

CHAP A-1 : ORBITALES ATOMIQUES



I- Généralités sur la classification périodique

- A- Bref historique sur la classification périodique
- B- Rappel sur les éléments chimiques et isotopes
- C- Premier modèle de l'atome
- D- Spectre atomique (moléculaire)

II- Modèle quantique de H

- A- La fonction d'onde
- B- L'Equation de Schrödinger
- C- Nombres quantiques ***
- D- E_i des OA et dégénérescence des niveaux de l'atome d'hydrogène ****
- E- Allure des Ψ_i des OA de l'atome d'hydrogène

III- Cas des hydrogénoïdes

- A- Définition
- B- Energie et rayon des OA

IV- Atomes polyélectroniques

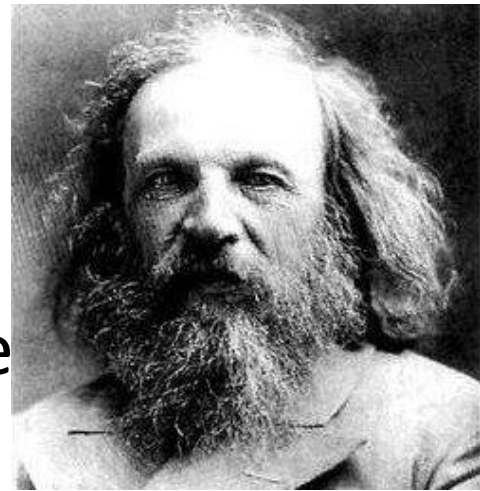
- A- Observation : Spectre d'émission
- B- Système
- C- Approximation sur les répulsions électroniques
- D- Allure des OA
- E- Configuration électronique d'un atome à l'état fondamental
- F- Configuration électronique fondamentale d'un ion
- G- Energie totale de l'atome
- H- Rayons

V- Structure de la classification périodique

- A- Présentation par Bloc
- B- Evolution de n , Z et Z^*
- C- Electronegativité, polarisabilité, énergie et rayon atomique

I- Généralités sur la classification périodique

A- Bref historique sur la classification périodique



- Qui a fabriqué la classification périodique
Mendeleiev en 1869
- A l'époque 70 éléments connus | aujourd'hui :
110-120.
- Quels sont les critères :
 - par masse atomique croissant (**A : nombre de masse**)
 - par propriétés chimiques
 - laisser des cases vides

⇒ Purement empirique : basée sur des observations **macroscopiques**.

☠☠☠ : à l'époque, modèle sur la structure des atomes
INCONNU

B- Rappel sur les éléments chimiques et isotopes

- Structure de l'atome :

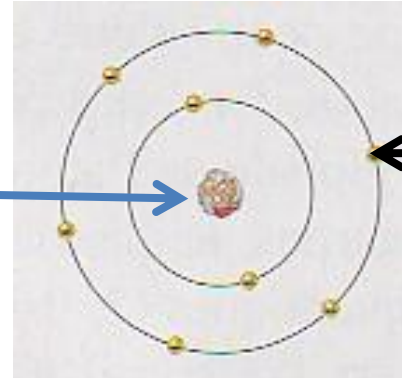
Protons :

$q = e$
masse = $1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
nombre : Z

Neutrons :

$q=0$
masse = $1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
nombre : $A-Z$

Noyau :



Électrons :

$q=-e$
masse= $9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
nombre= Z

A : nombre de masse
Z : nombre de charge
numéro atomique

- Notation : ${}^A_Z X$

- Isotopes : même Z , $A \neq \Rightarrow$ nombre de neutrons qui diffèrent

Ex :

C- Premier modèle de l'atome

- **Modèle planétaire**

Les e- gravitent autour du
noyau



Plusieurs limites, notamment : les spectres d'absorptions :
l'énergie des électrons est quantifiée.

Comment l'électron peut-il se « téléporter » sur une autre couche électronique ???

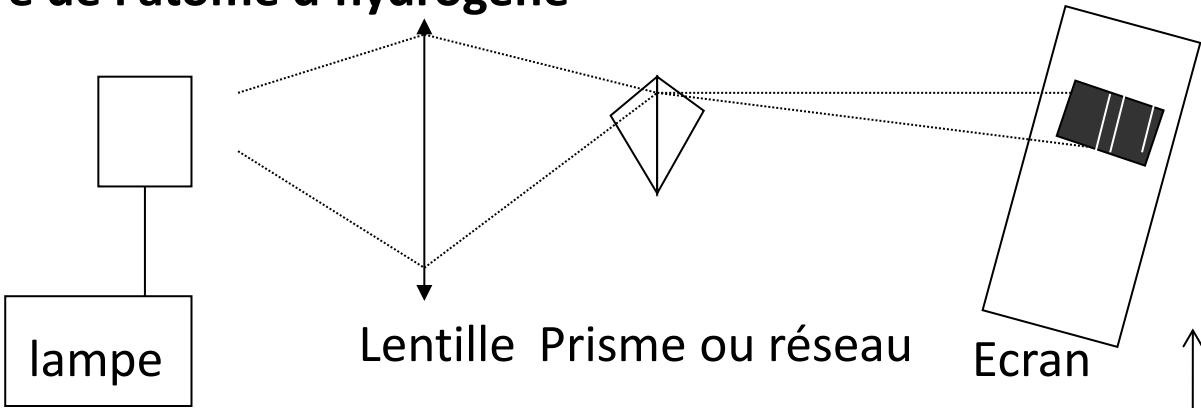
Nouvelle approche : mécanique quantique.

Lors de ce cours, on donnera une description qualitative
⇒ On admettra plusieurs résultats.

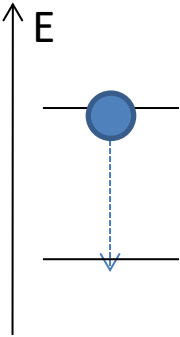
D- Spectre atomique (moléculaire)

1- Spectre d'émission

a- Spectre de l'atome d'hydrogène



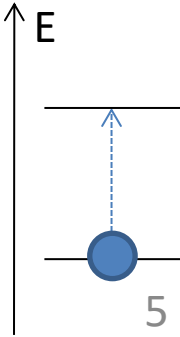
les électrons passent d'un niveau haut vers un niveau bas en énergie



2- Spectre d'absorption



Disparition de certaines longueurs d'onde : les électrons passent d'un niveau bas vers un niveau haut en énergie



2- Quantification de l'énergie

Les photons sont des quanta d'énergie de rayonnement électromagnétique, particules de masse nulle, qui sont échangés lors de l'absorption ou de l'émission de lumière par la matière.

