



Pitié-Salpêtrière

**Université Pierre-et-Marie-Curie**  
**Faculté de Médecine**  
**Pierre-et-Marie-Curie**  
**PCEM 1**

Support de cours  
**CHIMIE GENERALE**

**CHAPITRE I - ATOMISTIQUE**

*Professeur Antoine GEDEON*  
*Professeur Ariel de KOZAK*

(mise à jour : 15/5/2006)

# CHAPITRE I : ATOMISTIQUE

## 1. Structure de l'atome.

### - Le noyau et les électrons.

- Les atomes sont constitués d'un noyau très dense, chargé positivement, entouré d'électrons (charge électrique négative).
- Le noyau est constitué de deux types de particules (protons et neutrons) appelées **nucléons**.

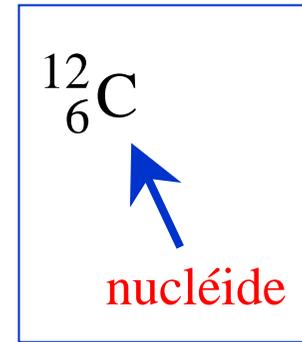
	Charge électrique	Masse
Noyau	Proton : $q = +1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1836 m_e$
	Neutron : 0	$m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1839 m_e$
	Electron : $q = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

- Un **nucléide** est une espèce atomique symbolisée par :  $\frac{A}{Z} X$

Il est défini par :  $\left\{ \begin{array}{l} Z : \text{numéro atomique} \Rightarrow \text{nombre de protons} \\ A : \text{nombre de masse} \Rightarrow \text{nombre de nucléons} \end{array} \right.$

$$A = Z + N$$

D'où le nombre de neutrons :  $N = A - Z$



- Des nucléides ayant le même nombre de protons (même  $Z$ ) correspondent au **même élément**. Ils portent le même nom. Exemple : Magnésium :  $\frac{24}{12} Mg$ ,  $\frac{25}{12} Mg$ ,  $\frac{26}{12} Mg$

- Les **isotopes** d'un élément sont des nucléides ayant le même numéro atomique  $Z$ , mais des nombres de masse  $A$  différents.

Exemple :  $\frac{1}{1} H$  hydrogène et  $\frac{2}{1} H$  (deutérium)

- **Nombre d'Avogadro  $N_A$**  :

C'est le nombre d'atomes contenus dans 12,00 g de l'isotope  $\frac{12}{6} C$  du carbone :

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

- Unité de masse atomique (*u.m.a.*) :  $1 \text{ u.m.a.} \approx m_p \approx m_n$

$$1 \text{ u.m.a.} = \frac{1}{12} \text{ de la masse d'un atome } \frac{12}{6} C = \frac{1}{12} \cdot \frac{12 \cdot 10^{-3}}{N_A} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

- Masse atomique d'un élément : masse de cet élément en u.m.a. en tenant compte de ses isotopes.

$$M = \frac{\sum_i \tau_i M_i}{\sum_i \tau_i}$$

$\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$  : % (abondance des différents isotopes de l'élément)

$M_1, M_2, \dots, M_n$  leurs masses atomiques respectives

*Exemple* : le chlore naturel contient 75 % de l'isotope  $^{35}\text{Cl}$  et 25 % de l'isotope  $^{37}\text{Cl}$ .

La masse atomique moyenne est :  $M = \frac{(35 \times 75) + (37 \times 25)}{100} = 35,5 \text{ u.m.a.}$

Une mole (symbole mol.) = ensemble de  $N_A$  ( $6,022 \cdot 10^{23}$ ) entités identiques (particules, atomes, molécules)  $\Rightarrow$  masse molaire = masse d'une mole.

**La masse molaire d'un nucléide exprimée en g = masse atomique exprimée en u.m.a.**



Masse atomique de 1 atome de  ${}^{14}\text{N} \approx 14 \text{ u.m.a.}$

Masse molaire de 1 mole de  ${}^{14}\text{N}$ , c'est à dire la masse de  $6,022 \cdot 10^{23}$  atomes de  ${}^{14}\text{N} \approx 14 \text{ g}$

Masse molaire d'une molécule = somme des masses molaires des atomes qui constituent la molécule :

$$\text{Ex : } M(\text{H}_2\text{O}) = (1 \times 2) + 16 = 18 \text{ g}$$

## 2. Modèle de Bohr. Cas de l'atome H.

### 2.1. Objectif.

Répartition des électrons autour du noyau - Détermination de l'énergie.

### 2.2. Energie dans un état stationnaire donné.

- L'électron décrit une orbite circulaire centrée sur le noyau immobile.

