

1 – STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES

Plan du chapitre

1 Description des atomes	2
1.1 Atomes et éléments chimiques	2
1.2 Spectres atomiques	4
1.3 Sous-couches électroniques	6
1.4 Orbitales atomiques	7
2 Classification périodique et configuration électronique	9
2.1 Électrons de cœur et électrons de valence	9
2.2 Classification périodique	9
2.3 Configuration électronique de valence	10
2.4 Blocs et familles	12
2.5 Ions usuels	13
3 Propriétés atomiques	14
3.1 Éléments naturels et artificiels	14
3.2 Caractère métallique	14
3.3 Électronégativité	14
3.4 Taille des atomes et polarisabilité	16
Exercices	17
Travaux dirigés	22

Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformation de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<p>C.1.1. Constitution et cohésion au sein des atomes</p> <p>Modélisation quantique de l'atome.</p> <p>Constitution de l'atome. Spectre de raies atomiques et quantification des niveaux énergétiques électroniques. Notion d'orbitale atomique : probabilité de présence des électrons, allure des orbitales atomiques s et p.</p> <p>Classification périodique et configuration électronique : électrons de cœur, électrons de valence.</p> <p>Lien entre propriétés atomiques et tableau périodique : électronégativité, polarisabilité.</p>	<p>Relier longueurs d'onde d'émission ou d'absorption et diagramme des niveaux énergétiques. Citer les ordres de grandeur des énergies d'ionisation et des distances caractéristiques de l'atome.</p> <p>Établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental à partir de son numéro atomique pour les trois premières périodes. En déduire la configuration électronique des ions monatomiques usuels. Établir la configuration électronique de valence d'un atome à partir du tableau périodique (bloc f exclu).</p> <p>Comparer les électronégativité et les polarisabilités de deux atomes à partir des positions des éléments associés dans le tableau périodique.</p>
<p>C.2.3. Application aux transformations modélisées par des réactions d'oxydoréduction</p> <p>Oxydants et réducteurs, nombre d'oxydation.</p>	<p>Lier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique.</p>

1 Description des atomes

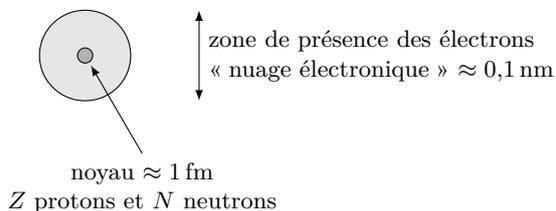
1.1 Atomes et éléments chimiques

1.1.1 Constitution d'un atome

Noyau et nuage électronique

Un atome ($0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$) est constitué :

- d'un noyau ($1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$)
- d'électrons gravitant autour du noyau.



Un **noyau** est constitué de A **nucléons** :

- Z **protons**
- $A - Z$ **neutrons**

Caractéristiques des particules

particule	masse (kg)	charge (C)	rayon (fm)
neutron	$1,67 \cdot 10^{-27}$	0	1,2
proton	$1,67 \cdot 10^{-27}$	$e = 1,602 \cdot 10^{-19}$	1,2
électron	$9,1 \cdot 10^{-31}$	$-e = -1,602 \cdot 10^{-19}$	≈ 0

Le nombre d'électrons est variable :

- à l'état neutre : Z électrons,
- moins que Z pour un cation,
- plus que Z pour un anion.

1.1.2 Éléments chimiques, nucléides, isotopes

Élément chimique

Un **élément chimique** est caractérisé par son **numéro atomique** Z et par un symbole. Les propriétés chimiques d'un atome dépendent de Z , autrement dit de l'élément chimique auquel il correspond. Il y a environ 120 éléments chimiques, dont 90 naturels.

Nucléide

Un **nucléide** est l'ensemble des atomes dont les noyaux ont la même valeur de Z et la même valeur de A , symbolisé par l'écriture A_ZX (X est le symbole de l'élément chimique correspondant à Z). On connaît environ 2000 nucléides, dont 325 nucléides naturellement présents sur Terre.

Isotopes

Un élément chimique est le plus souvent constitué de plusieurs nucléides, appelées **isotopes**. Les isotopes diffèrent par le nombre de neutrons présents dans le noyau.

isotope	protons	neutrons	abondance
${}^{12}_6\text{C}$			98,9%
${}^{13}_6\text{C}$			1,1%
${}^{14}_6\text{C}$			traces

Application 1 : isotopes du magnésium

Le magnésium ($Z = 12$) naturel est un mélange de trois isotopes, pour lesquels le nombre A et les proportions molaires sont indiqués ci-dessous.

A	24	25	26
proportion	78,99%	10,00%	11,01%

Pour chacun des isotopes du magnésium, préciser le nombre de protons et le nombre de neutrons présents dans le noyau.

1.1.3 Masse d'un nucléide, masse molaire d'un élément

Masse d'un atome

La masse d'un atome est quasiment égale à la masse de son noyau. Le nombre de nucléons A est le **nombre de masse**.

Le nombre de masse A d'un nucléide donne la valeur de la masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) de ce nucléide.

Masse molaire d'un élément chimique

La masse molaire d'un élément est égale à la moyenne des nombres de masse de ses isotopes, pondérées par leurs abondances relatives.

Masse molaire du carbone

isotope	$^{12}_6\text{C}$	$^{13}_6\text{C}$	$^{14}_6\text{C}$
abondance	98,9%	1,1%	traces

Application 2 : masse molaire du magnésium

Calculer la masse molaire moyenne d'un échantillon de magnésium naturel, dont les isotopes sont donnés dans l'application 1.

1.1.4 Interactions entre particules constitutives d'un atome

Au sein du noyau :

- tous les nucléons sont en interaction attractive par l'interaction forte,
- les protons sont en interaction répulsive par l'interaction électrostatique.

Au niveau du nuage électronique, seule agit l'interaction électrostatique :

- tous les électrons sont en interaction attractive avec le noyau,
- tous les électrons sont en interaction répulsive entre eux.

Les transformations impliquant le noyau relèvent de la physique nucléaire et mettent en jeu de très grandes énergies (hors programme). Les transformations chimiques impliquent uniquement les électrons, et mettent en jeu des énergies beaucoup plus faibles.

1.2 Spectres atomiques

1.2.1 Source de lumière à spectre continu

Spectre d'émission

Le spectre d'émission d'un objet (atome, étoile...) est la représentation de l'énergie lumineuse qu'il émet en fonction de la longueur d'onde.