Hypothèse d'Einstein (1905)

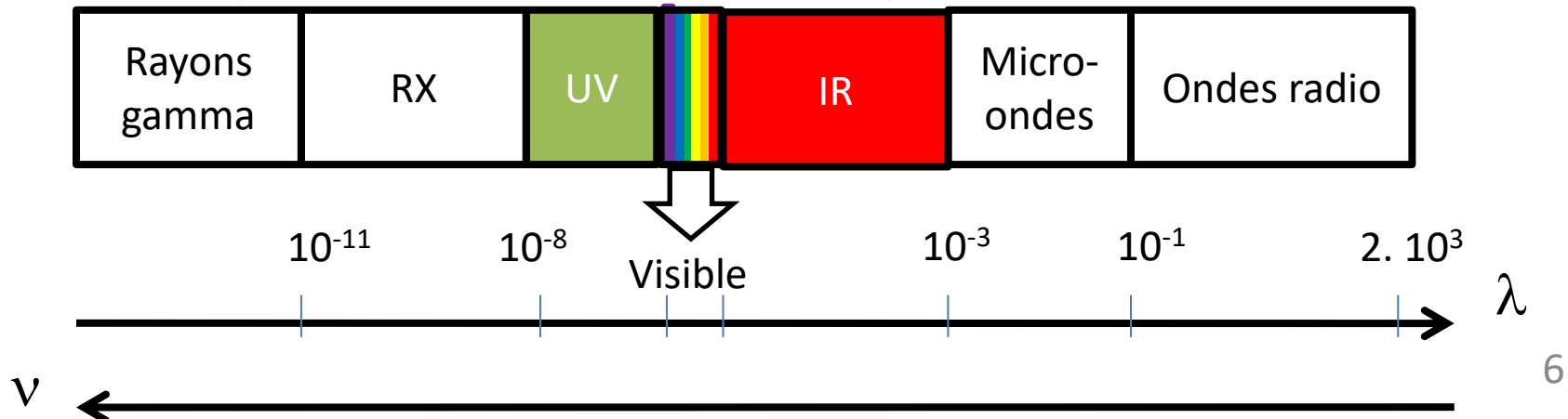
Chaque photon de fréquence ν a pour énergie

- ε : énergie
- ν : fréquence
- h : constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s
- λ : longueur d'onde
- c : célérité de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m/s

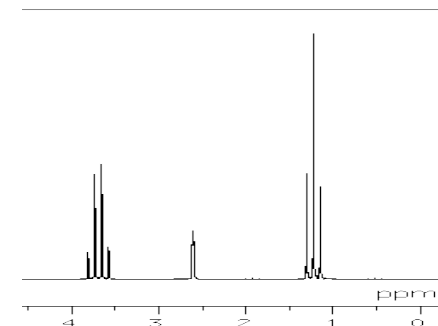
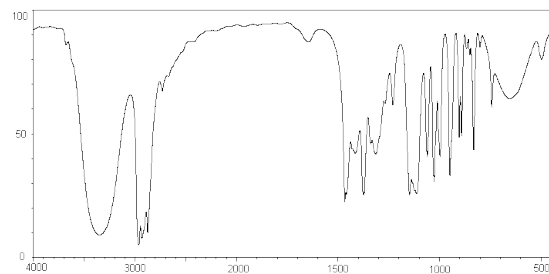
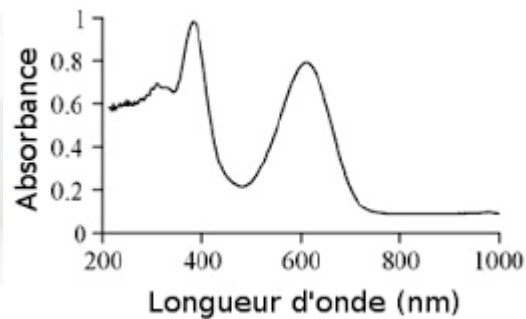
$$\varepsilon = h \times \nu = \frac{hc}{\lambda}$$

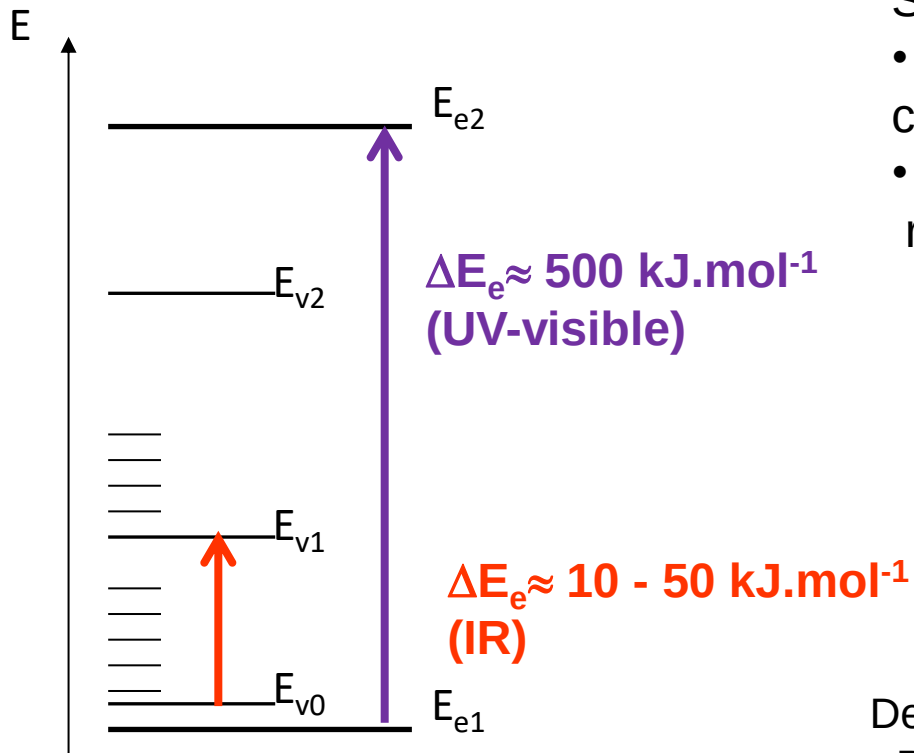
Relation de **De Broglie**

Domaine de fréquence des ondes électromagnétiques :



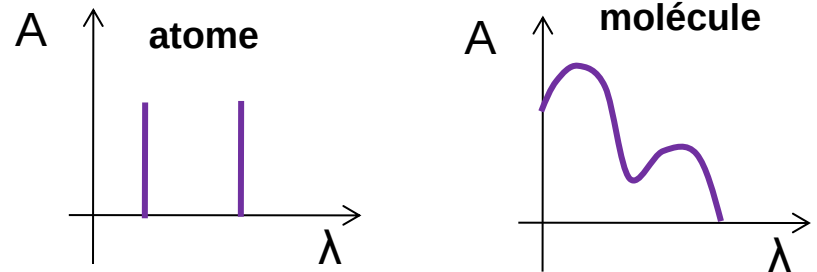
$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$								
Rayons X	UV lointain	UV	Visible	IR proche	IR lointain		Micro ondes	Ondes radio
Transition électronique des électrons de coeur	Transition électronique des électrons de valence			Transition vibrationnelle	Transition rotationnelle			Transition des états de spins nucléaires
				IR				RMN





Spectre électronique :

- **pour 1 atome : spectre de raies**
car pas de rotation, pas de vibration.
- **pour 1 molécule : spectre de bandes**
rotation + vibration



De plus l'élargissement des raies est dû :

- Principalement aux sous-niveaux
- à un élargissement dit « naturel » dû à la relation d'Heisenberg : $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \Rightarrow \Delta \nu \cdot \Delta t \geq \frac{1}{2\pi}$
- à la vitesse instantanée de chaque particule (effet Doppler)
- aux chocs en phases condensées (d'où un grand élargissement pour certaines bandes).

II- Modèle quantique de H

A- La fonction d'onde

1- Définition :

A une particule en mouvement est associée une fonction d'onde dont l'amplitude dépend des coordonnées d'espace et de temps de la particule, $\Psi(x, y, z, t)$. Ψ est appelée fonction d'onde de la particule.

Ψ n'a pas réellement de sens physique, c'est uniquement une fonction mathématique.

... mais elle contient toute l'information concernant la particule.

2- Probabilité de présence :

Seul le carré de la fonction d'onde a une signification physique Ψ^2 ou $\Psi\Psi^*$

Car $d^3P = \Psi^2 d^3\tau$ représente la probabilité de trouver 1 électron à l'instant t , dans le volume $d^3\tau = dx dy dz$, autour du point $M(x, y, z)$.