- L'électron est soumis à la force d'attraction coulombienne



$$F_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$  (permittivité du vide) ;  $r$  = rayon de l'orbite

- L'électron est aussi soumis à la force centrifuge  $F_2$



$$F_2 = m a = mv^2 / r$$

- A l'équilibre :

$$F_1 = F_2$$



$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$



$$r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mv^2}$$

(1)

Energie totale = Energie potentielle + Energie cinétique

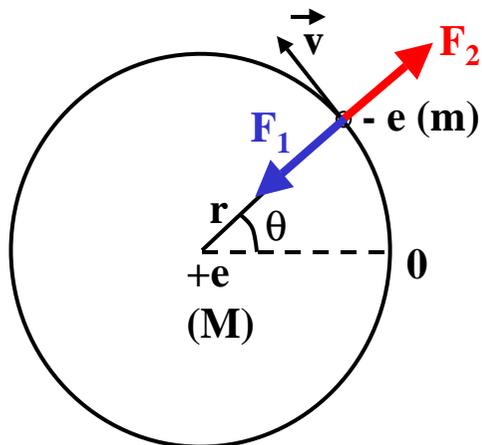
$$\text{Energie potentielle : } E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

$$\text{Energie cinétique : } E_c = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right)$$

$$\text{Energie totale : } E = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right)$$

(2)

5



### 2.3. Hypothèses de Bohr.

- 1) L'électron ne peut se situer que sur certaines orbites bien précises ou **permises**, de telle sorte que **son énergie reste constante**.
- 2) Lorsque l'électron absorbe ou émet de l'énergie, il change d'orbite ou **de niveau d'énergie**.

- Orbites permises  $\Leftrightarrow$  **orbites stationnaires**  $\Leftrightarrow$   $2 \pi r = n \lambda$  (  $n = 1, 2, 3 \dots$  )

- Louis de Broglie : A toute particule en mouvement (de masse  $m$  et de vitesse  $v$ ) on associe une radiation de longueur d'onde :  $\lambda = \frac{h}{mv}$  (3)

$$\text{On a alors : } 2 \pi r = \frac{nh}{mv} ; \text{ soit } v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

En remplaçant  $v$  par sa valeur dans l'équation (1), on détermine :

- le rayon des orbites :  $r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \Rightarrow r_1 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,53 \text{ \AA}$

- l'énergie correspondante (2) :  $E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = -\frac{1}{n^2} \cdot K = -\frac{1}{n^2} \cdot 13,6 \text{ (eV)}$   
 $K = \text{constante}$

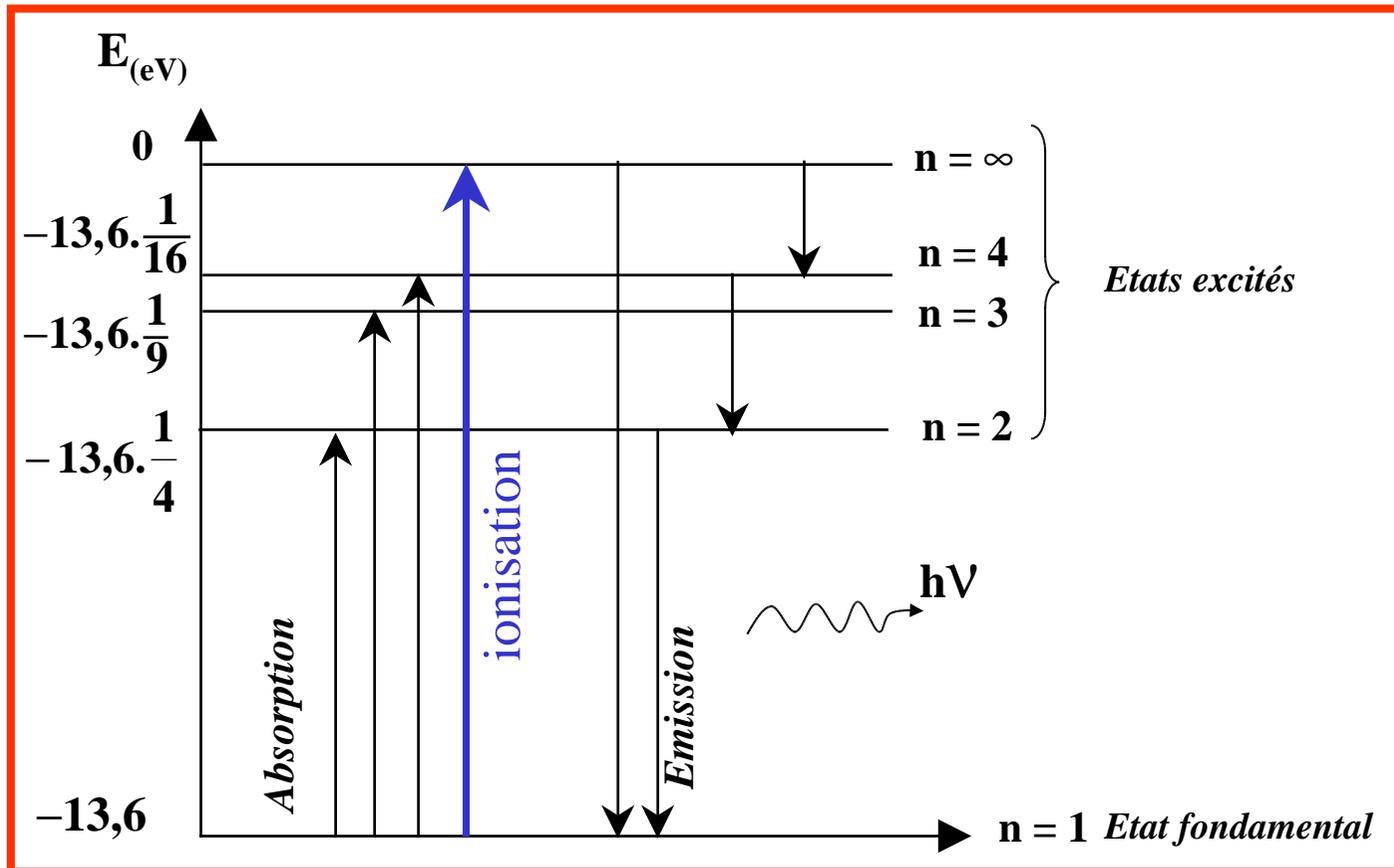
$$K = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J, soit en eV : } K = 13,6 \text{ eV (1 eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J)}$$