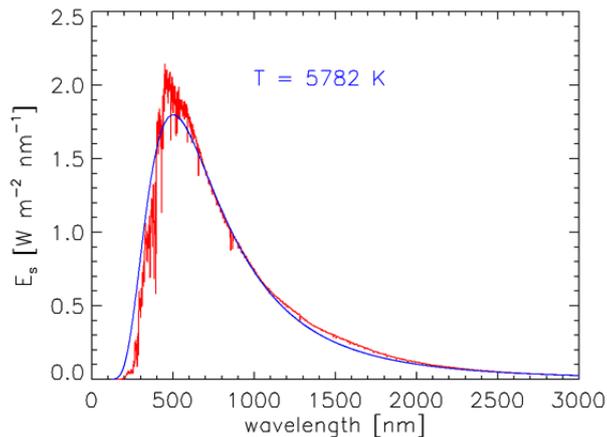


FIGURE 1 – Spectre solaire.

Spectre continu

On parle de **spectre continu** d'un objet si celui-ci émet à toutes les longueurs d'onde dans une certaine gamme.

1.2.2 Source de lumière à spectre discontinu

Spectre d'émission de vapeur de sodium excitée (chaleur ou arc électrique).



FIGURE 2 – Spectre de l'atome de sodium.

Spectre discret

Le spectre émis par un atome ne comporte que quelques longueurs d'onde bien précises. C'est un **spectre discontinu** ou **spectre discret**.

1.2.3 Interprétation d'un spectre discret : quantification de l'énergie dans les atomes

- Si un atome ayant une énergie initiale E_{ini} émet un photon d'énergie $h\nu = hc/\lambda$, son énergie finale est : $E_{\text{fin}} = E_{\text{ini}} - hc/\lambda$.
- Si seules certaines λ sont émises, c'est que seules certaines différences d'énergie de l'atome $E_{\text{ini}} - E_{\text{fin}}$ sont possibles.

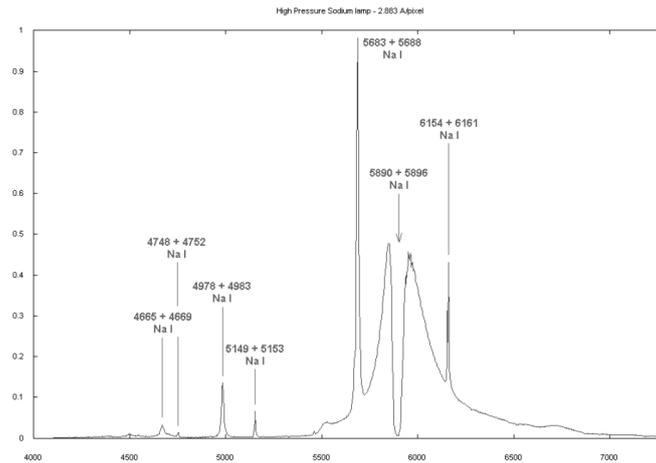
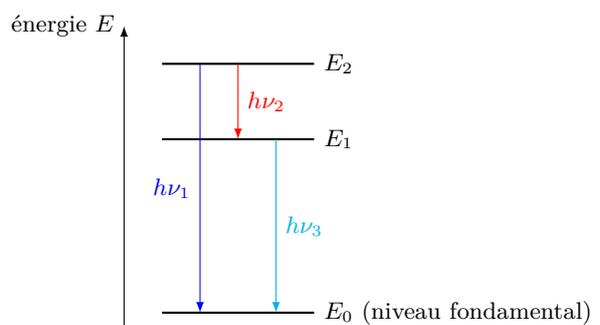


FIGURE 3 – Spectre d'une lampe à vapeur de sodium (unité en abscisses : nm).

Quantification de l'énergie

L'énergie de tout système à l'échelle atomique (atome, molécule), ne peut prendre que certaines valeurs particulières : l'énergie est quantifiée. Les énergies possibles d'un atome ont des valeurs discrètes : on parle de **niveaux discrets**.

Le niveau d'énergie la plus basse est le **niveau fondamental**.
Les niveaux d'énergie supérieure sont les **niveaux excités**.



Exemple : raies D du sodium

Le sodium émet deux raies très intenses à deux longueurs d'onde très proches : $\lambda_1 = 589,5924 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 588,9950 \text{ nm}$. Calculer l'écart énergétique (en joule et en électronvolt) entre les niveaux responsables de ces deux transitions.

Spectre d'émission et spectre d'absorption

Il y a émission d'un photon lors du passage de l'atome d'un niveau d'énergie de l'atome à un niveau d'énergie inférieure.
Lors de l'absorption d'un photon, l'atome passe d'un niveau d'énergie à un niveau d'énergie supérieure.

Complémentarité des spectres d'émission et d'absorption

Les photons pouvant être émis par un atome ont les mêmes énergies que les photons pouvant être absorbés. Les spectres d'émission et d'absorption sont complémentaires.

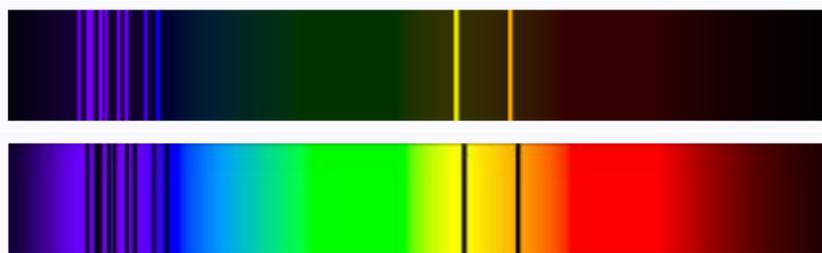


FIGURE 4 – Spectres d'émission et d'absorption de l'atome de sodium.

Application 3 : découverte de l'hélium

Le spectre solaire comporte de multiples raies noires (raies de Fraunhofer) dues à l'absorption, par les atomes du Soleil lui-même, de la lumière émise par le Soleil. La raie D3 à $\lambda = 587,562 \text{ nm}$, qui ne correspondait à aucune raie connue, a permis d'identifier un nouvel élément chimique : l'hélium. Déterminer l'écart énergétique entre les deux niveaux responsables de cette absorption.

1.3 Sous-couches électroniques

Transitions électroniques

Pour des émissions ou absorptions dans le visible ou l'ultraviolet, les énergies mises en jeu correspondent à des modifications de l'énergie d'un électron de l'atome = transitions électroniques.

Sous-couches électroniques

L'énergie des électrons dans un atome est quantifiée. Les niveaux d'énergie des électrons dans les atomes s'appellent des **sous-couches électroniques**.