Ψ^2 est donc la densité de probabilité de présence de l'électron

3- Densité volumique de charge

$\rho = \Psi^2 \times -e$ est la densité de charge

4- Propriété de la fonction d'onde :

la probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace vaut 1,

cad
$$\iiint_{\text{toute l'espace}} \Psi \Psi^* d^3\tau = 1$$

Ψ doit vérifier la relation appelée « **condition de normalisation** ».

Lorsque l'on a imposé cette condition à la fonction d'onde, on dit que la fonction d'onde est **normalisée**.

5- Etat stationnaire :

Définition : un système est dans un état stationnaire quand ses caractéristiques sont indépendantes du temps.

On étudie ici l'état stationnaire : un état stable, c'est à dire que le système ne vient pas d'absorber ou de libérer de l'énergie. On ne s'intéressera alors qu'à la partie spatiale de $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$.

B- L'Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale de la mécanique quantique :
L'EQUATION de SCHRÖDINGER :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- $\hat{H}$ est l'opérateur de Hamilton ou **Hamiltonien**, il contient toute la physique du problème
- E est l'énergie totale du système dont l'état est décrit par la fonction d'onde Ψ .
- *Résoudre l'équation de Schrödinger* revient à trouver les « valeurs propres » E_i et les « fonctions propres » Ψ_i de l'opérateur H , c'est à dire les couples **(E_i , Ψ_i)** couples propres de l'hamiltonien.
- Ces fonctions d'onde sont appelé **orbitales atomiques (OA !!!)**

Rmq : L'opérateur Hamiltonien dépend du système : pour l'hydrogène

- Système : {1 noyau de charge $+e$, 1 électron de charge $-e$ }
- $\hat{H} = \hat{T}cin_N + \hat{T}cin_{e-} + \hat{T}pot_{N/e-}$
- On cherche **(E_i , Ψ_i)**

L'expression des (E_i, Ψ_i) dépend de nombres quantiques

C- Nombres quantiques ***

La fonction d'onde décrivant le comportement d'un électron dans un édifice mononucléaire est appelée « **orbitale atomique** » **OA**.

Un électron dans un édifice mononucléaire est caractérisé par **quatre** « **nombres quantiques** » :

trois nombres quantiques caractérisant l'**OA**:

- n : nombre quantique **principal** : $n \in \mathbf{N}^*$.
- ℓ : nombre quantique **secondaire (ou azimutal)** :

$\ell \in \mathbf{N}, \ell < n : (\ell = 0, \dots, n-1).$

- m_ℓ : nombre quantique **magnétique** :

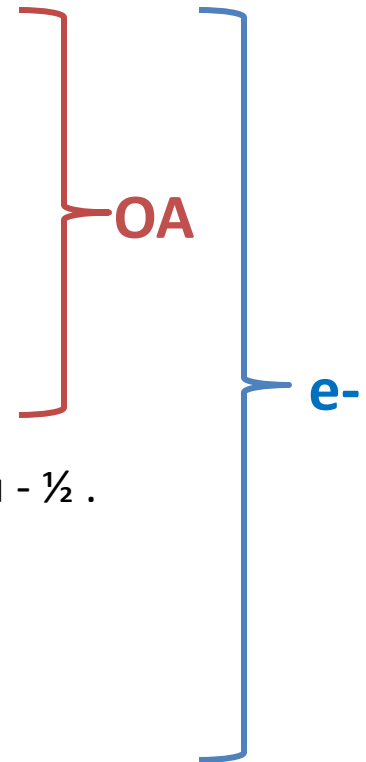
$m_\ell \in \mathbf{Z}, -\ell \leq m_\ell \leq \ell : (m_\ell = -\ell, \dots, 0, \dots, +\ell).$

un nombre quantique caractérisant l'« état de spin » de l'électron :

- m_s **nombre quantique magnétique de spin de l'électron**, $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Vocabulaire et notation :

$m_s = +\frac{1}{2}$	spin haut (up)	ou spin α notation $\uparrow$
$m_s = -\frac{1}{2}$	spin bas (down)	ou spin β notation $\downarrow$



Un électron au voisinage du noyau sera donc décrit par le quadruplet : (n, ℓ, m_ℓ, m_s)

NOTATION

Les spectroscopistes ont attribué à chaque valeur de l une lettre pour nommer les niveaux d'énergie :

l	0	1	2	3
lettre	s	p	d	f

- Une **COUCHE** est définie par le nombre quantique principal **n**

Rmq : au lycée, la couche K $\Leftrightarrow n=1$; L $\Leftrightarrow n=2$; M $\Leftrightarrow n=3$

- Une **SOUS-COUCHE** est définie par **n** et **l**

Notation de la sous-couche : **$n\ell$**

- **EX :**

1s	$\Leftrightarrow$	$n = \dots\dots\dots$	,	$l = \dots\dots$
3p	$\Leftrightarrow$	$n = \dots\dots\dots$	,	$l = \dots\dots$
4d	$\Leftrightarrow$	$n = \dots\dots\dots$	,	$l = \dots\dots$

Ainsi les quadruplets possibles peuvent être résumés en :

n COUCHE	ℓ	m_ℓ	m_s	Notation SOUS- COUCHE	Nombre d'orbitales
1	0	0	$+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$	1s	1 orbitale 1s
2					
3					

D- E_i des OA et dégénérescence des niveaux de l'atome d'hydrogène ****

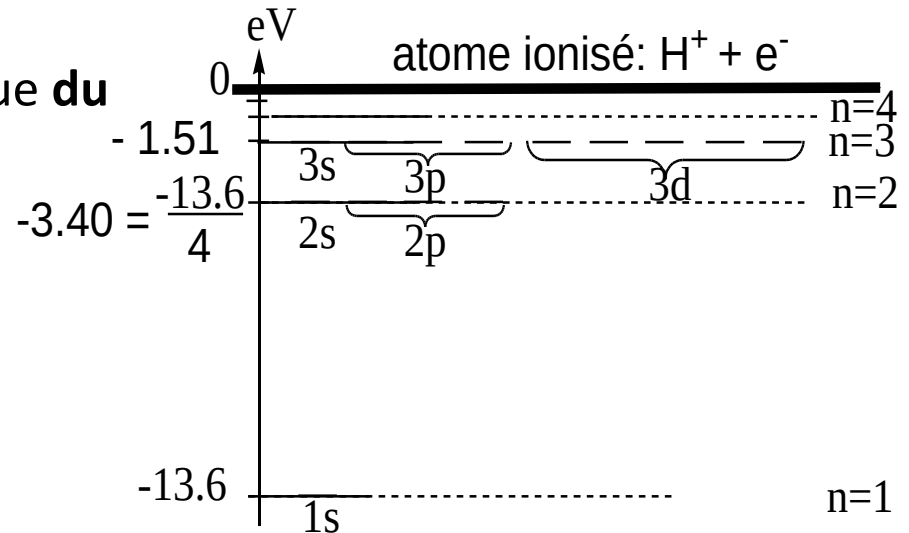
Pour l'atome d'hydrogène, les niveaux d'énergie des orbitales ne dépendent que **du nombre quantique principal n**

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

Les orbitales de même énergie sont dites **dégénérées**.

