

# **Modèle quantique de l'atome**

## **Plan du chapitre**

- I. L'atome D'hydrogène Et Les Hydrogénoïdes
  - I.1. Fonctions d'onde électroniques
  - I.2. Nombres quantiques
  - I.3. Quantification de l'énergie et du rayon
  - I.4. Retour sur la spectroscopie UV-Visible
- II. Atomes polyélectroniques
  - II.1. L'approximation monoélectronique
  - II.2. Configuration électronique à l'état fondamental
  - II.3. Architecture du tableau périodique
- III. Evolution de quelques propriétés de l'atome
  - III.1. Charge effective
  - III.2. Rayon atomique, rayon ionique
  - III.3. Polarisabilité
  - III.4. Électronégativité

Apparu durant l'Antiquité, le concept d'atome (du grec atomos, « insécable ») comme plus petite unité constituant la matière, a été décrit jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle, avant de s'imposer au début du XXI<sup>e</sup> siècle.

En 1911, le physicien Rutherford découvre que l'atome est principalement constitué de vide, avec en son centre un noyau, et propose un modèle dit "planétaire" : les électrons graviteraient autour du noyau comme les planètes autour du Soleil. Une adaptation de ce modèle par Bohr, restreignant les électrons à des orbites bien précises, permet d'expliquer le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, mais pas des atomes polyélectroniques. Il faudra attendre la naissance de la mécanique quantique (avec notamment l'équation de Schrödinger en 1925) pour obtenir une description de l'atome qui permette d'expliquer tous ces phénomènes, c'est le modèle quantique de l'atome.

## I. L'atome D'hydrogène Et Les Hydrogénoïdes

### I.1. Fonctions D'onde Électroniques

La mécanique quantique postule que tout objet matériel se comporte également comme une onde. La description de l'électron dans l'atome d'hydrogène ne peut se faire en terme de trajectoire comme pour une particule en mécanique classique. On utilise donc le caractère ondulatoire de l'électron et on le décrit à l'aide d'une fonction d'onde  $\Psi$ . Cette fonction permet de décrire le comportement de l'électron en un point  $M(x, y, z)$  à un instant  $t$ .

Étudier la fonction d'onde directement n'apporte pas d'informations. En revanche, le carré de son module  $|\Psi(M, t)|^2$  représente la densité de probabilité de présence (densité électronique) en un point  $M(x, y, z)$ . La probabilité élémentaire  $dP$  de trouver l'électron dans le volume  $d\tau$  centré autour du point  $M(x, y, z)$  est :  $dP = |\Psi|^2 d\tau$

#### Densité de probabilité de présence

La probabilité de trouver une particule décrite par la fonction d'onde en un point  $M$  de l'espace et à un instant  $t$  est proportionnelle au carré de la norme de la fonction d'onde :  $|\Psi(M, t)|^2$ . Cette grandeur est appelée densité de probabilité de présence.

L'électron étant une particule chargée (de charge  $-e$ ), on peut relier la **densité de charge**  $\rho(M, t)$  autour de l'atome à la densité de probabilité de présence de l'électron  $\rho(M, t) = -e|\psi(M, t)|$ . Pour l'atome d'hydrogène, le système étudié est composé d'un **proton** (seul nucléon du noyau) et d'un **électron**. Afin de déterminer la densité de probabilité de présence de l'électron, il est nécessaire de résoudre l'**équation de Schrödinger**, pour obtenir les fonctions d'onde de l'électron.

La résolution analytique de cette équation est possible dans le cas de l'atome d'hydrogène ainsi que des **ions hydrogénoïdes** (ions ne possédant qu'un seul électron, comme He ou  $\text{Li}^{2+}$ ), et ses solutions sont appelées **orbitales atomiques OA**.

De façon générale, la fonction d'onde stationnaire (fonction complexe) d'un électron est de la forme  $\Psi_{m,l,m_l} = R_{m,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  où  $(r, \theta, \varphi)$  désignent les coordonnées sphériques de centre O qui est pris au centre du noyau. Les nombres  $(n, l, m)$  sont les nombres quantiques.  $R_{m,l}(r)$  rend compte de la dépendance radiale de la fonction d'onde et  $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  de la dépendance angulaire.

Les orbitales atomiques décrivent les **régions de l'espace** où l'électron a la plus forte probabilité de se trouver. Elles sont décrites par une **couche** (K, L, M, N...) dont dépend la **taille** de l'orbitale et une **sous-couche** (s, p, d, f...) dont dépend la **forme** de l'orbitale. Ci-dessous, on représente les orbitales s et p en traçant la surface à l'intérieur de laquelle l'électron a 95% de probabilité de se trouver. La différence de teinte (blanc ou noir) indique que la fonction d'onde n'a pas le même signe dans les deux zones.

### Étude de la partie radiale

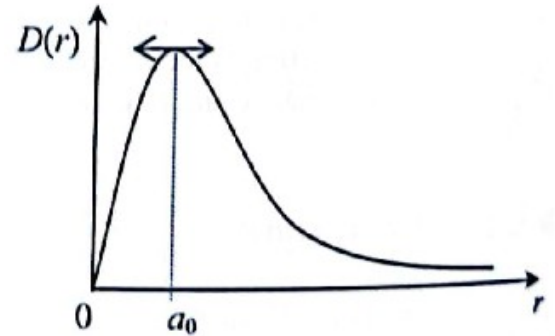
La probabilité élémentaire s'exprime en coordonnées sphériques :

$$dP = |\Psi|^2 d\tau = R_{n,l}^2(r) \cdot Y_{l,m_l}^2(\theta, \varphi) r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi$$

On définit alors la densité radiale de probabilité de présence:  $D(r) = R_{n,l}^2(r) r^2$ . Elle permet de déterminer la probabilité de présence de l'électron à une distance  $r$  du noyau.

Pour une orbitale atomique 1s, l'allure de la densité radiale de probabilité de présence  $D(r)$  est représentée ci-contre.

La probabilité maximale de trouver l'électron à une distance  $r$  du noyau correspond au maximum de la fonction  $D(r)$ . Sur l'exemple, cela correspond à  $r = a_0 = 52,9 \text{ pm}$ . Il s'agit du rayon de Bohr.



La représentation de  $D(r)$  peut faire apparaître des **surfaces nodales**: surfaces où la probabilité de présence radiale de l'électron est nulle:  $D(r) = 0$ . On détermine le rayon d'une orbitale atomique à l'aide de la densité radiale de probabilité de présence.