Par abus de langage, on dit qu'un électron se trouve « dans » une sous-couche donnée pour signifier qu'il a l'énergie correspondant à cette sous-couche.

Différents types de sous-couches

Le nombre d'électrons dans une sous-couche est limité et dépend du type de la sous-couche.

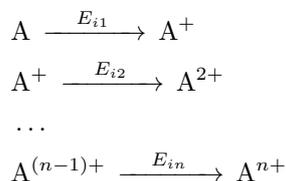
type de sous-couche	s	p	d	f
nombre maximum d'électrons	2	6	10	14

Ordre de grandeur des niveaux électroniques

Quel est l'ordre de grandeur des écarts entre niveaux d'énergie électroniques, sachant qu'ils permettent l'émission ou l'absorption de photons dans le domaine visible ou du proche ultraviolet ?

Énergie d'ionisation

L'**énergie d'ionisation** est à l'énergie qu'il faut fournir à un atome pour lui arracher un électron. On définit autant d'énergies d'ionisation qu'il y a d'électrons dans l'atome : énergie de première, deuxième, etc ionisation.



L'énergie de première ionisation est de l'ordre de $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ionisation du sodium

L'ionisation du sodium peut être réalisé par l'absorption d'un photon de longueur d'onde 241,5 nm. Calculer l'énergie d'ionisation correspondante en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Application 4 : Énergie d'ionisation de l'hydrogène

La recombinaison d'un proton et d'un électron émet un photon de longueur d'onde 91,27 nm. Calculer l'énergie d'ionisation de l'hydrogène en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.4 Orbitales atomiques

1.4.1 Définition et remplissage

Il est impossible de déterminer la position précise d'un électron en interaction avec un noyau. Il est seulement possible de calculer la **probabilité de présence** d'un électron dans une certaine portion de l'espace.

Orbitale atomique

Une orbitale atomique est une fonction mathématique qui décrit un électron. Elle permet de calculer la probabilité de présence de l'électron autour du noyau.

Par abus de langage, on dit qu'un électron se trouve « dans » ou « remplit » une orbitale atomique donnée pour signifier qu'il est décrit par cette orbitale atomique.

Remplissage des orbitales atomiques

Une orbitale atomique peut être remplie par :

- 0 électron, et l'orbitale atomique est dite **vacante**,
- 1 électron, qui est dit **célibataire**,
- 2 électrons, qui constitue une **paire d'électrons** ou **doublet d'électrons**.

Une orbitale atomique ne peut jamais décrire plus de deux électrons = il peut y avoir au maximum 2 électrons dans une orbitale atomique. C'est un cas particulier du **principe de Pauli**.

Représentation d'une OA

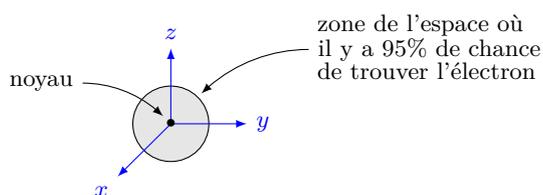
Conventionnellement, on représente le volume dans lequel on a une certaine probabilité (par exemple 95%) de trouver l'électron décrit par une orbitale atomique.

1.4.2 Orbitales atomiques s

Une sous-couche de type s contient une seule orbitale atomique de type s.

Localisation d'un électron s

Un électron dans une OA s a une probabilité de 95% de se trouver dans une sphère centrée sur le noyau.



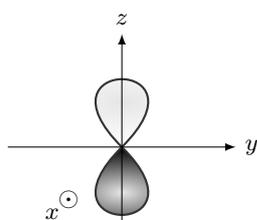
zone de l'espace où il y a 95% de chance de trouver l'électron

1.4.3 Orbitales atomiques p

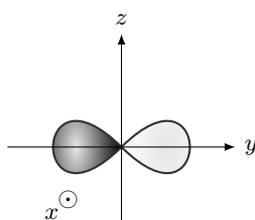
Une sous-couche de type p contient 3 orbitales atomiques notées p_x , p_y et p_z .

Localisation d'un électron p

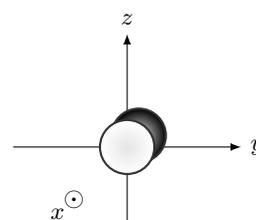
Les électrons p ont une probabilité de 95% de se trouver dans un volume constitué de deux sous-volumes « ovoïdes » symétriques par rapport au noyau.



(a) OA p_z



(b) OA p_y



(c) OA p_x

1.4.4 Orbitales atomiques d et f

Une sous-couche d contient 5 orbitales atomiques et une sous-couche f en contient 7. Leurs formes sont encore plus complexes.

type de sous-couche	s	p	d	f
nombre d'OA	1	3	5	7
nombre maximum d'électrons	2	6	10	14

2 Classification périodique et configuration électronique

2.1 Électrons de cœur et électrons de valence

Énergies d'ionisation du sodium et de l'aluminium.

élément	E_{i1}	E_{i2}	E_{i3}	E_{i4}
Na	496	4560		
Al	577	1816	2881	11600

TABLE 1 – Énergies d'ionisation en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Certains électrons sont plus faciles à arracher que d'autres.

Électrons de cœur et de valence

Les **électrons de valence** se trouvent sur la ou les sous-couche(s) les plus externe(s) de l'atome, appelées **sous-couches de valence**, et sont assez faiblement liés au noyau.

Les **électrons de cœur** se trouvent sur des sous-couches plus internes (sous-couches de cœur) et sont très fortement liés au noyau.

Propriétés chimiques

Seuls les électrons de valence sont impliqués dans les processus chimiques.

2.2 Classification périodique

Présentation de la classification périodique

La classification périodique présente tous les éléments connus par numéro atomique Z croissant. C'est un tableau à 18 **colonnes** numérotées de 1 à 18 et de (actuellement) 7 lignes appelées **périodes**.

Périodicité des propriétés des éléments

Les éléments se trouvant dans une même colonne présentent des analogies marquées :

- des structures chimiques dans lesquelles ils sont impliqués,
- de leur réactivité.

Exemples :

- tous les éléments de la colonne 1 forment un seul cation monovalent : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ ;
- tous les éléments de la colonne 16 forment un composé hydrogéné de la forme AH_2 : H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te ;
- tous les éléments de la colonne 5 forment un hémipentaoxyde (formule A_2O_5) : V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 .

Électrons de valence des éléments d'une même colonne

Les éléments d'une même colonne ont le même nombre d'électrons de valence, dans le même type de sous-couche électronique.