Pour H, toutes les OA de même n sont dégénérées
Un niveau d'énergie E_n est fois dégénéré

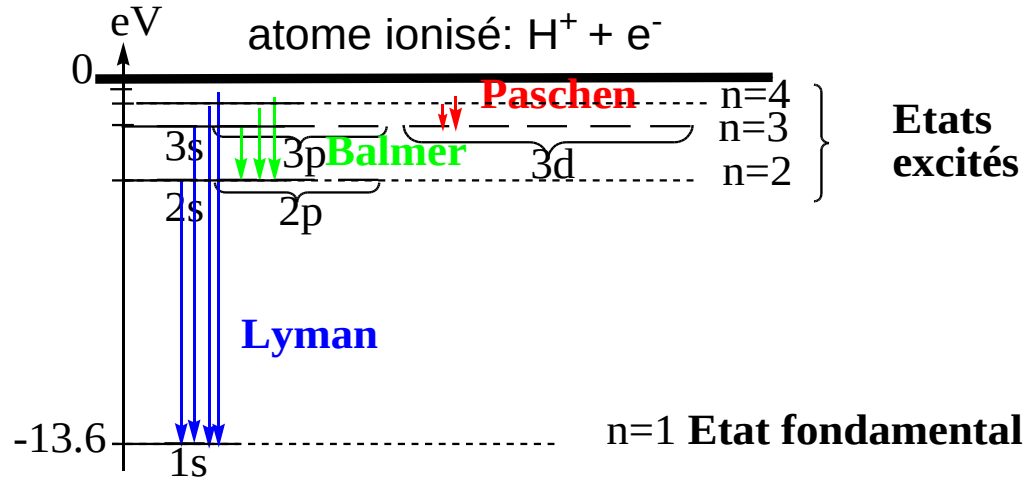
Rmq : Plus n est grand, plus les e^- dans l'OA considérée sont loin du noyau.
Pour $E = 0$ eV, cad $n \rightarrow \dots$, l' e^- est infiniment éloigné du noyau :
l'atome est alors ionisé : $H^+ + 1 e^-$



Application : Configuration é-nique fondamentale et état excité

- ***L'état électronique fondamentale*** d'un atome correspond à l'état de ***moindre énergie électronique***.
 - ⇒ Pour H : 1 seul e- à placer
 - ⇒ Dans l'OA
 - ⇒ Notation de la configuration électronique :
.....
- Un état excité est un état de plus haute énergie
 - Ex :
 - Combien d'états excités existe-t-il ?
.....
 - Comment différencier un e- de configuration $4s^1$ et $3s^1$?
.....
 - Comment différencier un e- de configuration $4s^1$ et $4p_x^1$?
.....

Application : interprétation spectre et séries



n	1	2	3
série	Lyman	Balmer	Paschen
Domaine			

On définit les séries en fonction du **niveau de désexcitation** d'arrivée et du nom du scientifique qui l'a découverte !!!

Quelle est la fréquence du photon émis par la transition du niveau $n=4$ au niveau 1 ?

E- Allure des Ψ des OA de l'atome d'hydrogène

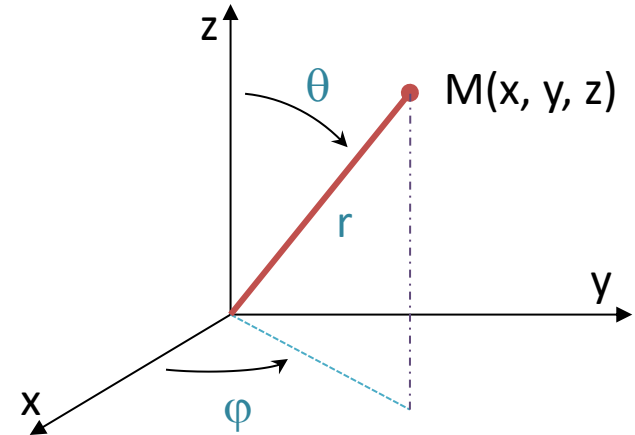
1- expression

- Les OA sont caractérisées par le triplet (n, ℓ, m_ℓ)

L'atome étant sphérique, les coordonnées sphériques sont les plus adaptées

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$$

- $R(r)$ est la **partie radiale**
- $Y(\theta, \varphi)$ est la **partie angulaire**



$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d^3\tau &= dr \times r d\theta \times r \sin \theta d\varphi \\ &= r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \end{aligned}$$

rappel : $1e^-$ est parfaitement défini à partir du quadruplet n, ℓ, m_ℓ , et m_s : nombre quantique de spin. Cependant le spin n'intervient pas dans l'expression des OA

Notation :

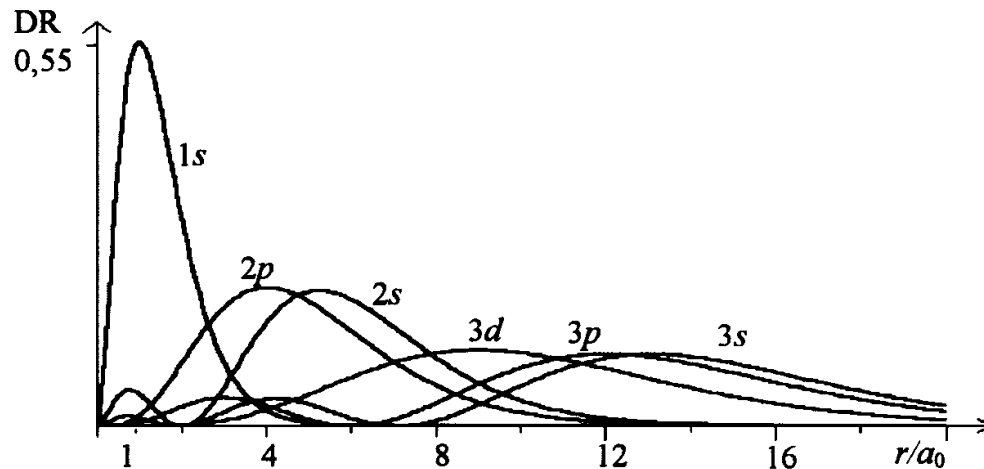
$$n\ell_{m_\ell}$$

Expression :

n	l	m	OA	Partie radiale	Partie angulaire
2	0	0		$\frac{1}{\sqrt{8a_0^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) \exp(\frac{-r}{2a_0})$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2	1	1		$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp(\frac{-r}{2a_0})$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$

2- Partie radiale :

- La partie radiale donne accès au rayon le plus probable R_p d'une OA :
- R_p est le rayon où la densité de probabilité radiale $DR = R_{n,\ell}(r)^2 \times r^2$ est maximale.



densités radiales des orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène

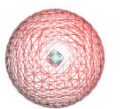
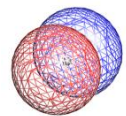
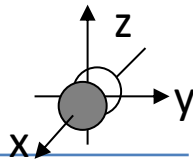
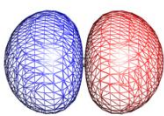
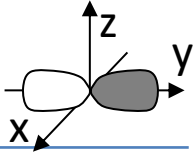
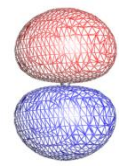
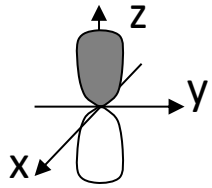
- Pour l'atome d'hydrogène, on peut montrer que : $r_{n,n-1} = n^2 \times a_0$
 - a_0 est le rayon de Bohr = le rayon de H = 52.92 pm
- On retiendra **$r_n = n^2 \times a_0$**

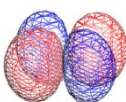
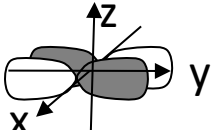
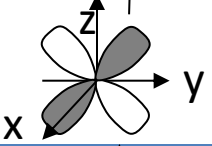
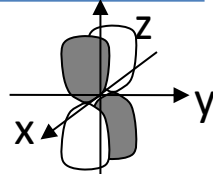
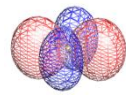
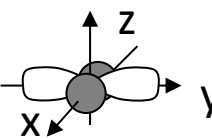
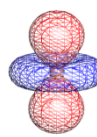
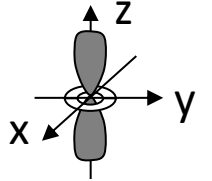
3- Partie angulaire :

Seule la partie angulaire nous intéresse en chimie pour comprendre la géométrie des attaques (pourquoi l'attaque est-elle dorsale pour la S_N2 ???)

