éléments ayant des propriétés voisines, ces éléments ont été classés par masse atomique croissante.

• Certaines cases du tableau restèrent vides, le mérite de Mendeleïev fût les propriétés des éléments manquants, la découverte de ces éléments plus tard fut un excès de progrès par le tableau.

• La découverte des gaz rares nous permet d'ajouter une autre colonne au tableau.

• A l'époque on connaît :

- 92 éléments naturels de l'hydrogène à l'uranium.

- Une douzaine d'éléments artificiels : transuranium

### 4.2 Présentation actuelle du tableau périodique :

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

• On appelle les éléments de la colonne

G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	G13	G14	G15	G16	G17	G18
s																	
	d										p						
f																	

-G1 : les alcalins

- G2 : les alcalino-terreux

-G16 : les chalcogènes

-G17 : les halogènes

-G18 : les gaz rares.

On appelle les éléments de transition les éléments présentant la sous couche d incomplète. Il existe trois séries de transition :

• 1<sup>ère</sup> série 3d : Sc ( $3d^1 4s^2$ ) Cu ( $3d^9 4s^2$ ).

• 2<sup>ème</sup> série 4d : Y ( $4d^1 5s^2$ ) Ag ( $4d^9 5s^2$ )

• 3<sup>ème</sup> série 5d : La ( $5d^1 6s^2$ ) Au ( $5d^9 6s^2$ )

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

la formation d'une série de transition interne : les lanthanides.

- Les éléments de transition internes sont eux qui constituent le bloc f comportant deux séries :
  - ▶ les lanthanides : (terres rares) ce sont 14 éléments qui suivent le lanthane dans la classification périodique, situé entre le lanthane est le lutecium, leur configuration externe  $4f^x 5d^{(0;1)} 6s^2$ .
  - ▶ Les actinides : éléments de l'actinium au lawrencium ; la structure terminale  $5f^x 6d^{(0;1)} 7s^2$

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

### 5.1 Comportement chimique et position dans la C-P :

- ▶  $1s^1, 2s^1, 2s^2$  :

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

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

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

- ▶ Les gaz rares :  $ns^2 np^6$  :

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

- ▶ Éléments de transition d :

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

Exemple : Mn :  $3d^5 4s^2$  D.O(max) = 7 on trouve (2,3,4,6 et 7) Ils présentent une chimie très riche et entre dans la formation des complexes parce qu'ils possèdent des orbitales d souvent disponibles pour recevoir les électrons de coordination.

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

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

- ▶ Les lanthanides :

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

- ▶ Les actinides :

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

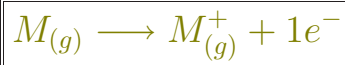
### 5.2 Potentiel d'ionisation (énergie d'ionisation) :

#### 5.2.1 Définition :

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



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



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

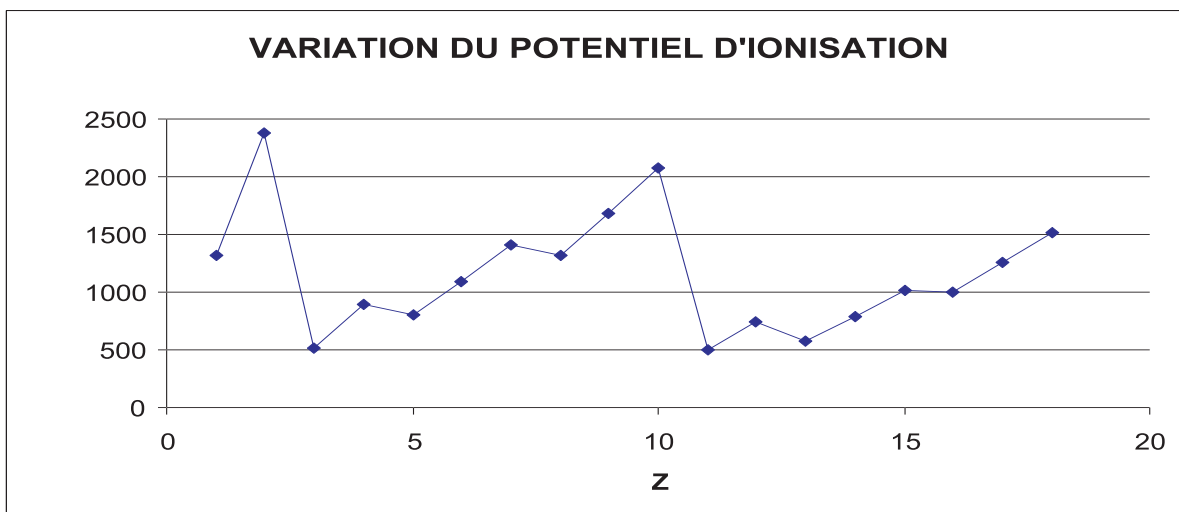
$EI > 0$  (énergie d'ionisation est une réaction endothermique)