2.3 Configuration électronique de valence

Configuration électronique

La **configuration électronique** d'un atome est la répartition de ses électrons dans les différentes sous-couches.

En chimie, seule la **configuration électronique de valence** (limitée aux sous-couches de valence) a un intérêt.

À savoir faire

Il faut savoir trouver sans l'aide de la classification la configuration électronique d'un élément des trois premières périodes, et avec la classification pour les périodes suivantes.

Remplissage des sous-couches

Pour un atome à l'état fondamental, les sous-couches sont remplies par ordre d'énergie croissante. L'ordre énergétique des premières sous-couches est : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p.

Représentation schématique

- Les sous-couches sont représentées sur un axe d'énergie croissante.
- Dans une sous-couche, on représente chaque orbitale atomique par un trait.
- Un électron est représenté par une flèche positionnée dans son orbitale. Celle-ci ne peut contenir que 2 électrons au maximum, qu'on représente alors par deux flèches opposées.

élément	nombre d'électrons	configuration	remplissage
H ($Z = 1$)	1		— 1s
He ($Z = 2$)	2		— 1s
Li ($Z = 3$)	3		— 2s — 1s
B ($Z = 5$)	5		— — — 2p — 2s — 1s

Règle de Hund

Lors du remplissage d'une sous-couche comportant plusieurs orbitales atomiques, on doit d'abord positionner un électron dans chaque orbitale avant de constituer des paires.

élément	nombre d'électrons	configuration	remplissage
C ($Z = 6$)	6		— — — 2p — 2s — 1s

élément	nombre d'électrons	configuration	remplissage
O ($Z = 8$)	8		— — — 2p
			— 2s
			— 1s
Ne ($Z = 10$)	10		— — — 2p
			— 2s
			— 1s

Application 5 : configuration électronique dans la deuxième période

Écrire la configuration électronique du béryllium ($Z = 4$), de l'azote ($Z = 7$) et du fluor ($Z = 9$). Faire un schéma de remplissage des sous-couches de valence.

Configuration électronique dans la troisième période

Déterminer la configuration électronique du magnésium Mg ($Z = 12$), du silicium Si ($Z = 14$), du soufre S ($Z = 16$) et de l'argon Ar ($Z = 18$).

Configuration électronique d'un élément quelconque

Pour déterminer la configuration électronique d'un élément quelconque :

- on part de la configuration électronique de l'élément de la colonne 18 qui le précède,
- on complète en remplissant progressivement les sous-couches de la période dans laquelle il se trouve.

Exemples

Donner la configuration électronique du calcium Ca ($Z = 20$), du nickel Ni ($Z = 28$), de l'étain Sn ($Z = 50$), du mercure Hg ($Z = 80$) et du radium Ra ($Z = 88$).

Qui sont les électrons de valence ?

Les **électrons de valence** sont ceux qui peuplent les sous-couches de valence.

Sous-couches de valence

Les **sous-couches de valence** sont déterminées en considérant la configuration électronique de l'atome neutre (avec un nombre Z d'électrons). Il s'agit :

- de la ou des **sous-couche(s) occupées ayant le plus grand numéro**,
- et éventuellement **des sous-couches non complètement remplies**.

Exemples

Préciser les sous-couches de valence du magnésium Mg ($Z = 12$), du silicium Si ($Z = 14$), de l'argon Ar ($Z = 18$), du calcium Ca ($Z = 20$), du nickel Ni ($Z = 28$), de l'étain Sn ($Z = 50$), du mercure Hg ($Z = 80$).

Application 6 : configuration électronique et électrons de valence

Déterminer la configuration électronique de l'aluminium ($Z = 13$), du scandium Sc ($Z = 21$), du rubidium Rb ($Z = 37$), du platine Pt ($Z = 78$) et du radon Rn ($Z = 86$). Pour chacun d'entre eux, le trouver dans la classification périodique, déterminer ses sous-couches de valence et le nombre d'électrons de valence.

2.4 Blocs et familles

Blocs

Tous les éléments ayant leurs électrons de valence dans le même type de sous-couche constituent un **bloc**.

- Bloc s : sous-couche de valence ns .
- Bloc p : sous-couche de valence ns et np .
- Bloc d ou bloc des **éléments de transition** : sous-couche de valence ns , $(n - 1)d$ et np .
- Bloc f.

Application 7 : dans quel bloc sont-ils ?

Sans regarder la classification, identifier dans quel bloc se trouve :

- le germanium Ge (configuration de valence $4s^2 4p^2$),
- le baryum Ba (configuration de valence $6s^2$),
- le zirconium Zr (configuration de valence $5s^2 4d^2$).

Famille chimique

Une **famille chimique** est un ensemble d'éléments ayant des propriétés chimiques analogues. Dans les blocs s et p les familles sont constituées par les colonnes.

colonne	famille	configuration de valence
1	alcalins	ns^1
2	alcalino-terreux	ns^2
13		$ns^2 np^1$
14	cristallogènes	$ns^2 np^2$
15	pnictogènes	$ns^2 np^3$
16	chalcogènes	$ns^2 np^4$
17	halogènes	$ns^2 np^5$
18	gaz inertes	$1s^2$ et $ns^2 np^6$

Position d'un élément dans la classification

Connaissant la configuration électronique d'un élément :

- sa période correspond au plus grand numéro atteint par une de ses sous-couches occupées,
- sa colonne correspond au nombre d'électrons de valence (blocs s et d) ou au nombre d'électrons de valence +10 (bloc p).

Exemple : manganèse Mn (configuration de valence $4s^23d^5$), et iode I (configuration de valence $5s^25p^5$).

Application 8 : situation des éléments

Sans consulter la classification périodique, indiquer la période et la colonne des éléments suivants dont on donne la configuration de valence : calcium Ca (configuration $4s^2$), germanium Ge (configuration $4s^24p^2$), indium In (configuration $5s^25p^1$), tantale Ta (configuration $6s^25d^3$).

2.5 Ions usuels

Formation d'anions

Les **anions** usuels sont obtenus par remplissage des sous-couches de valence. L'anion le plus stable est la plupart du temps celui qui a la même configuration électronique que le gaz inerte qui suit l'élément.

Exemples

Quels sont les anions usuel du fluor F ? de l'oxygène O ?

Formation de cations dans les blocs s et p

Les **cations** usuels sont obtenus par vidage progressif des sous-couches de valence. Les cations les plus stables sont la plupart du temps ceux obtenus par vidage complet d'une sous-couche.

Exemples dans le bloc s

Quels sont les cations usuel du sodium Na ? du calcium Ca ?