⇒ On ne représentera que cette contribution

On positionne sur chaque demi-droite d'origine O et de direction θ et φ un point P tel que $OP = Y^2$. On grise alors les volumes où Y est positive, et on laisse non colorées les volumes Y négatifs (on peut aussi simplement indiquer par + et – le signe de Y dans chaque volume).

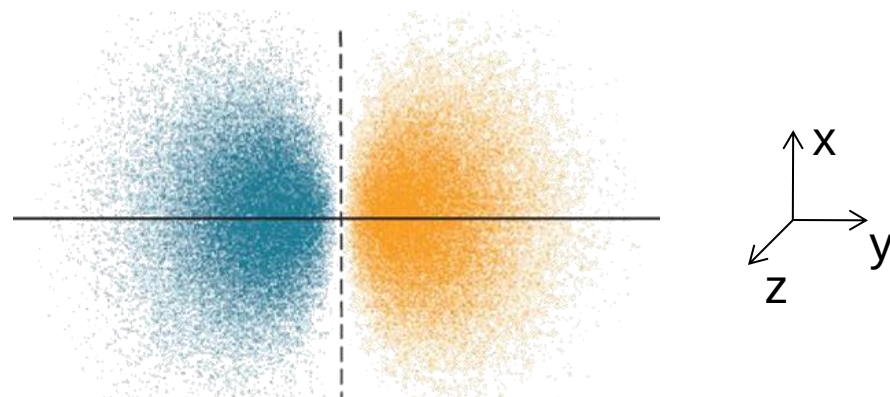
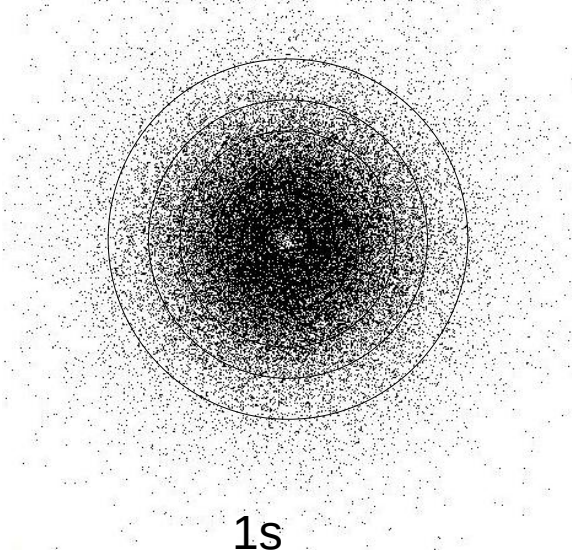
OA	3D	2D	Caractéristique
ns			• Sym sphérique • Sym p/r à O
np _x			• Sym axiale • Pointent selon les axes • AntiSym p/r à O
np _y			
np _z			

OA	3D	2D	Caractéristique
nd _{xy}			• Pointent selon les diagonales • Sym p/r à O
nd _{yz}			
nd _{zx}			
nd _{x²-y²}			• Pointent selon les axes • Sym p/r à O
nd _{z²}			

4- $\Psi(r,\theta,\phi)$, Courbes d'isodensité

Il faut prendre en compte les 2 contributions : radiale et angulaire

On trace les courbe d'isodensité ou en nuage de point , cad tq : $\Psi(r,\theta,\phi)^2 = \text{constante}$



p.....

On confond souvent la représentation de l'OA avec celle de sa **partie angulaire**, car elle permet de localiser les e- dans une direction de l'espace, donc de comprendre la formation des liaisons chimiques.

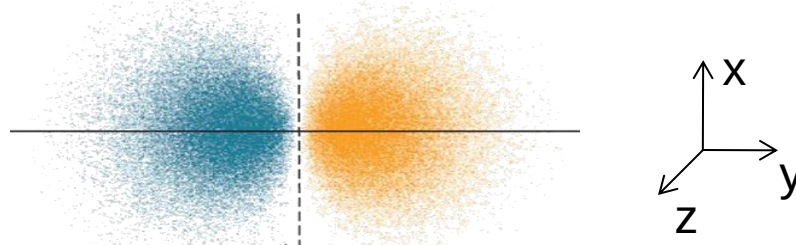
- **Interprétation 1 : Probabilité de présence**

- le signe :

- peu d'importance, car ce qui est important est ψ^2
 - permet de déterminer les **surfaces nodales (ou plans nodaux)** : surface d'annulation de la fonction d'onde : Surface où la probabilité de présence des e- est nulle.

- les volumes où on a le plus de chance de trouver l'e-

- ex :



- **Interprétation 2 : le rayon : $r_n = n^2 \times a_0$**

- a_0 est le rayon de Bohr = le rayon de H = 52.92 pm

III- Cas des hydrogénoïdes

A- Définition

- Les Hydrogénoïdes sont des cations qui sont isoélectroniques de H
 - Ils n'ont qu'1 seul électron ($1s^1$)
 - Ex :
-

B- Energie et rayon des OA

- On ne connaît exactement les OA que des systèmes à 2 corps : 1 Noyau + 1 électron :
- ⇒ On peut déterminer exactement les solutions de l'équation de Schrödinger
- Différence entre H et hydrogénoïdes
 - L' e^- de H est attiré par un noyau de charge $+e$
 - L' e^- d'un hydrogénoïde est attiré par un noyau de charge

- L'allure des OA est la même pour H et les hydrogénoïdes, seule la taille change.
- L'e- d'un hydrogénoïde est plus éloigné / proche du noyau.
- Donc l'orbitale 1s d'un hydrogénoïde a une expansion spatiale plus grande / faible, on parle **d'orbitale contractée**.
- Si à l'inverse l'orbitale présente un volume plus grand, on parle **d'orbitale diffuse**.

⇒ Les OA d'un hydrogénoïde sont plus contractées que celle de H.

Energie

- Comme pour H, l'énergie de Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} ne dépend que de n

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

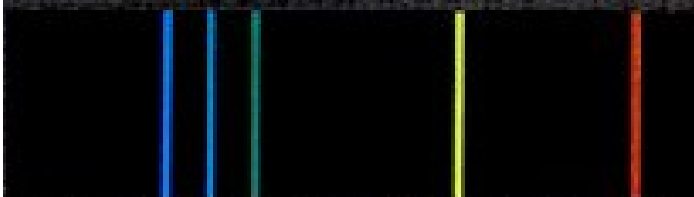
Expressions et formes des OA

- Les OA ont même forme que pour H : il faut remplacer a_0 par a_0/Z .
- L'e- est attiré par $+Ze$
- Seule différence : l'expansion spatiale qui est beaucoup + faible pour une OA donnée.

$$r(OA) = \frac{n^2}{Z} a_0$$

IV- Cas des atomes polyélectroniques :

A- Observation : Spectre d'émission



Hélium



Sodium

Mêmes observations que pour H $\Rightarrow$ mêmes conclusions
Les niveaux d'énergie électroniques sont

B- Système

- Système $\{1 \text{ noyau de charge } +Ze, Z \text{ électrons de charge } -e\}$
 $\Rightarrow$ Système à $Z+1$ corps
- IMPOSSIBLE de résoudre exactement l'équation de Schrödinger, notamment à cause de la répulsion électronique
 $\Rightarrow$ Approximations (développées sur demande sauf celle du C)

C- Approximation sur les répulsions électroniques

1- 1^{ière} modèle : on néglige complètement les répulsions électroniques

Alors $E_i = -13.6 \times Z^2/n^2$ puisqu'on s'est ramené au système hydrogénoïde

AN : $E_{1s}(\text{He})_{1\text{ier modèle}} = \dots\dots\dots$

Or $E_{1s}(\text{He})_{\text{exp}} = -39.5 \text{ eV}$

⇒ Les approximations sont trop grossières, il faut tout de même prendre en compte les interactions électroniques.