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

- Elle augmente dans une période, des alcalins aux gaz rares .
- Elle diminue quand  $n$  augmente



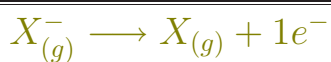
Représentation de l'énergie d'ionisation en fonction de  $Z (< 19)$



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

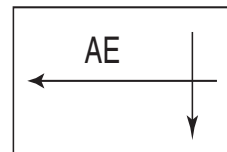
### 5.2.3 l'affinité électronique :

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



Remarque 8  $AE > 0$

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



### 5.2.4 L'électronégativité :

Suivant la définition originale de Pauling : " l'électronégativité  $\chi$  est la capacité d'un atome engagée dans une molécule d'attirer à lui les électrons de la liaison".

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

#### 5.2.4.1- Mulliken :

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

AE et EI en eV

On donne  $1\text{eV} = 96.5\text{KJmol}^{-1}$

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

- H : EI = 1312 et AE = 72.8
- Cl : EI = 1251 et AE = 348.8 ;  $N_A = 6.0210^{23}\text{mol}^{-1}$ .  $\chi_M(\text{H}) = 7.18, \chi_M(\text{Cl}) = 8.29$

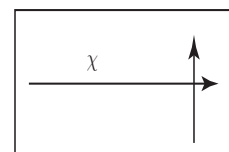
#### 5.2.4.2- Pauling :

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

$\lambda$  dépend du système d'unité :

$$W \text{ en } \begin{cases} \text{eV} \longrightarrow \lambda = 1 \\ \text{KJmol}^{-1} \longrightarrow \lambda = 0.102 \\ \text{Kcalmol}^{-1} \longrightarrow \lambda = 0.208 \end{cases}$$

Si on prend au départ  $\chi_F = 3.98$  (valeur que prenait Pauling comme base au départ) on trouve  $\chi_H = 2.2$  L'évolution de l'électronégativité dans le T-P :



#### Remarque 9 :

1- Les deux échelles de Mulliken et Pauling sont reliées par :  $\chi_p \approx 0.34\chi_M - 0.21$

2- L'élément le plus électro-négatif est le fluor ( $\chi_F = 3.98$ ).

3- L'élément le plus électro-positif est le francium ( $\chi_{Fr} = 0.7$ ).

4- L'électronégativité dépend bien que faiblement des D.O, de l'état d'hybridation (liaison simple, double, triple) de l'élément considéré : Exemple :  $\text{Sn}^{2+}$ (1.8),  $\text{Sn}^{4+}$ (1.9),  $\text{C}(sp^3)$  : simple liaison)(2.5),  $\text{C}(sp^2)$  : double liaison)(2.75),  $\text{C}(sp)$  : triple liaison)(3.3).

**Remarque 10** : L'électronégativité selon **Allred-Rochow** :

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

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

**5.2.5 Les grandeurs géométriques :**

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

**5.2.5.1- Rayon covalent :**

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

Exemple :  $r_C(H) = 0.037nm$ ;  $r_C(C) = 0.077nm$ .