Par définition, le rayon atomique  $\rho$  d'une orbitale atomique est la plus grande valeur de  $r$  pour laquelle la densité radiale de probabilité  $D(r)$  est maximale :  $\left( \frac{dD(r)}{dr} \right)_{r=\rho} = 0$

### Représentation des orbitales s et p

OA de type s :



OA de type p :

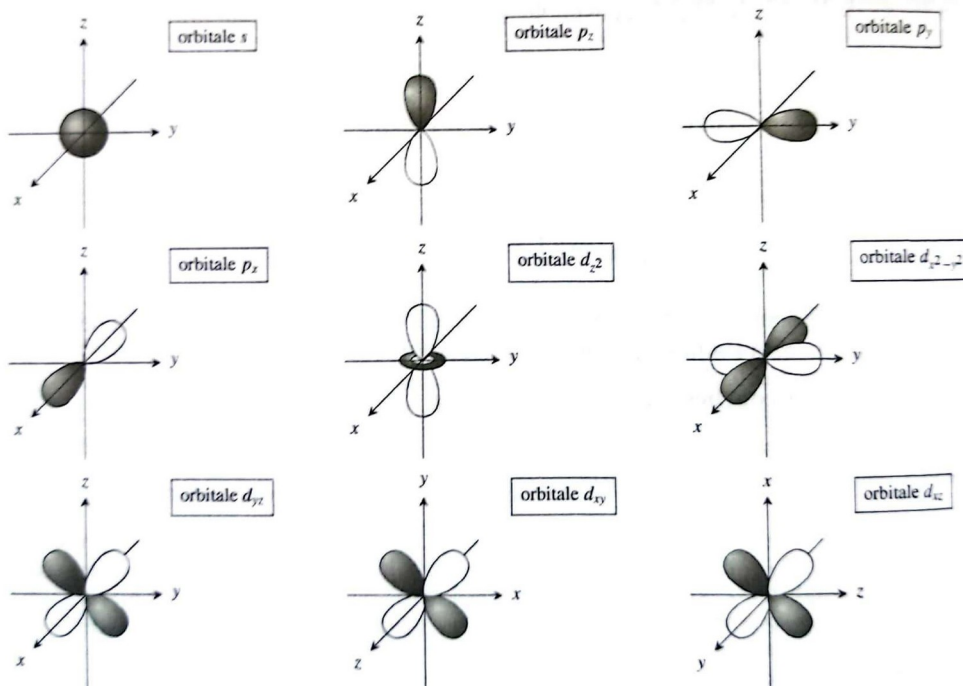


FIGURE 6.28 – Représentation conventionnelle des orbitales atomiques

## I.2. Nombres Quantiques

En fonction de l'orbitale atomique qui le décrit, l'électron est décrit par un quadruplet de nombres quantiques.

### Nombre quantique principal

Le nombre quantique principal  $n$  définit la couche électronique dans laquelle se trouve l'électron.

$$n \in \mathbb{N}^*$$

$n$	1	2	3	4	...
Couche	K	L	M	N	...

### Nombre quantique secondaire ou azimutal

Le nombre quantique secondaire définit la sous-couche électronique dans laquelle se trouve l'électron.

$$0 < l < n - 1$$

$l$	0	1	2	3	...
Sous-couche	s	p	d	f	...

Pour la sous-couche électronique  $(n, l)$ , il existe  $2l+1$  orbitales atomiques d'orientations différentes, de **même énergie**. On dit qu'il y a **dégénérescence** du niveau électronique  $(n, l)$ .

### Nombre quantique magnétique

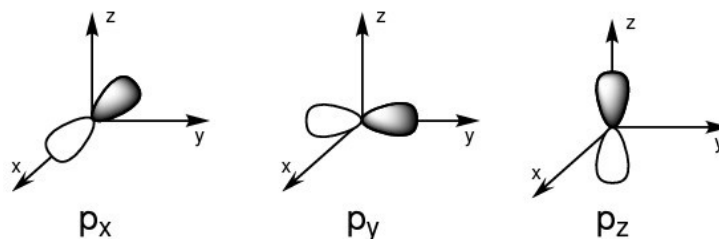
Le nombre quantique magnétique  $m_l$ , précise l'orbitale atomique dans laquelle se trouve l'électron.

$$-l \leq m_l \leq l$$

Pour  $l = 0$ ,  $m_l = 0$ , la seule orbitale possible est l'orbitale s.

Pour  $l = 1$ ,  $m_l = 1, 0$  ou  $-1$ , les orbitales possibles sont les orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ .

Pour  $l = 2$ ,  $m_l = -2, -1, 0, 1$  ou  $2$ , les orbitales possibles sont les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ .



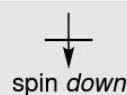
**Application 1** Établir toutes les valeurs possibles pour  $l$  et  $m_l$  pour  $n = 1$ ,  $n = 2$ ,  $n = 3$ ,  $n = 4$ .

L'expérience de Stern et Gerlach (1922) a montré qu'un quatrième nombre quantique est nécessaire pour décrire un électron.

### Nombre quantique magnétique de spin

Le nombre quantique magnétique de spin  $m_s$  est lié au **spin**  $S$  de la particule étudiée. Pour l'électron,  $S = 1/2$ .

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$



### I.3. Quantification De L'énergie Et Du Rayon

Dans le cas de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes, c'est-à-dire ne contenant qu'un seul électron, l'équation de Schrödinger peut être résolue exactement. Dans ce cas on dispose de relations exprimant l'énergie et le rayon d'une orbitale atomique.

Application 2 Citer 3 ions hydrogénoïdes.