2- 2^{ière} Modèle : on moyenne les répulsions électroniques

En fonction de leur éloignement, tous les électrons de l'atome ne perçoivent pas la charge Z du noyau car **certains des électrons font écran** et masquent une partie de la charge du noyau. Chaque électron est soumis à l'attraction d'un noyau de **charge nucléaire effective** $Z^* \dots\dots Z$.

On a alors $Z^* = Z - \sigma$ où σ , la constante d'écran qu'exercent les autres e^- sur celui considéré. Z^* et σ dépendent de n et l !

Ce Z^* peut être évalué par différentes manières dont le modèle de Slater qui sera vu en TD.

Rmq : Z^* évolue comme Z mais croît moins vite que Z .

Alors
$$E(n, l) = - \frac{13,6 \times Z_{n, l}^{*2}}{n^{*2}} \quad \text{et} \quad R(OA) = \frac{n^2}{Z^*_{n, l}} a_0$$

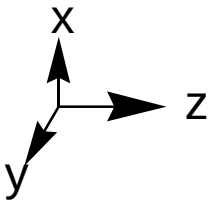
n^* est appelé nombre quantique apparent, il est tabulé et a été ajusté empiriquement.

D- Allure des OA

On considère que les OA des atomes polyélectroniques ont même allure que les OA de H ou des hydrogénoïdes.

Seul le rayon change, en effet plus les électrons sont liés au noyaux (plus Z^* est grand), plus le rayon est, plus les OA seront contractées.

Ex : Dessiner les OA de type s, p selon le système d'axe suivant :



OA	ns			
Représentation				

E- Configuration électronique d'un atome à l'état fondamental

1- Problématique

∀ **Atome ≠ de H**, l'énergie des OA et donc des électrons dépend :

- de **n**
- de **ℓ** ☠☠☠

Cela implique une **levée de dégénérescence** par rapport à H :

$E_{2s}(H) = E_{2p}(H)$ car E ne dépend que de n

$E_{2s}(Li) \neq E_{2p}(Li)$, car E dépend de n et de ℓ

2- Principe

- répartir les électrons d'un édifice mononucléaire sur les différentes orbitales atomiques
- NOTATION des configurations électroniques : cas de S (Z=16)

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Rmq: l'exposant de la sous couche correspond au nombre d'électrons de cette sous couche

- **L'état électronique fondamental** d'un atome correspond à l'état de **moindre énergie électronique**.
- Pour trouver la configuration électronique fondamentale d'un atome, on applique les règles de remplissage (ou « principe d'Aufbau »)

3- Règles de remplissage***

1- Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons ne peuvent être décrits au sein de la même structure par des quadruplets de nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) identiques.

Rmq : chaque orbitale atomique renferme au maximum 2 électrons (spin up et down)

Par conséquence :

Une ss-couche **ns** correspond à **une** OA $\Rightarrow$ elle renferme au max e⁻

Une sous-couche **np** correspond à **trois** OA $\Rightarrow$ elle renferme au maximum e⁻

Une sous-couche **nd** correspond à **cinq** OA $\Rightarrow$ elle renferme au maximum e⁻

2- Règle empirique de Klechkowski

Dans un atome polyélectronique, le remplissage électronique des sous-couche se fait par ordre de **(n+l)** croissant ; pour une même valeur de **(n+l)**, le remplissage se fait par ordre de **n** croissant.

Moyen mnémotechnique

ℓ	0	1	2	3
n				
1	1s			
2	2s	2p		
3	3s	3p	3d	
4	4s	4p	4d	
5	5s	5p	5d	5f
6	6s	6p	6d	6f
7	7s	7p	7d	7f
max	2e ⁻	6e ⁻	10e ⁻	14e ⁻

3- Règle de Hund

Lors du remplissage d'un niveau dégénéré, le remplissage correspond à un alignement maximum de spins sur ce niveau dégénéré (c'est à dire à un appariement minimum des spins des électrons).

4- Applications

He: $Z=2$

Be: $Z=4$

C : $Z=6$

O : $Z=8$

S : $Z=16$

Ar : $Z=18$

Ni : $Z=28$

Tc : $Z=43$

5- Exception à la règle de Klechkowski et stabilités particulières

Les structures électroniques correspondant à :

- des sous-couches p ou d demi-pleines sont assez stables
- des sous-couches p ou d pleines sont stables
- celles correspondant à des niveaux saturés (gaz rares) sont particulièrement stables.

Exceptions pour $Z < 40$: Elément	Configuration selon Klechkowsky	Configuration réelle
Cr (Z=24)		
Cu (29)		

☠☠☠ : On ne devine pas les exceptions !!! Ca doit être suggéré dans l'énoncé !!!

6- Quelques définitions supplémentaires :

a- Diamagnétisme paramagnétisme

- Un électron non apparié est appelé **électron célibataire**
- Un atome présentant un ou plusieurs électrons célibataires procède des propriétés en présence d'un champ magnétique : on parle d'élément **paramagnétique**. Si tous ses électrons sont appariés : **diamagnétique**.
- EX:

b- Electrons de cœur, de valence

On distingue 2 types d'électrons :

Electrons de VALENCE

- Les plus haut en énergie
- ⇒ Les plus accessibles
- ⇒ Les moins liés au noyau
- ⇒ Responsables de la réactivité
- ⇒ Les plus importants !!!

Electrons de VALENCE **Comment les identifier ???**

Les électrons de n le plus grand
+ ceux des sous couches
partiellement remplies

Electrons de COEUR

- Les plus bas en énergie
- ⇒ Les moins accessibles
- ⇒ Les plus liés au noyau

Electrons de COEUR

Les autres

F- Configuration électronique fondamentale d'un ion

1- Cas d'un anion : on des e- à l'atome neutre

On applique les règles de remplissages en affectant le nombre d'électrons supplémentaires.

Ex : Cl^-

2- Cas d'un cation : on des e- à l'atome neutre

- 1- Ecrire la configuration électronique de l'atome
- 2- Enlever en premier les électrons de la sous-couche la plus externe **de plus grande valeur de n** même s'il ne s'agit pas de la sous-couche qui a été remplie en dernier.

Rmq : si les dernières sous couches sont du type ns^x , $(n-1)d^y$ ou ns^x , $(n-2)f^y$
Alors les électrons sont enlevés prioritairement à la sous couche ns .

Ex : Ni^{2+} , C^{4+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^+ , Al^{3+}

3- Electrons de valence des ions

Cation : les e- de valence sont ceux qui restent de l'atome (s'il en reste)

Anion : les e- de valence sont ceux de l'atome + ceux ajoutés

G- Energie totale de l'atome

- Par ailleurs, l'énergie totale (électronique) est égale à la somme des énergies de chaque électron :

- $$E_{tot} = \sum_i E_{\text{électron}.i} \quad \text{ou} \quad E_{tot} = \sum_i n_i E_{OA.i}$$

- Avec n_i , le nombre d'électron dans l'OA i .

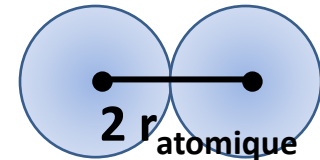
- Ex :

- $E_{tot}(\text{C}) =$

- $E_{tot}(\text{Mn}) =$

H- Rayons

- **Le rayon atomique** d'un élément est la moitié de la distance qui sépare les centres de deux atomes (identiques) voisins.