**5.2.5.2- Rayon métallique :**

Défini à partir du solide métallique comme la moitié de la distance de deux atomes en contact dans la structure métallique. Exemple :  $r_M(Na) = 0.16nm$ .

**5.2.5.3- Rayon ionique :**

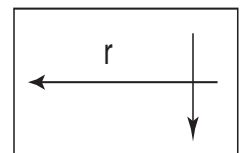
On distingue les rayons cationiques ( $r_+ = r_c$ ) et les rayons anioniques ( $r_- = r_a$ ).

**5.2.5.4- Rayon de Van der Waals :**

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

**5.2.5.5- L'évolution dans le T-P :**

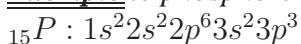
- Dans le sens de la période c'est l'effet de la charge nucléaire ( $Ze$ ) qui l'emporte sur l'accroissement des électrons orbitaux.
- Dans le cas des éléments de transition  $3d$ , une diminution irrégulière le long d'une série, alors pour les lanthanides  $M^{3+}$  les rayons ioniques décroissent régulièrement du  $La^{3+}$  ( $r = 1.06 \text{ \AA}$ ) au  $Lu^{3+}$  ( $r = 0.86 \text{ \AA}$ ) c'est ce qu'on appelle la contraction lanthanidiques.

**5.2.6 Nombre d'oxydation**

Pour les non-métaux :

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

**Exemple** le phosphore (P) :

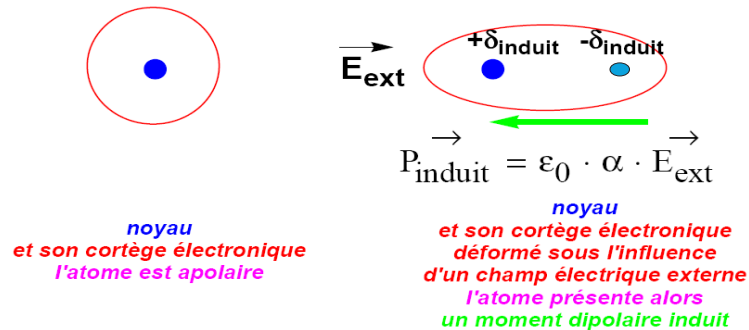


d'où  $DO(max) = 2+3 = 5$  et  $DO(min) = -3$ .

**5.2.7 La polarisation**

La polarisabilité d'un atome est l'aptitude des électrons de valence à se déplacer lorsqu'un champ électrique externe  $\vec{E}$  est appliqué sur l'atome. L'atome possède alors un moment dipolaire induit  $\vec{P}$

puisque le barycentre des charges positives (localisé sur le noyau qui est resté immobile) n'est plus confondu avec le barycentre des charges négatives. Le moment dipolaire induit est proportionnel au champ électrique externe, la constante de proportionnalité étant nommée la polarisabilité et notée  $\alpha$



noyau  
et son cortège électronique  
l'atome est apolaire

noyau  
et son cortège électronique  
déformé sous l'influence  
d'un champ électrique externe  
l'atome présente alors  
un moment dipolaire induit

Polarisabilité de l'atome

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

## 6 THÉORIE DE LEWIS

### 6.1 Représentation de LEWIS :

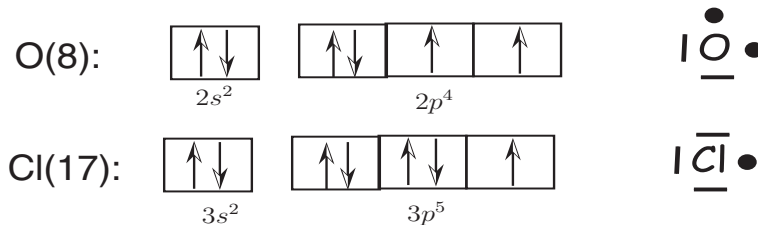
On répartit les électrons d'un élément chimique en :