Exemples dans le bloc p

Quels sont les cations usuels de l'aluminium Al ? du plomb Pb ?

Cations des éléments de transition (bloc d)

Les éléments de transition ont une configuration de valence $ns^2(n-1)d^x$, avec $1 \leq x \leq 10$. Lors de la formation de leurs cations, **les électrons de la sous-couche s sont arrachés avant les électrons de la sous-couche d.**

Exemple

Donner la configuration électronique des cations du fer : Fe^{2+} et Fe^{3+} .

3 Propriétés atomiques

3.1 Éléments naturels et artificiels

On trouve naturellement sur Terre :

- tous les éléments ayant des isotopes stables,
- des éléments n'ayant que des isotopes instables mais dont certains ont une très longue demi-vie (uranium)
- des éléments n'ayant que des isotopes instables mais formés en permanence (radon).

Certains éléments n'existent pas à l'état naturel sur Terre et sont le produit des activités humaines : technécium, tous les éléments transuraniens.

3.2 Caractère métallique

Métaux

Tous les éléments qui présentent un état solide cristallin bon conducteur de la chaleur et de l'électricité sont des métaux. Ils sont en bas et à gauche de la classification.

Les autres éléments sont :

- des non métaux (en haut et à droite, ainsi que l'hydrogène),
- des métalloïdes (à la frontière entre métaux et non métaux) qui ont des propriétés particulières de conduction (semi-conducteurs).

3.3 Électronégativité

3.3.1 Définition

Électronégativité de Pauling

L'échelle d'**électronégativité** de Pauling caractérise l'aptitude d'un élément à attirer à lui les électrons. Plus l'électronégativité d'un atome est grande, plus il a tendance à attirer à lui les électrons.

Évolution dans la classification

L'**électronégativité augmente vers le haut et vers la droite** de la classification périodique. Les éléments les plus électronégatifs sont en haut à droite : fluor F ($\chi = 4$), oxygène O ($\chi = 3,5$), chlore Cl et azote N.

1	2	13	14	15	16	17
H 2,20						
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
K 0,82	Ca 1,00	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96
Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,80	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66
Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 1,62	Pb 1,87	Bi 2,02	Po 2,0	At 2,2

Application 9 : comparaison des électronégativités

Comparer les électronégativités des couples d'éléments suivants (si possible sans consulter la classification périodique).

- Indium In ($Z = 49$, configuration de valence : $5s^25p^1$) et iode I ($Z = 53$, configuration de valence : $5s^25p^5$).
- Phosphore P ($Z = 15$, configuration de valence : $2s^22p^3$) et antimoine Sb ($Z = 51$, configuration de valence : $5s^25p^3$).
- Chlore Cl ($Z = 17$, configuration de valence : $3s^23p^5$) et germanium Ge ($Z = 32$, configuration de valence : $4s^24p^2$).

3.3.2 Conséquence sur les propriétés rédox

Électronégativité et caractère réducteur

Les corps simples des éléments peu électronégatifs sont des réducteurs. C'est le cas des métaux. Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont des réducteurs très puissants (cas du lithium : $E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\circ = -3\text{V}$).

Électronégativité et caractère oxydant

Les corps simples des éléments très électronégatifs sont généralement des oxydants. Le difluor F_2 ($E_{\text{F}_2/\text{F}^-}^\circ = 3\text{V}$), le dichlore Cl_2 et le dioxygène O_2 sont des oxydants très puissants.

Application 10 : propriétés oxydoréductrices

Sachant que les dihalogènes F_2 , Cl_2 , Br_2 et I_2 sont des oxydants, proposer un classement de ces molécules par ordre de pouvoir oxydant croissant.

3.3.3 Degrés d'oxydation extrêmes

Degrés d'oxydation extrêmes d'un élément

Les degrés d'oxydation extrêmes d'un élément sont obtenus en considérant les ions (éventuellement hypothétiques) obtenus :

- par remplissage complet des sous-couches de valence (degré d'oxydation le plus bas),
- par vidage complet des sous-couches de valence (degré d'oxydation le plus élevé).

En pratique, les métaux n'ont quasiment aucun degré d'oxydation négatif.

Exemple dans le bloc s

Degrés d'oxydation extrêmes du sodium Na (configuration $[\text{Ne}]3s^1$) et du magnésium Mg (configuration $[\text{Ne}]3s^2$).

Exemple dans le bloc p

Degrés d'oxydation extrêmes de l'azote N (configuration $[\text{He}]2s^22p^3$).

Exemple dans le bloc d

Degrés d'oxydation extrêmes du manganèse Mn (configuration $[\text{Ar}]4s^23d^5$).

Application 11 : degrés d'oxydation extrêmes

Déterminer les degrés d'oxydation extrêmes du césium Cs (configuration $[\text{Xe}]6s^1$), de l'yttrium Y (configuration $[\text{Kr}]5s^24d^1$) et du brome Br (configuration $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^5$).

3.4 Taille des atomes et polarisabilité

Extension des orbitales atomiques

Toutes les OA d'un même type ont la même forme, mais une extension d'autant plus grande que leur numéro est grand.

Taille des atomes

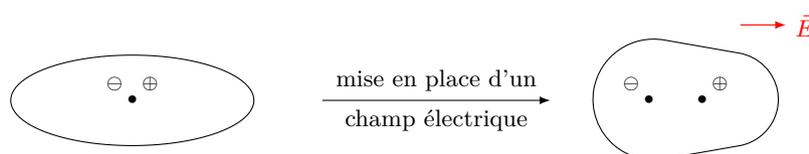
Lorsqu'on descend une colonne :

- le numéro de la sous-couche de valence augmente,
- l'extension des orbitales atomiques de valence augmente,
- la taille de l'atome augmente.

Considérons un atome sans interaction avec le monde extérieur :

- la répartition des électrons (le **nuage électronique**) est en moyenne symétrique autour du noyau,
- le barycentre des charges \ominus des électrons est confondu avec le barycentre des charges \oplus (le noyau).

Soumis à une perturbation électrique (champ électrique), le nuage électronique se déforme.



Polarisabilité d'un atome

La **polarisabilité** mesure l'aptitude du nuage électronique à se déformer. Plus les électrons de valence peuvent s'éloigner du noyau, plus la polarisabilité augmente.

Évolution dans la classification

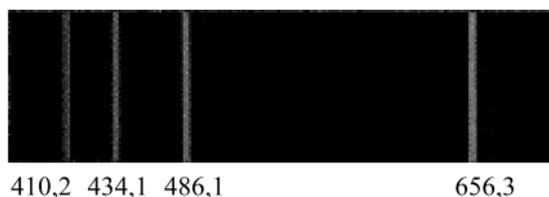
Dans une période, la polarisabilité diminue de la gauche vers la droite car l'électronégativité augmente. Dans une colonne, la polarisabilité augmente du haut vers le bas, car la taille de l'atome augmente.