### Énergie d'orbitale atomique

La résolution de l'équation de Schrödinger fournit une expression pour l'énergie associée à chaque orbitale atomique d'un hydrogénoïde :

$$E_n = - \frac{13,6 Z^2}{n^2} (\text{en eV})$$

• L'électron-Volt (eV) est une unité plus pratique que le Joule pour quantifier l'énergie des électrons, qui sont de l'ordre de grandeur de l'électron-Volt. Un électron-Volt représente l'énergie acquise par un électron soumis à une tension égale à 1 V :

$$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

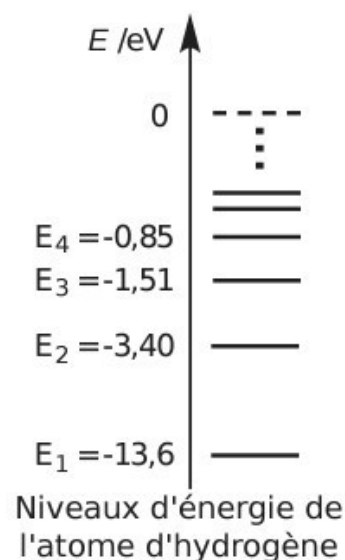
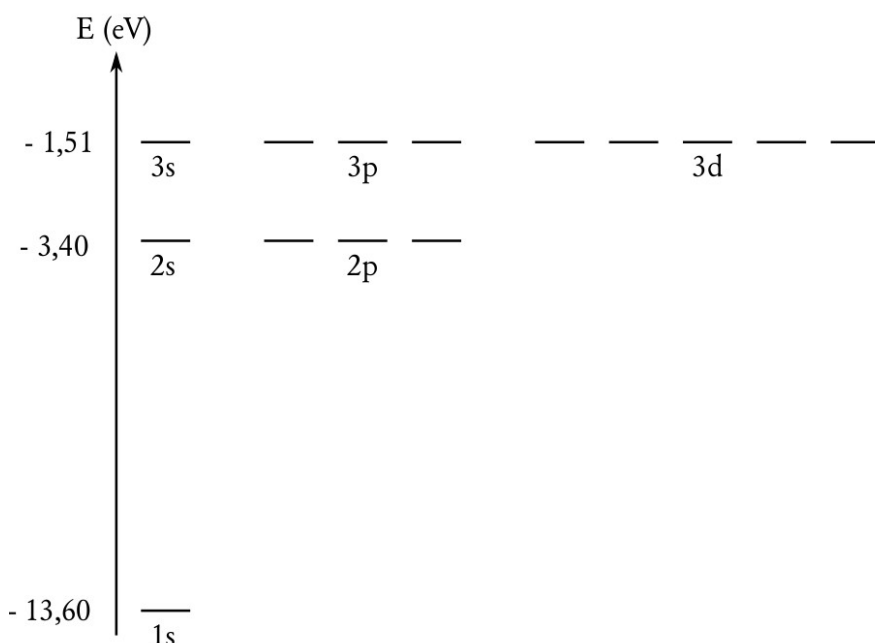
• L'état de référence  $E = 0 \text{ eV}$  correspond à une distance infinie entre l'électron et le noyau, sans énergie cinétique. L'interaction entre l'électron et le noyau est stabilisante, donc la valeur de l'énergie  $E_n$  est négative.

• En augmente quand  $n$  augmente : un électron 2s possède une énergie supérieure à celle d'un électron 1s. La réactivité chimique sera conditionnée par les électrons d'énergie la plus élevée, soit ceux des couches de plus grand nombre quantique principal.

• Pour un hydrogénoïde, les orbitales atomiques d'une même couche possèdent la même valeur du nombre quantique principal  $n$ , donc la même énergie. Elles sont alors dites dégénérées.

Application 3 Calculer l'énergie associée à  $n = 3$  pour l'ion  $\text{Li}^{2+}$ .

Il est alors possible de construire le diagramme d'énergie électronique pour l'atome d'hydrogène, tracé en figures suivantes. On développe les niveaux selon les besoins.



**Application 4** En quoi le diagramme pour l'ion  $\text{He}^+$  serait-il différent ?

Le rayon d'une orbitale atomique est la distance du noyau pour laquelle la probabilité de trouver l'électron est maximale.

### Rayon d'une orbitale atomique

Le rayon d'une orbitale atomique d'un hydrogénoïde vaut :

$$r = \frac{n^2}{Z} a_0 \quad \text{avec } a_0 = 52,9 \text{ pm rayon de Bohr}$$

- Le rayon dépend fortement du nombre quantique principal  $n$  : une orbitale  $2s$  est dite plus **diffuse** qu'une orbitale  $1s$ , qui inversement est dite plus **contractée**.

- Tous les orbitales de même nombre quantique principal ont le même rayon. Cela correspond d'une certaine manière à la vision en couches successives d'électrons du modèle de Bohr.

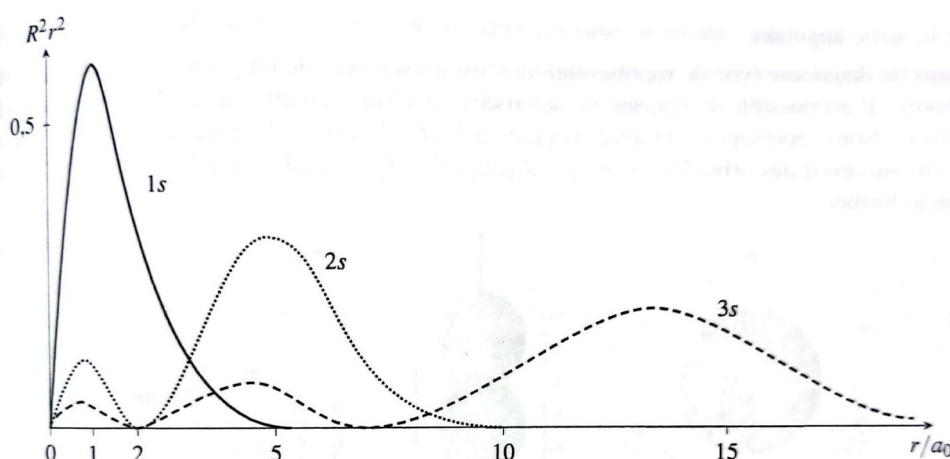


FIGURE 6.22 – Évolutions comparées des densités radiales (orbitales atomiques  $1s$ ,  $2s$  et  $3s$  de l'atome H)

- Lorsque la charge du noyau augmente, l'électron est plus attiré par celui-ci, donc le rayon diminue : il est ainsi divisé par deux en passant de l'hydrogène  $\text{H}$  à l'ion hélium  $\text{He}^+$ .
- Pour  $n \rightarrow \infty$  on retrouve la situation de référence utilisée pour les énergies : l'électron et le noyau n'interagissent plus.

Application 5 Calculer le rayon de l'orbitale 3s de l'ion  $\text{Be}^{3+}$ .

#### I.4. Retour Sur La Spectroscopie UV-Visible

La quantification des niveaux d'énergie électronique dans l'atome d'hydrogène se traduit de manière expérimentale par l'existence d'un spectre de raies. En effet, un photon ne peut être émis (ou absorbé, selon la situation expérimentale étudiée) que si son énergie est égale à la différence entre deux niveaux d'énergie électronique de l'atome d'hydrogène.