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

**Exemple :**



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



### 6.2 Liaison covalente :

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

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

**Exemple :**

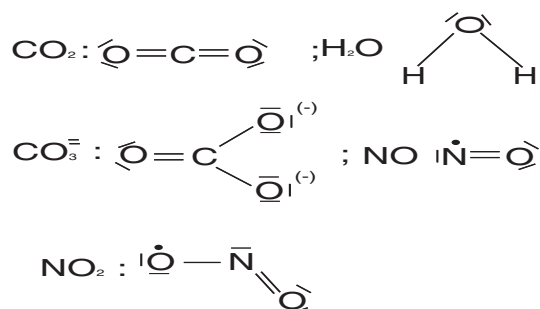


**Remarque 11** Le nombre  $N_d$  de doublet (liant ou non liant) dans une espèce chimique (molécule ou ion) est donné par

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

Z représente le nombre de charge

- pour les anions le signe (+).
- pour les cations le signe (-).

Exemple :**6.3 Règle de l'octet :**

Valable seulement pour la deuxième période

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

Soit  $x$  le nombre de liaison et  $N_v$  la valence, donc  $x = 8 - N_v$ .

Exemple :

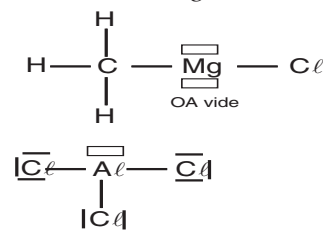
- $N : N_v = 5 \implies x = 3$  liaisons
- $C : N_v = 4 \implies x = 4$  liaisons
- $O^- : N_v = 7 \implies x = 1$  liaison
- $O^+ : N_v = 5 \implies x = 3$  liaisons
- $N^- : N_v = 6 \implies x = 2$  liaisons
- $N^+ : N_v = 4 \implies x = 4$  liaisons
- $Ne : N_v = 8 \implies x = 0$  liaisons ; le Néon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

Remarque 12 Pour les éléments de la troisième période, il existe des structures analogues.

Exemple :

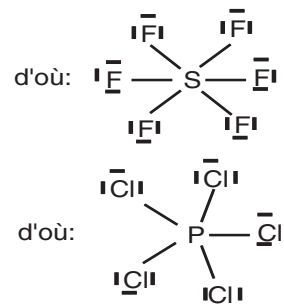
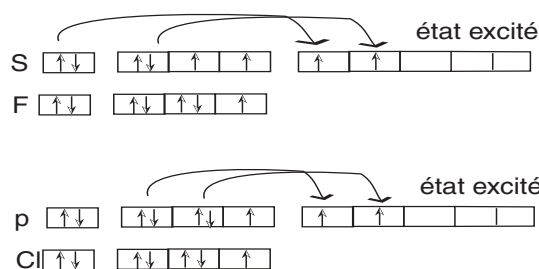
- $:\text{CH}_3\text{MgCl} : {}_{12}\text{Mg} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0$
- $:\text{AlCl}_3 : {}_{13}\text{Al} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

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



Remarque 13 La présence des orbitales  $d$  pour les éléments de la troisième période  $n = 3$  rend possible le non respect de la règle de l'octet, en effet :

- $SF_6$  :  
-  $S : 3s^2 3p^4 3d^0$   
-  $F : 2s^2 2p^5$
- $PCl_5$  :  
-  $P : 3s^2 3p^5 3d^0$   
-  $Cl : 3s^2 3p^5$



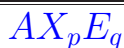
**Remarque 14** Est-ce que les molécules  $OF_6$  et  $NCl_5$  peuvent exister ?  
Non puisque l'oxygène ainsi l'azote sont dépourvu des sous couches d

## 7 Théorie de Gillespie

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

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

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



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

Gillespie postule que :

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

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

Représentation graphique (voir document suivant)