Exercices

Application du cours

Exercice 1 : spectres atomiques

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est donné ci-dessous ; les longueurs d'onde des raies visibles sont données en nm. Quelle est la caractéristique d'un tel spectre ? À quoi cela est-il dû ? Calculer les énergies des photons émis par l'atome d'hydrogène.



Exercice 2 : spectre d'émission et spectre d'absorption

Des atomes de sodium excités (sous l'effet d'un champ électrique ou d'un choc) émettent principalement deux raies très rapprochées dans le domaine visible, à 589,0 nm et 589,6 nm.



1. Représenter schématiquement les niveaux d'énergie impliqués, sachant que le niveau d'arrivée est le même pour les deux raies.

On fait passer de la lumière blanche à travers de la vapeur de sodium, c'est-à-dire un gaz d'atome de sodium. L'analyse la lumière émergente à l'aide d'un spectroscopie permet de réaliser le spectre suivant.



2. Quel est le spectre d'une lumière blanche ?
3. Interpréter le spectre obtenu, appelé spectre d'absorption du sodium.

Exercice 3 : l'atome d'aluminium

On considère l'atome d'aluminium Al, de numéro atomique $Z = 13$.

1. Donner la configuration électronique de cet atome dans son état fondamental.
2. Représenter sur un axe d'énergie la position des différentes orbitales occupées.

Exercice 4 : atomes isoélectroniques

Le xénon Xe est le gaz inerte situé dans la 5^e période.

1. Que peut-on dire des espèces chimiques suivantes : $^{52}\text{Te}^{2-}$; ^{54}Xe ; $^{55}\text{Cs}^+$; $^{56}\text{Ca}^{2+}$?

2. Écrire leurs configurations électroniques de valence. Pourquoi peut-on dire qu'elles sont particulièrement stables ?

Exercice 5 : le cobalt et ses ions

Le cobalt est dans la 4^e période et dans la colonne 9.

Donner les configurations électroniques de valence dans l'état fondamental du cobalt ($Z = 27$), et de ses deux principaux ions Co^{2+} et Co^{3+} . Faire un schéma montrant le remplissage des sous-couches de valence dans les trois cas.

Entraînement

Exercice 6 : anomalies de remplissage

On peut montrer en physique quantique qu'une configuration dans laquelle toutes les sous-couches sont soit entièrement remplies soit exactement à demi-remplies sont particulièrement stables. Ceci permet de justifier certaines anomalies de remplissage. Déterminer la configuration électronique de valence attendue à l'état fondamental, puis la configuration réelle qui présente une anomalie de remplissage¹ :

1. du chrome Cr ($Z = 24$, 4^e période, colonne 6) ;
2. de l'or Au ($Z = 79$, 6^e période, colonne 11).

Exercice 7 : étude de l'atome d'or

On étudie l'isotope principal de l'or : $^{197}_{92}\text{Au}$. Le rayon de l'atome d'or est 0,16 nm. Le rayon du noyau d'un atome de nombre de masse A est approximativement donné par la formule $r = r_0 A^{1/3}$, avec $r_0 = 1,2$ fm. Les valeurs numériques nécessaires sont dans le cours.

1. Comparer² la masse du noyau et la masse des électrons dans l'atome neutre $^{197}_{92}\text{Au}$.
2. Comparer la masse volumique d'un atome d'or d'une part et du noyau de l'atome d'or d'autre part. Commenter.

La fin de vie d'une étoile massive consiste en une explosion des couches externes de l'étoile, phénomène connu sous le nom de *supernova*, et un effondrement gravitationnel de son cœur. Ce dernier phénomène conduit à la formation d'une *étoile à neutrons*, composée très majoritairement de neutrons en interaction entre eux. La masse typique d'une étoile à neutrons est d'environ 1,4 masses solaires, la masse du Soleil étant de l'ordre de $2 \cdot 10^{30}$ kg.

3. Proposer une valeur typique de la densité d'une étoile à neutrons et en déduire l'ordre de grandeur de son rayon.

Exercice 8 : détermination de la composition isotopique du chlore

Par spectrométrie de masse, on met en évidence que l'élément chlore Cl ($Z = 17$) à l'état naturel existe sous forme d'un mélange de deux isotopes dont les nombres de masse sont A et $A + 2$. On sait d'autre part que la masse molaire moyenne de l'élément chlore vaut $35,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Les données permettent-elles de déterminer A de façon univoque ? Quelles sont les valeurs possibles de A ?
2. Sachant que l'isotope le plus abondant est le plus léger, déterminer A et les proportions relatives des deux isotopes.

Exercice 9 : série de Balmer de l'atome d'hydrogène

Un atome d'hydrogène excité (par exemple par un champ électrique ou suite à un choc avec une autre particule) peut émettre certaines longueurs d'onde dans le domaine visible ou le proche ultraviolet, dont les valeurs sont précisées ci-dessous. L'ensemble de ces longueurs d'onde est connu sous le nom de « série de Balmer ».

1. Aucune anomalie de remplissage n'est à connaître.
2. On attend des valeurs numériques précises.

λ (nm)	domaine	λ (nm)	domaine
656,3	rouge	397,0	UV
486,1	bleu-vert	388,9	UV
434,0	indigo	383,5	UV
410,2	violet		

1. En admettant qu'une raie de longueur d'onde λ soit due à la désexcitation de l'atome d'hydrogène d'un niveau E_n à un niveau E_p , avec $E_p < E_n$, écrire la relation entre E_p , E_n et λ .

Niel BOHR a proposé en 1913 un modèle théorique de l'atome d'hydrogène, basé sur le modèle planétaire de PERRIN, mais qui tente d'en éliminer les défauts. Ce modèle prévoit que l'énergie de l'atome d'hydrogène ne peut prendre que les valeurs répondant à la formule :

$$E_n = -\frac{E_1}{n^2}$$

avec $E_1 = 13,6\text{eV}$ et n un nombre entier strictement positif. La série de Balmer correspond à des transitions entre des niveaux caractérisés par $n > 2$ et le niveau $p = 2$.

2. Calculer les valeurs théoriques des longueurs d'onde de la série de Balmer en utilisant le modèle proposé. Le prix Nobel attribué à BOHR pour ces travaux est-il justifié ?