- Il évolue comme
$$r(OA) = \frac{n^2}{Z^*_{n,l}} a_0$$

en prenant l'OA la plus externe occupée

- **Les rayons ioniques**

- Rayon des cations << Rayon de l'atome

- Car on un/des électron(s) de la sous couche la plus externe.

- Rayon des anions >> Rayon de l'atome

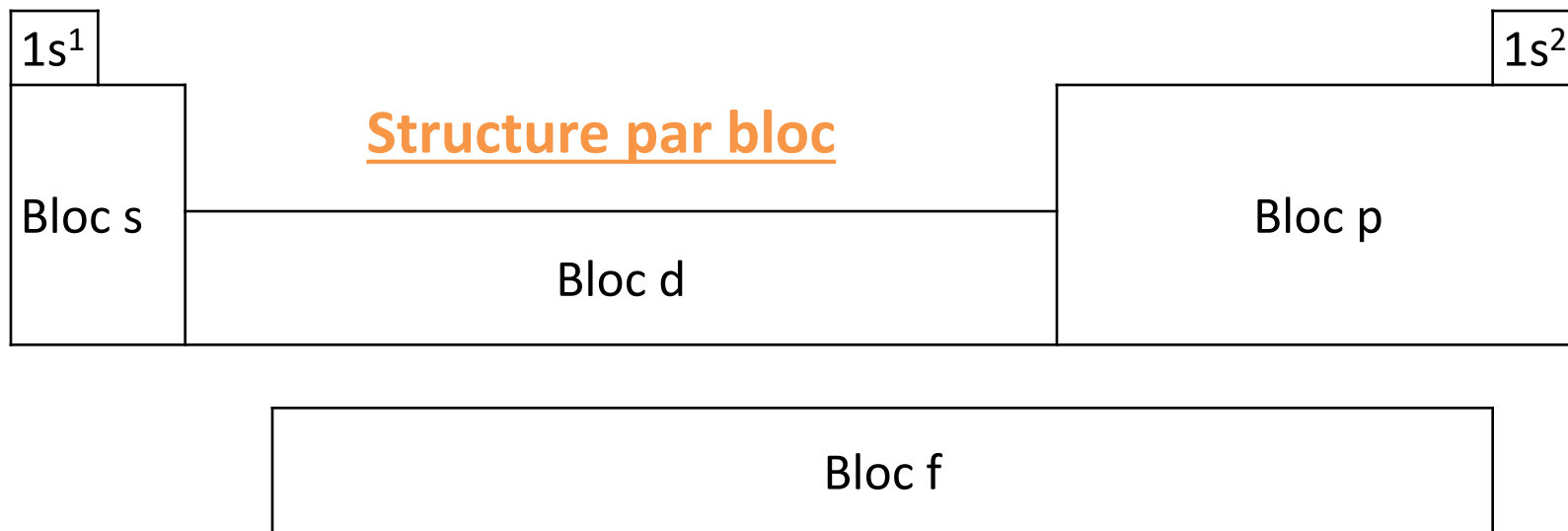
- Car on un/des électron(s) à la sous couche la plus externe.

V- Structure de la classification périodique

A- Présentation par Bloc

Elle est liée au remplissage des différentes sous couches selon l'ordre donné par la **règle de Klechkowsky**.

Le nombre quantique principal **n** croît d'une unité lorsqu'on passe de la fin d'une *période* (ou ligne) au début de la *période* suivante.



Définition : élément de transition : élément qui possède une sous-couche nd partiellement remplie

Suivant **une même colonne**, les atomes ont une configuration semblable de leurs électrons de valence $\Rightarrow$ Réactivité chimique semblable. Ils constituent **une famille** :

Colonne 1 :; **Colonne 2** :

Colonne 17 :; **Colonne 18** :

Applications

- à partir de sa place dans la classification, vous **devez** pouvoir retrouver la configuration électronique de l'élément et réciproquement.
- La ligne est définie par le n le plus grand
- La colonne et le bloc se déduisent en examinant la dernière sous couche remplie selon Klechkowski $n \ell^x$:
 - bloc ℓ
 - colonne x du bloc ℓ . On peut alors en déduire la colonne de la classification périodique à 18 colonnes.

élément	Z	Configuration électronique	e- de valence	Position (Ligne, Colonne)	bloc	Dia / paramagnétique
C	6					
O	8					
Co	27					
Ru	44					
Cr *	24					

* : exception à la règle de Klechkowsky

B- Evolution de n , Z et Z^*

1- Au sein d'une famille (colonne)

Lorsque n augmente : les orbitales occupées par les électrons de valence sont plus **diffuses** (éloignées du noyau)

⇒ **Plus on descend dans une colonne, moins les électrons de valence sont liés au noyau**

2- Au sein d'une période (ligne)

Lorsque Z augmente : la charge du noyau augmente d'1 unité.

Z^* augmente aussi mais moins vite (à cause de l'écrantage dû aux autres e^-)

⇒ les électrons sont alors davantage liés au noyau (les OA de valence sont plus **contractées** (proches du noyau)).

⇒ **Plus on va à droite dans une ligne, plus les électrons de valence sont liés au noyau**

3- Résumé

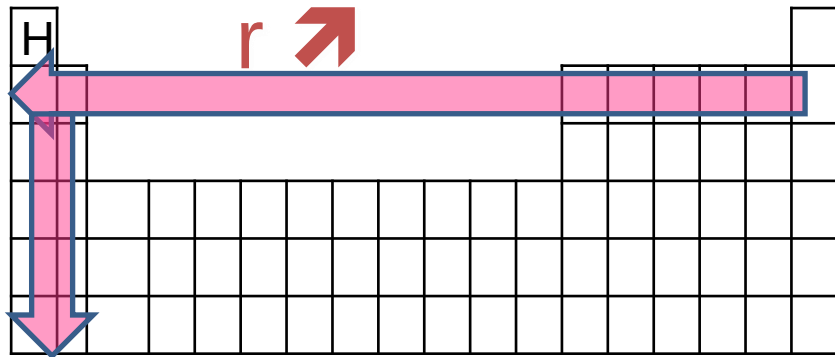
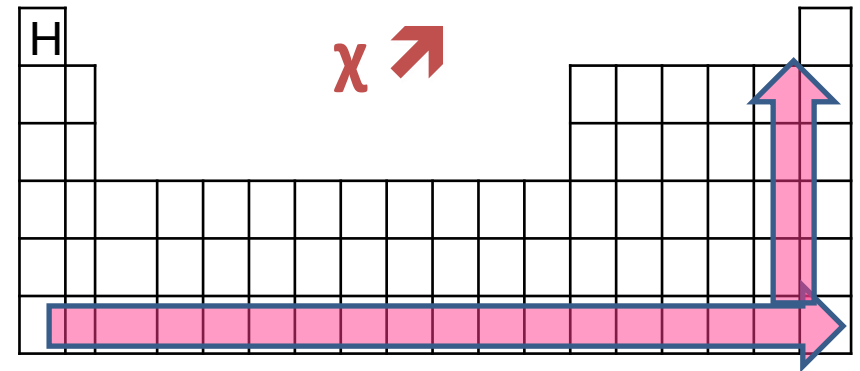
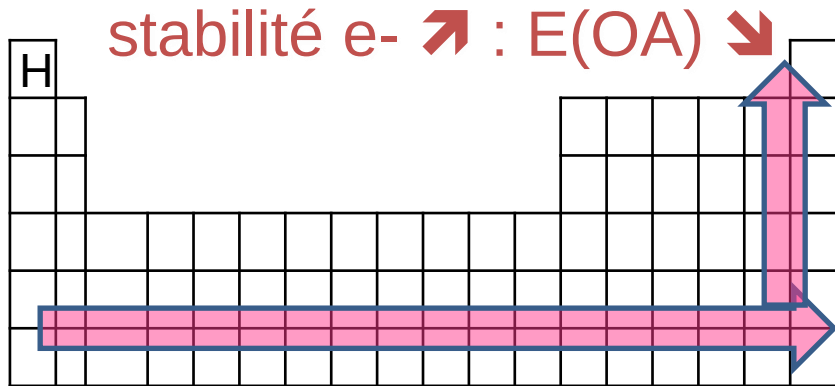
H																	He
Li													C	N	O	F	Ne
Na																Cl	Ar
Cs																	