##### Condition de résonance

Un photon ne peut être absorbé ou émis que si son énergie  $E_{\text{photon}} = h\nu$  est égale à la différence d'énergie électronique entre un niveau peuplé et un niveau vacant de l'espèce considérée :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \Delta E_{\text{électronique}} = E_{n'} - E_n$$

$h$  est la constante de Planck,  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

*Attention !*

*Il s'agit d'une égalité entre une énergie, celle du photon, et une différence d'énergies, électroniques. En particulier ce n'est PAS une égalité entre l'énergie d'un photon et l'énergie d'un niveau électronique.*

Application 6 Prévoir les 3 longueurs d'ondes les plus élevées pour les transitions par absorption au départ de  $n = 2$ .

Donnée : Célérité de la lumière  $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

## II. Atomes Polyélectroniques

### II.1. L'approximation Monoélectronique

Les atomes et ions monoatomiques possédant plusieurs électrons sont dits polyélectroniques. Dans ce système, composé d'un noyau et de plusieurs électrons, l'équation de Schrödinger ne possède pas de solution exacte. Il est donc nécessaire de faire des approximations pour la résoudre.

##### Approximation monoélectronique

Dans le cas d'un atome polyélectronique, on va considérer que les électrons ne ressentent pas la charge des autres électrons, mais seulement la **charge du noyau  $Z$  diminuée par un effet d'écran** des autres électrons.

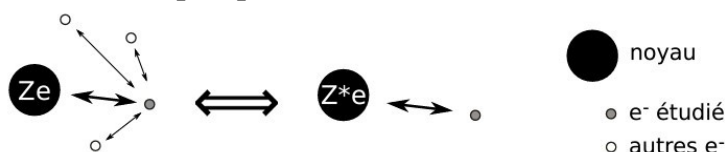
La charge réellement ressentie par les électrons est appelée charge effective.

##### Charge effective

La **charge effective** est la charge positive du noyau ressentie par l'électron. Elle correspond à la charge positive du noyau diminuée par la charge négative due à **l'écrantage** des autres électrons.

## Approximation de Slater et calcul de facteur d'écran

Dans cette approximation, on ramène l'étude de l'atome polyélectronique à l'étude d'un noyau fictif de charge effective  $Z^*$  et d'un seul électron. On a alors un effet d'écran et  $Z^* = Z - \sigma$  avec  $\sigma$  la constante d'écran résultant de l'influence des autres électrons. L'approximation monoélectronique peut donc se résumer ainsi :



On utilise les coefficients de Slater pour déterminer  $\sigma$ . Ces coefficients sont résumés dans le tableau suivant .

Électron étudié	Écrantage des autres électrons							
	1s	2s et 2p	3s et 3p	3d	4s et 4p	4d	4f	5s, 5p
1s	0,30	0	0	0	0	0	0	0
2s et 2p	0,85	0,35	0	0	0	0	0	0
3s et 3p	1	0,85	0,35	0	0	0	0	0
3d	1	1	1	0,35	0	0	0	0
4s et 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	0	0	0
4d	1	1	1	1	1	0,35	0	0
4f	1	1	1	1	1	1	0,35	0
5s, 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

Suite à cette approximation, les différents électrons vont être décrits par les mêmes fonctions d'ondes que celles de l'atome d'hydrogène, qui sont donc les orbitales atomiques.

## II.2. Configuration Électronique À L'état Fondamental

Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoatomique consiste à indiquer la **répartition des électrons dans les différentes sous-couches électroniques** décrites par les nombres quantiques  $n$  et  $l$ . Le remplissage des orbitales atomiques doit respecter le principe d'exclusion de Pauli.

### Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas être décrits par le même quadruplet de nombres quantiques  $(n, l, m_l, m_s)$ .

En conséquence, si deux électrons sont décrits par la même orbitale atomique  $(n, l, m_l)$ , alors leurs nombres quantiques magnétiques de spin  $m_s$  sont nécessairement différents, et valent respectivement  $1/2$  et  $-1/2$ . Une orbitale atomique ne peut donc pas contenir plus de deux électrons.



**Application 7** Combien les sous-couches suivantes contiennent-elles d'orbitales atomiques ?

1s ; 2s ; 2p ; 3p ; 3d

**Application 8** Si la valeur écrite en indice représente  $m_l$ , quelles orbitales atomiques sont possibles et quelles orbitales atomiques sont impossibles ?

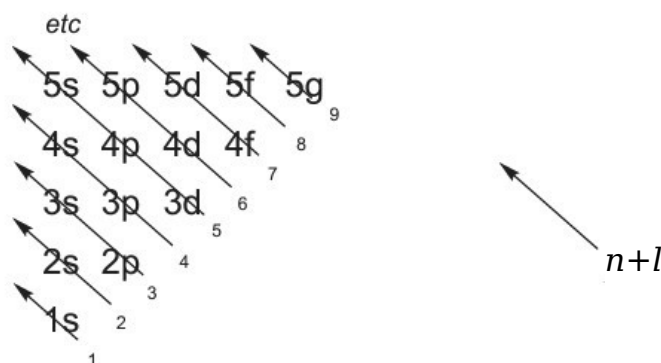
1s<sub>0</sub> ; 2p<sub>2</sub> ; 3p<sub>2</sub> ; 3p<sub>-1</sub> ; 2d<sub>0</sub> ; 3d<sub>-2</sub> et 4s<sub>0</sub>.

La **configuration électronique fondamentale** d'un atome est sa configuration de plus basse énergie. Elle est obtenue en suivant la règle de Klechkowski.

### Règle de Klechkowski

Les sous-couches sont remplies par valeurs de  $n+l$  croissantes. Pour deux valeurs égales de  $n+l$ , on commence par remplir les sous-couches de  $n$  le plus petit.

L'ordre de remplissage est donc le suivant: 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f... Un moyen mnémotechnique simple pour le retrouver est d'utiliser la représentation suivante :



En tenant compte du nombre maximal d'électrons que l'on peut mettre par sous-couche électronique en suivant le principe de Pauli (2 pour s, 6 pour p, 10 pour d etc...), on peut trouver la configuration électronique fondamentale d'un atome polyélectronique.