Exercice 10 : taille des atomes

Évaluer la taille d'un atome pose des problèmes tant théoriques qu'expérimentaux. Le but de cet exercice est de présenter quelques unes des méthodes pour mesurer la taille d'un atome ou d'un ion.

Document 1 : étude théorique de la taille d'un atome

La fonction d'onde qui décrit un électron dans un atome est une orbitale atomique. Elle permet de déterminer la densité de probabilité de présence de l'électron à une distance donnée du noyau. Les schémas de la figure 1 représentent la densité de probabilité de présence, notée $D(r)$, d'un électron dans les orbitales atomiques 1s et 2s, en fonction de la distance r au noyau. La grandeur a_0 est une distance appelée le rayon de Bohr, qui vaut $a_0 = 52,9\text{pm}$.

On appelle « rayon de l'orbitale atomique » la distance au noyau à laquelle la densité de probabilité de présence est maximale.

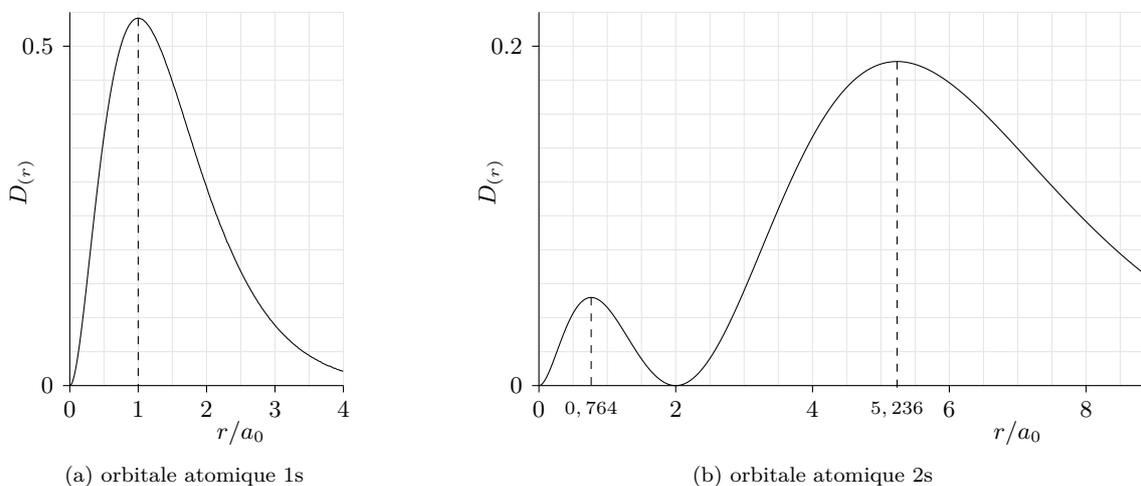


FIGURE 1 – Densité de probabilité de présence d'un électron dans les orbitales atomiques 1s et 2s.

Document 2 : visualisation de la densité électronique dans un atome d'hydrogène

Dans un article récent³, des physiciens ont présenté une visualisation directe de la densité électronique dans un atome d'hydrogène, à l'aide d'un microscope quantique (dont on ne décrit pas le fonctionnement ici). Dans leur expérience, un unique atome d'hydrogène est maintenu en lévitation grâce à un champ électrique et sondé de façon appropriée. L'atome peut en outre être excité de sorte que l'électron puisse se trouver dans l'orbitale atomique 1s (état fondamental) ou dans une autre orbitale s (état excité). Dans les images obtenues, plus un point est clair, plus la densité de probabilité de présence en ce point est grande. La figure ci-dessous correspond à la visualisation de l'orbitale atomique 2s (voir la référence en note pour une image en couleur).

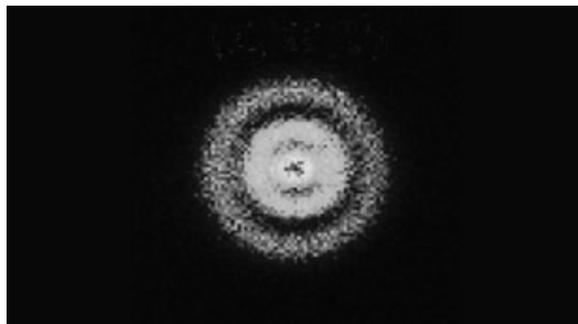


FIGURE 2 – Visualisation de la densité électronique pour l'OA 2s de l'hydrogène.

Document 3 : mesure expérimentale du rayon d'un atome

Pour mesurer expérimentalement le rayon d'un atome, deux techniques ont été utilisées. Par diffraction des rayons X, il est possible de mesurer la distance moyenne entre les noyaux de deux atomes voisins dans un cristal; appliquée à un cristal métallique $M_{(s)}$, cela permet d'évaluer le « rayon métallique » de M. D'autre part, par spectrométrie infrarouge de molécules diatomiques homonucléaires A_2 , on peut mesurer la distance moyenne séparant les noyaux des deux atomes de la molécule; cela permet d'évaluer le « rayon covalent » de A.



FIGURE 3 – Mesure du rayon d'un atome.

Des études analogues ont également permis de mesurer le « rayon ionique », c'est-à-dire le rayon d'ion assimilé à une sphère. Quelques valeurs de rayons ioniques sont présentées sur la figure 4; sur cette figure, les lignes en traits pleins quasiment verticales relient des ions isoélectroniques (ayant le même nombre d'électrons) et les lignes en pointillés quasiment horizontales relient des ions de même charge.

3. A.S. Stodolna, A. Rouzée, F. Lépine, S. Cohen, F. Robicheaux, A. Gijbetsen, J. H. Jungmann, C. Bordas, and M. J. J. Vrakking, Phys. Rev. Lett. **110**, 213001 (2013), *Hydrogen Atoms under Magnification : Direct Observation of the Nodal Structure of Stark States*. Un résumé de l'article et un lien vers le fichier pdf gratuit de l'article complet se trouvent à l'adresse <http://physics.aps.org/articles/v6/58>.