C- Electronégativité, polarisabilité, énergie et rayon atomique

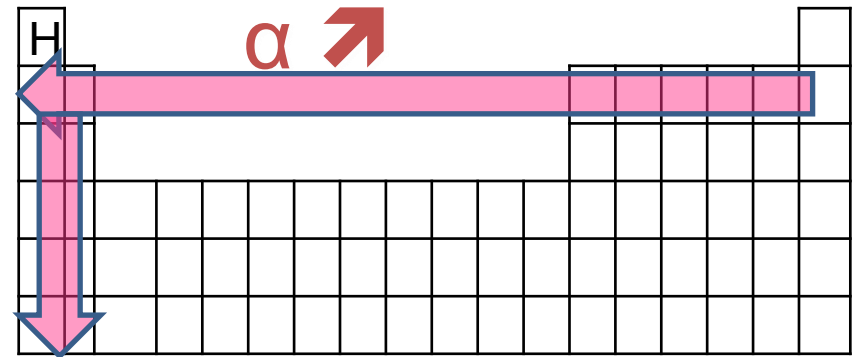
- Plus un e- est lié au noyau :
 - moins le rayon de son orbitale sera grand
 - plus il sera stable : plus son énergie sera basse
 - moins il sera attiré par un autre atome au sein d'une liaison $\Rightarrow$ plus il est électronégatif
 - moins il sera affecté par l'action d'un champ électrique $\Rightarrow$ moins il est polarisable
- Rappel :
 - Electronégativité : tendance qu'à un atome a attiré les e- au sein d'une liaison.
 - Polarizabilité : tendance du nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique.
- **Conclusion :**
 - **Plus un atome est électronégatif, plus ses OA sont basses en énergie**
 - **Plus un atome est gros, plus il est polarisable.**

Tendance :

$$E(n,l) = -\frac{13,6 \times Z_{n,l}^{*2}}{n^{*2}}$$



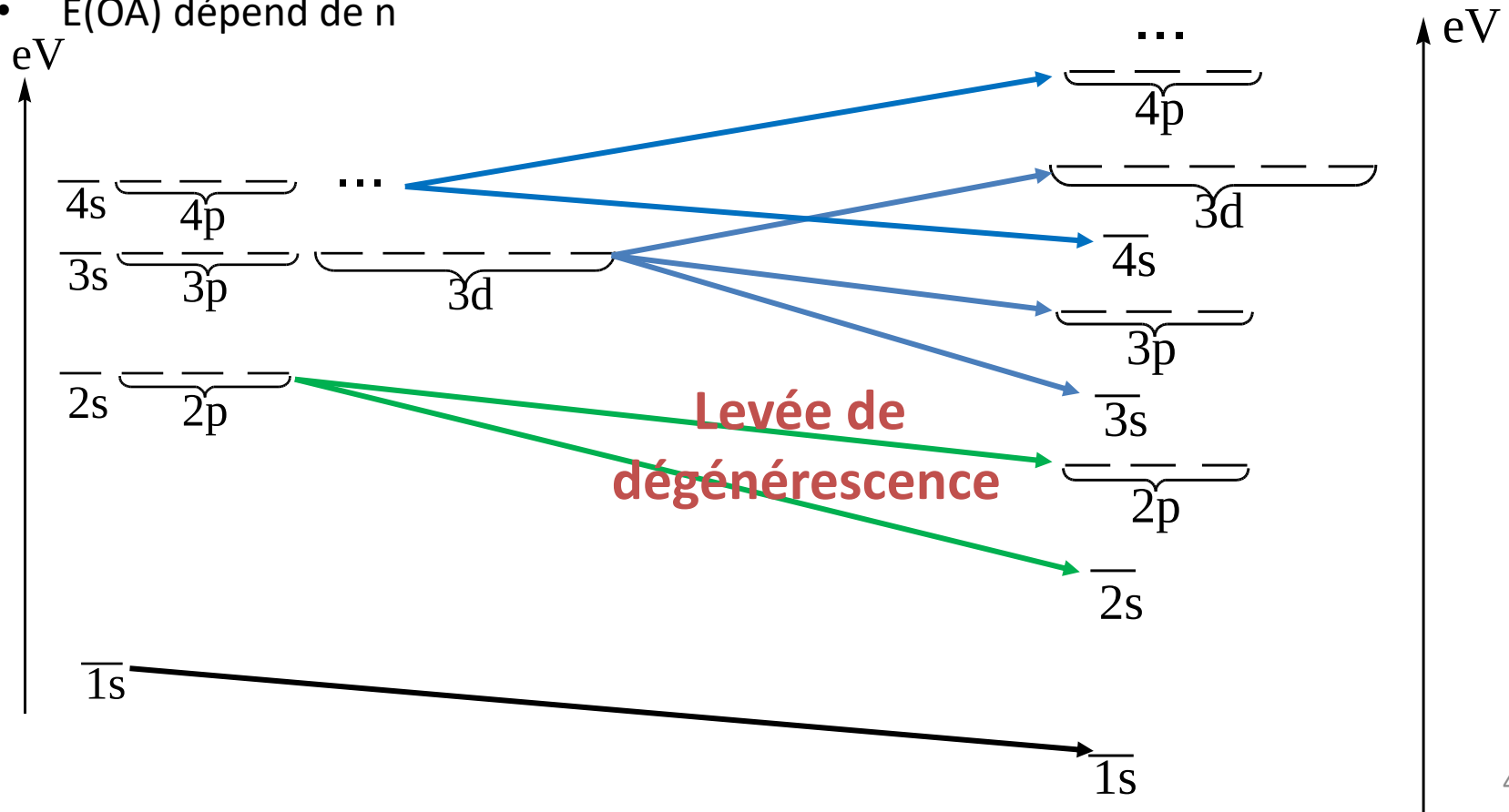
$$R(n,l) = \frac{n^2}{Z_{n,l}^*} a_0$$



Résumé : comparaison atomes mono- et poly-électroniques

- Mono-électronique
Hydrogène ; Hydrogénoïde
- Allure des OA identiques
- $E(\text{OA})$ dépend de n

- Polyélectronique
- Allure des OA identiques
- $E(\text{OA})$ dépend de n et ℓ



Ce que vous devez savoir ou savoir faire

- Les différents nombres quantiques et leur signification
- Établir une configuration électronique fondamentale (d'atome, d'ion)
- trouver l'emplacement d'un élément connaissant sa configuration électronique et réciproquement
- Différencier les e- de cœur, de valence, les systèmes dia ou paramagnétiques
- Notion de charge effective : Z^*
- Les formules du rayon atomique et de l'énergie d'une OA ou d'un atome.

$$E(n, l) = - \frac{13,6 \times Z_{n, l}^{*2}}{n^{*2}}$$

$$R(n, l) = \frac{n^2}{Z_{n, l}^*} a_0$$

- L'allure des OA de type ns, np (en fonction du système d'axe)
- L'évolution au sein de la classification périodique, du rayon, des énergies des e- les plus externes, de l'électronégativité et de la polarisabilité