Al (13 électrons): 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>1</sup>

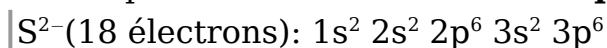
Ti (22 électrons): 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>2</sup>

**Application 9** Écrire les configurations électroniques à l'état fondamental du fluor (Z=9), de l'aluminium (Z=13), du titane (Z=22), du fer (Z = 26) et du carbone (Z=6).

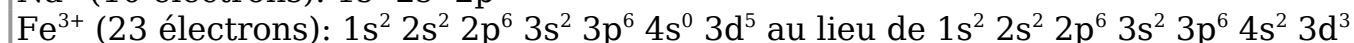
Il existe des **exceptions** à la règle de Klechkowski. Notamment, avoir des sous-couches p, d ou f à moitié remplies confère une stabilité supplémentaire aux atomes, ce qui peut changer l'ordre de remplissage des dernières sous-couches.

Cr (24 électrons) devrait avoir la configuration 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>4</sup>, mais sa configuration réelle est 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> **4s<sup>1</sup> 3d<sup>5</sup>**, car la sous-couche 3d est 1/2 remplie.

On peut également utiliser la règle de Klechkowski pour déterminer la configuration électronique des **anions monoatomiques**.



Pour les **cations monoatomiques**, il faut commencer par établir la configuration électronique de l'atome, puis on retire des électrons dans les sous-couches de  $n$  le plus grand puis  $l$  le plus grand.



**Application 10** Écrire la configuration électronique à l'état fondamental de l'ion  $F^-$ .

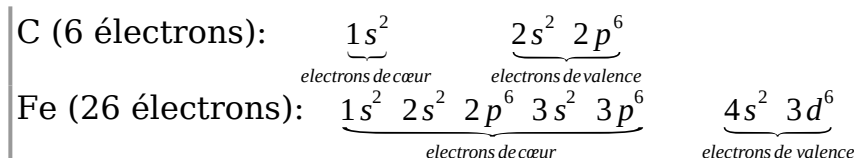
**Application 11** Écrire la configuration électronique à l'état fondamental de l'ion  $Fe^{2+}$ .

Les propriétés chimiques des atomes sont uniquement dues aux électrons des sous-couches les plus externes, qui sont les moins retenus par le noyau, appelés **électrons de valence**. Les autres électrons sont appelés **électrons de cœur**, ils sont plus proches du noyau et donc plus retenus.

### Électrons de valence

Les électrons de valence sont les électrons de nombre quantique  $n$  le plus élevé et les électrons qui appartiennent à des sous-couches incomplètes de  $n$  inférieur.

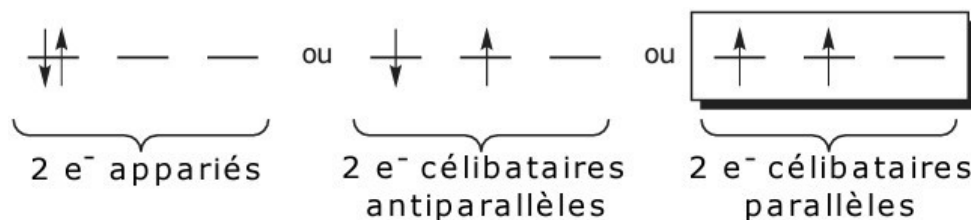
**Application 12** Dénombrer les électrons de valence pour les entités des applications précédentes.



Pour établir le diagramme énergétique d'un atome polyélectronique en précisant le remplissage des orbitales atomiques et le nombre magnétique de spin  $m_s$  de chaque électron, il faut suivre la règle de Hund.

### Règle de Hund

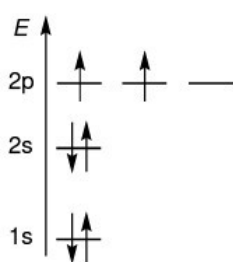
Dans une même sous-couche, la configuration électronique fondamentale est obtenue en maximisant le nombre d'électrons ayant le **même nombre magnétique de spin**  $m_s$ .



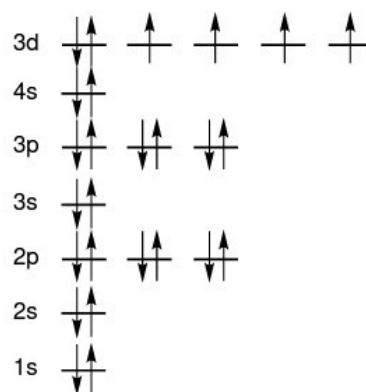
La configuration la plus stable est donc celle qui présente le plus grand nombre d'électrons non appariés (célibataires) parallèles dans la dernière sous-couche remplie.

**Application 13** Proposer un remplissage sur un diagramme énergétique pour le carbone et le fer.

Diagrammes énergétiques du carbone et du fer.



${}_6\text{C}$  : 2 électrons non appariés



${}_{26}\text{Fe}$  : 4 électrons non appariés

**Application 14** Indiquer si les atomes de carbone et de fer possèdent ou non des électrons non appariés, et combien le cas échéant.

### II.3. Architecture Du Tableau Périodique

La classification périodique des éléments a été établie par Mendeleiev en 1869. Celui-ci a positionné les éléments par masse croissante, et mis les éléments dont les propriétés physico-chimiques sont similaires les uns en dessous des autres. Elle permet de prédire les propriétés d'un élément en fonction de sa position dans le tableau.

#### Principe de construction de la classification périodique des éléments

Les éléments sont classés en ligne par numéro atomique  $Z$  croissant, en mettant dans une même colonne les éléments ayant la **même configuration électronique de valence** à l'état fondamental.

Une **colonne** (aussi appelée **groupe** ou famille) regroupe des éléments qui possèdent la même configuration électronique de valence et donc la même réactivité chimique. Elles sont généralement notées en chiffres romains. La **ligne**  $n$  (ou **période**) regroupe des éléments dont la couche externe  $n$  est peuplée par des électrons de valence.

Le fer ( $\text{Fe}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ ) appartient à la période  $n=4$  et à la famille ayant pour configuration électronique de valence  $ns^2(n-1)d^6$ .