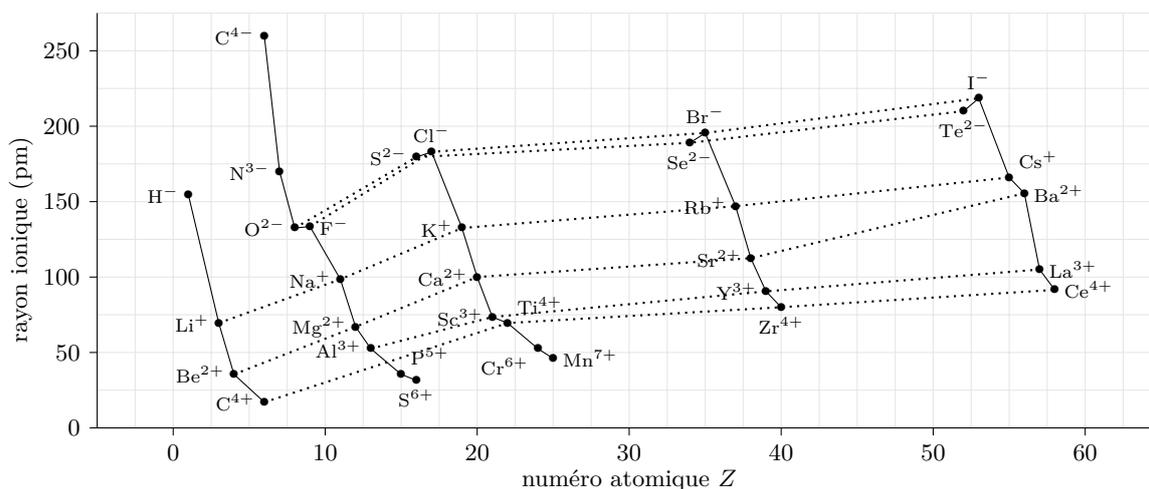


FIGURE 4 – Rayon ionique dans les blocs s et p.

1. Que peut-on dire de la position de l'électron décrit par une orbitale atomique 1s ? Commenter la dénomination « rayon de l'orbitale atomique ». Comparer les rayons des orbitales atomiques 1s et 2s. Quelle conséquence chimique peut-on en tirer sur l'atome de lithium ($Z = 3$) ?
2. Quelle est la probabilité de présence de l'électron à la distance $2a_0$ du noyau dans le cas de l'OA 2s ?
3. La théorie des orbitales atomiques est-elle confirmée par l'expérience ?
4. Pourquoi ne peut-on mesurer ni le rayon covalent de tous les atomes ni le rayon métallique de tous les atomes ? Comment obtient-on le rayon métallique et le rayon covalent à partir des mesures expérimentales des distances d_1 et d_2 définies dans la figure 3 ?
5. Que représente le volume représenté dans la figure 3b ?
6. En consultant une classification périodique, que dire des ions situés sur une ligne en traits pleins ? des ions situés sur une ligne en pointillés ? Dans ce dernier cas, commenter l'évolution du rayon ionique ; cela est-il logique ?

Travaux dirigés

Exercice 1 : classification périodique

Sans classification périodique sous les yeux !

1. Donner le numéro atomique et la configuration électronique de l'aluminium.
2. Donner la configuration électronique de valence du germanium Ge, qui se trouve dans la 4^e période et dans la colonne 14. Citer un autre élément de sa famille chimique.
3. Donner la configuration électronique de valence du baryum Ba, qui se trouve dans la 6^e période et dans la colonne 2. Citer un autre élément de sa famille chimique, et nommer cette famille. Quel est son ion usuel ?
4. Donner la configuration électronique de valence du rhodium Rh, qui se trouve dans la 5^e période et dans la colonne 9. Quels sont ses degrés d'oxydation extrêmes ?

Exercice 2 : l'atome de mercure

On donne les premiers niveaux d'énergie de l'atome de mercure : $-10,4 \text{ eV}$, $-5,54 \text{ eV}$, $-3,73 \text{ eV}$ et $-1,56 \text{ eV}$. Les transitions entre ces niveaux correspondent à des transitions électroniques au sein de l'atome et le niveau d'énergie nulle correspond à l'arrachement d'un électron de l'atome. Dans une lampe à vapeur de mercure, des atomes de mercure gazeux sont excités sous un champ électrique ; ils reviennent au niveau fondamental en émettant un photon.

1. Pourquoi les niveaux d'énergie sont-ils négatifs ? En déduire l'énergie du niveau fondamental de l'atome de mercure.
2. En terme de configuration électronique, à quoi correspond la transition entre le niveau fondamental et un niveau excité ?
3. Le spectre lumineux d'une lampe à vapeur de mercure est-il continu ou discontinu ?
4. La lumière émise est-elle visible ? Donner une réponse aussi précise que possible.

Le mercure Hg a pour numéro atomique $Z = 80$. C'est un métal gris, liquide à température ambiante. Il donne principalement deux ions : l'ion mercurieux Hg^+ et l'ion mercurique Hg^{2+} . Le mercure se trouve dans la colonne 12 et dans la 6^e période. Le gaz inerte qui le précède est le xénon Xe.

5. Établir la configuration électronique de valence du mercure.
6. Donner les configurations électroniques des deux cations usuels du mercure.
7. L'ion mercurieux existe sous forme d'un dimère, c'est-à-dire une association de deux atomes. Expliquer.

Exercice 3 : degrés d'oxydation de l'hydrogène et de l'oxygène

Dans cet exercice, on cherche à préciser la notion de degré d'oxydation d'un atome dans un édifice chimique. On s'intéresse aux cas de l'hydrogène ($Z = 1$) et de l'oxygène ($Z = 8$).

1. La valence d'un élément est le nombre de liaisons covalentes que cet élément peut engager. À quelle valence usuelle peut-on s'attendre pour l'hydrogène ? pour l'oxygène ?

Le nombre d'oxydation d'un atome dans un édifice chimique s'obtient de la façon suivante. On imagine qu'on rompe chaque liaison covalente, les électrons d'une liaison étant emportés par l'atome le plus électronégatif de la liaison. Le nombre d'oxydation des atomes dans la molécule est alors la charge de l'atome à l'issue du processus.

2. Déterminer les nombres d'oxydation de H et O dans H_2 , O_2 et l'eau.
3. Déterminer de même les nombres d'oxydation de H et O dans le peroxyde d'hydrogène $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$.
4. L'oxygène peut s'associer au fluor ($Z = 9$) pour donner la molécule de formule brute OF_2 . Calculer le nombre d'oxydation de l'oxygène dans cette molécule. Pourquoi est-il très peu courant ?

L'hydrogène existe dans des solides ioniques de formule brute XH où X est un alcalin tel le sodium Na, ou YH_2 où Y est un alcalinoterreux tel le calcium Ca (4^e période).

5. Quels sont les ions usuels de Na et Ca ? Sous quelle forme l'hydrogène se trouve-t-il dans NaH ? dans CaH_2 ? Quel est son degré d'oxydation ?
6. Conclure sur les nombres d'oxydation possibles de l'oxygène et de l'hydrogène.