### Application 15

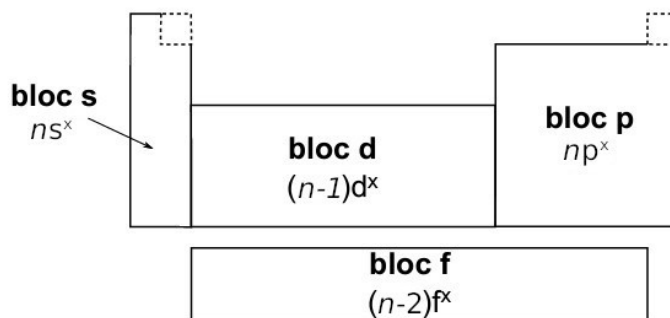
1. Prévoir la position de l'élément de configuration électronique à l'état fondamental :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ .
2. Donner la configuration électronique de l'élément à la quatrième ligne et troisième colonne.

	1e <sup>-</sup> valence	2e <sup>-</sup> valence	3e <sup>-</sup> valence	4e <sup>-</sup> valence	5e <sup>-</sup> valence	6e <sup>-</sup> valence	7e <sup>-</sup> valence	8e <sup>-</sup> valence	9e <sup>-</sup> valence	10e <sup>-</sup> valence	11e <sup>-</sup> valence	2e <sup>-</sup> valence	3e <sup>-</sup> valence	4e <sup>-</sup> valence	5e <sup>-</sup> valence	6e <sup>-</sup> valence	7e <sup>-</sup> valence	8e <sup>-</sup> valence
n = 1	H																	He
n = 2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
n = 3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
n = 4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
n = 5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
n = 6	Cs	Ba	* Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
n = 7	Fr	Ra	* Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

lanthanides *	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
actinides *	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
	3e <sup>-</sup> valence	4e <sup>-</sup> valence	5e <sup>-</sup> valence	6e <sup>-</sup> valence	7e <sup>-</sup> valence	8e <sup>-</sup> valence	9e <sup>-</sup> valence	10e <sup>-</sup> valence	11e <sup>-</sup> valence	12e <sup>-</sup> valence	13e <sup>-</sup> valence	14e <sup>-</sup> valence	15e <sup>-</sup> valence	2e <sup>-</sup> valence

Le bloc dans lequel se trouve un élément indique quelle est la sous-couche la plus haute en énergie occupée par des électrons.

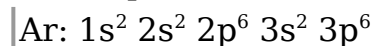


Certaines familles du tableau périodique ont des propriétés très caractéristiques, et ont historiquement été nommées suivant ces propriétés :

**Application 16** Indiquer l'élément qui n'est pas positionné dans la logique de cette organisation, et justifier.

### Gaz nobles (XVIII<sup>ème</sup> colonne)

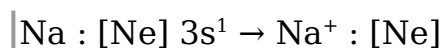
Les gaz nobles sont des éléments de configuration électronique de valence  $ns^2 np^6$ . Ils sont très peu réactifs, car toutes leurs sous-couches électroniques sont complètes.



*Remarque: Pour simplifier l'écriture de la configuration électronique d'un atome ou d'un ion, celle-ci est parfois abrégée à l'aide de la configuration électronique du gaz noble qui précède l'élément. Ex, Al:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$  est abrégé par  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ .*

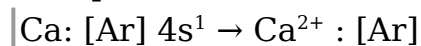
### Alcalins (I<sup>ère</sup> colonne)

Les alcalins sont des éléments de configuration électronique de valence  $ns^1$ . Ce sont des réducteurs: ils ont tendance à réagir de manière à perdre un électron, pour former des cations mono-chargés qui ont la configuration électronique du gaz noble qui les précède.



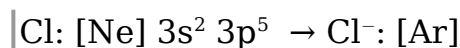
### Alcalino-terreux (II<sup>e</sup> colonne)

Les alcalino-terreux sont des éléments de configuration électronique de valence  $ns^2$ . Ce sont des réducteurs : ils ont tendance à réagir de manière à perdre deux électrons. pour former des cations di-chargés qui ont la configuration électronique du gaz noble qui les précède.



### Halogènes (XVII<sup>e</sup> colonne)

Les halogènes sont des éléments de configuration électronique de valence  $ns^2 np^3$ . Ce sont des oxydants: ils ont tendance à réagir de manière à gagner un électron, pour former des anions mono-chargés qui ont la configuration électronique du gaz noble qui les suit.



**Application 17** Indiquer à quelles familles appartiennent les éléments suivants : lithium, magnésium, chlore.

## III. Evolution De Quelques Propriétés De L'atome

### III.1. Charge Effective

Pour comprendre l'évolution des différentes propriétés de l'atome dans la classification périodique, il faut s'intéresser aux propriétés des électrons de valence. La charge effective qu'ils ressentent permet de quantifier à quel point les électrons de valence sont retenus par le noyau.

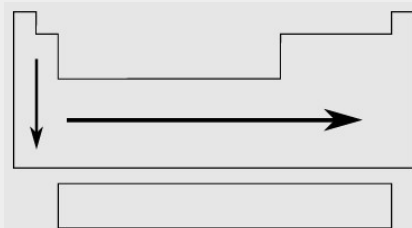
La charge effective des électrons de valence correspond à la charge positive du noyau

diminuée par la charge négative due majoritairement à l'écrantage des électrons de cœur (les autres électrons de valence écrantant peu).

- De gauche à droite dans une ligne de la classification périodique,  $Z$  augmente et les électrons de valence qui s'ajoutent écrantent peu, donc  **$Z^*$  augmente**.
- Du haut en bas dans une colonne,  $Z$  augmente fortement et le nombre d'électrons de cœur (qui écrantent) augmente fortement aussi, donc  **$Z^*$  augmente modérément**.

### Évolution de la charge effective dans la classification périodique

La charge effective **augmente de gauche à droite** dans une période et **augmente faiblement de haut en bas** dans une colonne.



## III.2. Rayon Atomique, Rayon Ionique

### Rayon atomique

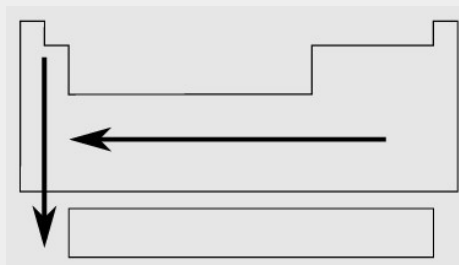
Le **rayon atomique** est défini comme la distance la plus probable entre les électrons de valence de l'atome et son noyau. Il est d'autant plus grand que la couche de valence est diffuse ( $n$  grand).

De gauche à droite dans une ligne de la classification périodique,  $n$  reste constant mais le nombre de charge effectif  $Z^*$  augmente : les électrons sont de plus en plus attirés par le noyau, donc le rayon atomique diminue. Il y a une **contraction du nuage électronique**.

De haut en bas dans une colonne,  $n$  augmente et  $Z^*$  augmente modérément, mais pas suffisamment pour compenser l'augmentation de  $n$ : le rayon atomique augmente.

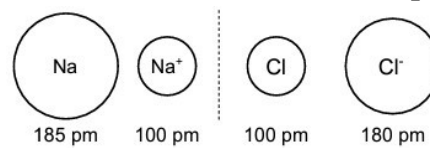
### Évolution du rayon atomique dans la classification périodique

Le rayon atomique **augmente de droite à gauche** dans une période **et de haut en bas** dans une colonne.



Un cation possède un ou plusieurs électrons de moins que l'atome. L'écrantage est diminué,  $Z^*_{\text{cation}} > Z^*_{\text{atome}}$  Le **rayon d'un cation** est donc plus **petit** que celui de l'atome.

Un anion possède un ou plusieurs électrons de plus que l'atome. L'écrantage est augmenté,  $Z^*_{\text{anion}} < Z^*_{\text{atome}}$ . Le **rayon d'un anion** est donc plus **grand** que celui de l'atome.



### III.3. Polarisabilité

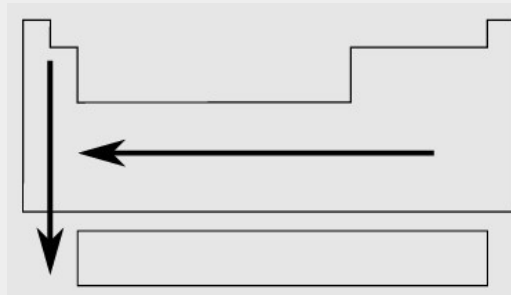
#### Polarisabilité

La **polarisabilité** d'un atome est la capacité du nuage électronique de cet atome à se déformer sous l'effet d'un champ électrique.

Plus le nuage électronique est diffus, plus il se déforme facilement, et donc plus l'atome est polarisable. En effet, un rayon plus important indique une moindre interaction électron-noyau, donc une faculté plus importante pour la densité électronique de se déformer. La polarisabilité augmente donc avec le rayon atomique.

#### Évolution de la polarisabilité dans la classification périodique

La polarisabilité **augmente de droite à gauche** dans une période **et de haut en bas** dans une colonne.



Application 18 Préciser dans le cadre de l'étude de quelle(s) interaction(s) intervient le concept de polarisabilité.

### III.4. Électronégativité

#### Électronégativité

L'**électronégativité**  $\chi$  d'un atome est la capacité de cet atome à attirer vers lui les électrons qui le lient à un autre atome.

Plusieurs échelles d'électronégativité existent: l'**échelle relative de Pauling** fixe la valeur de 4 à l'atome le plus électronégatif, le **fluor**.

Plus le nuage électronique est diffus et moins l'atome peut attirer à lui les électrons qui le lient à un autre atome: l'électronégativité varie donc à l'inverse du rayon atomique.

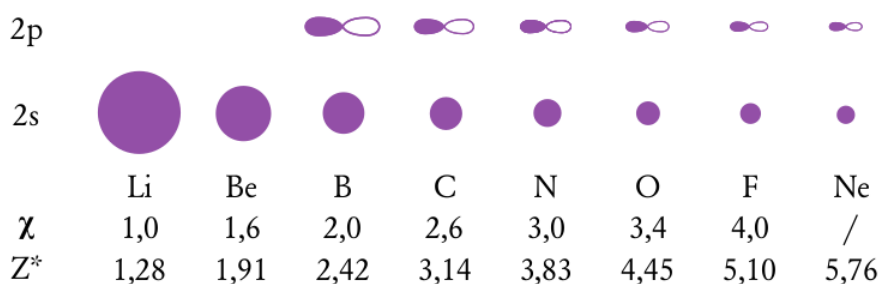
## Évolution de l'électronégativité dans la classification périodique

L'électronégativité augmente de gauche à droite dans une période et de bas en haut dans une colonne.



*Remarque* : Les métaux alcalins sont très peu électronégatifs : ils ont tendance à céder un électron et sont donc réducteurs. Les halogènes sont très électronégatifs : ils ont tendance à gagner un électron et sont donc oxydants.

L'étendue des orbitales atomiques est liée à la capacité du noyau à attirer les électrons décrits par cette orbitale, et aux répulsions entre électrons. Une orbitale donnée (2s par exemple) est donc d'autant plus contractée que la charge effective ressentie est élevée, mais aussi que l'atome est électronégatif. La figure suivante illustre l'évolution des rayons des orbitales atomiques 2s et 2p pour les éléments de la seconde période.

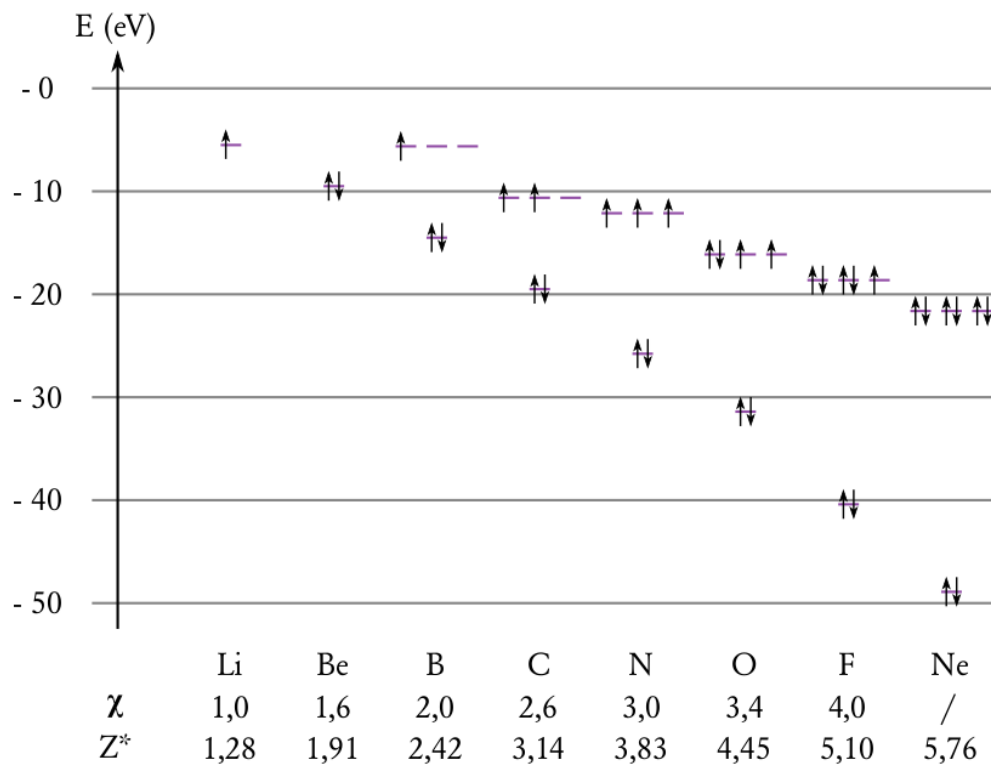


De plus, l'électronégativité est liée à l'**énergie des orbitales atomiques** : plus l'énergie des orbitales atomiques de valence est basse, plus il faut fournir d'énergie pour céder un électron, et donc plus l'atome est électronégatif.

**Application 19** Prévoir le sens de variation de l'énergie d'une orbitale atomique 2p en fonction de l'électronégativité de l'élément.

	B	C	N	O	F
E (2p) en eV	-5.7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6
$\chi$ (Pauling)	2,0	2,6	3,0	3.4	4,0

En outre l'écart énergétique entre orbitales atomiques 2s et 2p augmente au fur et à mesure que l'électronégativité augmente. La figure suivante illustre cette tendance pour les orbitales 2s et 2p des éléments de la seconde période.



## Corrigé des applications

### Application 1

$n$	$\ell$	$m_\ell$	$n$	$\ell$	$m_\ell$
1	0	0	4	0	0
2	0	0		1	-1
	1	-1			0
		0			+1
3	1	1		2	-2
		0			-1
		-1			0
	2	0			+1
		+1			+2
		+2		3	-3
	2	-2			-2
		-1			-1
		0			0
		+1			+1
		+2			+2
					+3

### Application 2 $\text{He}^+$ ; $\text{Li}^{2+}$ ; $\text{Be}^{3+}$ .

### Application 3 $E_3 = -\frac{13,6 \times 3^2}{3^2} = -13,6 \text{ eV}$

Application 4 La répartition des niveaux d'énergie (dégénérescence) serait identique, mais les valeurs d'énergies seraient différentes :  $-54,4 \text{ eV}$  ;  $-13,6 \text{ eV}$  ;  $-6,0 \text{ eV}$ .

### Application 5 $r = \frac{3^2 \times 52,9}{4} = 119,0 \text{ pm}$

Application 6 D'après la relation  $E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$  , une longueur d'onde élevée correspond à une énergie faible.

On en déduit que les 3 transitions étudiées correspondent aux plus petits écarts énergétiques, donc  $n = 2$  vers  $n = 3$ ,  $n = 2$  vers  $n = 4$  et  $n = 2$  vers  $n = 5$ .

$$\lambda_{2 \rightarrow 3} = \frac{hc}{E_3 - E_2} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 2,998 \times 10^8}{1,602 \times 10^{-19} \times \left(-\frac{13,6}{3^2} - \left(-\frac{13,6}{2^2}\right)\right)} = 6,565 \times 10^{-7} \text{ m} = 656,5 \text{ nm}$$

$$\lambda_{2 \rightarrow 4} = \frac{hc}{E_4 - E_2} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 2,998 \times 10^8}{1,602 \times 10^{-19} \times \left(-\frac{13,6}{4^2} - \left(-\frac{13,6}{2^2}\right)\right)} = 4,863 \times 10^{-7} \text{ m} = 486,3 \text{ nm}$$

$$\lambda_{2 \rightarrow 5} = \frac{hc}{E_5 - E_2} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 2,998 \times 10^8}{1,602 \times 10^{-19} \times \left(-\frac{13,6}{5^2} - \left(-\frac{13,6}{2^2}\right)\right)} = 4,342 \times 10^{-7} \text{ m} = 434,2 \text{ nm}$$

Application 7 1s : 1 orbitale atomique ; 2s : 1 orbitale atomique ; 2p : 3 orbitales atomiques (correspondant à  $m_l = -1$ ,  $m_l = 0$  et  $m_l = +1$ ) ; 3p : 3 orbitales atomiques ; 3d : 5 OA.

Application 8 Possibles :  $1s_0$  ;  $3p_{-1}$  ;  $3d_{-2}$  et  $4s_0$  .

Impossibles :  $2p_2$  ( $l = 1, m_l = 2$ ) ;  $3p_2$  ( $l = 1, m_l = 2$ ) ;  $2d_0$  ( $n = 2, l = 2$ ).

Application 9 Fluor :  $1s^2 2s^2 2p^5$  ; Al :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

Ti :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$  ; Fer  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

Application 10  $1s^2 2s^2 2p^6$

Application 11  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$

Application 12

F	$2s^2 2p^5$	7 électrons
Fe	$4s^2 3d^6$	8 électrons
C	$2s^2 2p^2$	4 électrons
F <sup>-</sup>	$2s^2 2p^6$	8 électrons
Fe <sup>2+</sup>	$4s^0 3d^6$	6 électrons

Application 13



Application 14  ${}_6\text{C}$  : 2 électrons non appariés  ${}_{26}\text{Fe}$  : 4 électrons non appariés

Application 15 1. 3<sup>e</sup> ligne, 3<sup>e</sup> colonne du bloc p soit 15<sup>e</sup> colonne.  
2.  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$  .

Application 16 L'hélium devrait être en haut de la deuxième colonne (alcalino-terreux) alors qu'il est en haut de la dix-huitième (gaz nobles). Cela provient du fait que la couche  $n = 1$  est complète avec la configuration  $1s^2$  seulement, car il n'y a pas de sous-couches 1p. L'hélium est la structure à couches complètes pour  $n = 1$ , comme le sont les autres gaz nobles pour les autres valeurs de nombre quantique principal  $n$ .

Application 17 Li : métal alcalin ; Mg : métal alcalino-terreux ; Cl : halogène.

Application 18 La polarisabilité est prise en compte dans les interactions de Debye (dipôle permanent - dipôle instantané) et de London (dipôles instantanés).

Application 19 Plus un élément est électronégatif, plus il a tendance à attirer à lui la densité électronique. L'interaction électron-noyau est plus importante, ce qui conduit à une stabilisation donc une diminution d'énergie.