## 2.4. Transitions entre niveaux électroniques.

D'après la seconde hypothèse de Bohr, le passage d'un  $e^-$  d'une orbite définie par  $n_i$  à une orbite définie par  $n_f$ , se fait par un échange d'un quantum d'énergie :

$$|\Delta E| = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$\nu$  : fréquence de la radiation;  $\lambda$  : longueur d'onde;  $c$  : vitesse de la lumière :  $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ;  $h$  : constante de Planck :  $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$



Or, pour l'atome H :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = -13,6 \frac{1}{n^2} \text{ (eV)}$$

⇒ **L'écart d'énergie entre deux niveaux**  $n_i$  et  $n_f$  s'écrit :

$$|\Delta E| = h\nu = |E_f - E_i| = 13,6 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \text{ (en eV)}$$

$$|\Delta E_{(J)}| = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ (J.s)} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ (m/s)}}{\lambda_{(m)}}$$

$$|\Delta E_{(eV)}| = \frac{19,86 \cdot 10^{-26}}{\lambda_{(m)} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{12,41 \cdot 10^{-7}}{\lambda_{(\text{\AA})} \cdot 10^{-10}} \approx \frac{12400}{\lambda_{(\text{\AA})}}$$

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

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$\lambda_{(\text{\AA})} \approx \frac{12400}{|\Delta E_{(eV)}|}$$

avec :  $|\Delta E| = 13,6 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$

## 3. Description quantique de l'atome H.

### 3.1. Nombres quantiques.

L'état d'un électron dans un atome, c'est-à-dire : son énergie, ses mouvements autour du noyau, la forme de l'orbitale, est défini par 4 paramètres appelés **nombres quantiques**.

1) Le nombre **n**, **nombre quantique principal** :  $n = 1, 2, \dots \infty$

- quantifie l'énergie de l'électron,
- définit une couche électronique ou un niveau d'énergie.

$n = 1 \Rightarrow$  couche K ;  $n = 2 \Rightarrow$  couche L ;  $n = 3 \Rightarrow$  couche M ; *etc...*

2) Le nombre **l**, **nombre quantique secondaire**, avec :  $0 \leq l \leq n - 1$

*l* caractérise la "forme" de l'orbitale; il définit une sous-couche électronique, ou un sous-niveau d'énergie.

$l = 0 \Rightarrow$  sous-couche *s*

$l = 1 \Rightarrow$  sous-couche *p*

$l = 2 \Rightarrow$  sous-couche *d*

$l = 3 \Rightarrow$  sous-couche *f*

3) Le nombre  $m_l$ , **nombre quantique magnétique**, avec :  $-l \leq m_l \leq l$  :

$m_l$  définit l'orientation de l'orbitale :

$l = 0 \Rightarrow m_l = 0 \Rightarrow 1$  seule orientation  $\Rightarrow 1$  orbitale  $s \Rightarrow 1$  case quantique

$l = 1 \Rightarrow m_l = -1; 0; 1 \Rightarrow 3$  orientations  $\Rightarrow 3$  orbitales  $p$  de même énergie

$\Rightarrow 3$  cases quantiques

4) Le **nombre quantique de spin**  $s$ , avec  $s = +1/2$  dû à la rotation de l'électron sur lui-même. Deux orientations sont possibles :  $m_s = +1/2$  ( $\uparrow$ ) et  $m_s = -1/2$  ( $\downarrow$ )

### 3.2. Fonction d'onde $\psi$ .

$\psi$  est une fonction purement mathématique :

- elle n'a pas de signification physique,
- elle est fonction des coordonnées de l'électron,
- elle est définie par les 3 nombres quantiques :  $n, l$  et  $m_l$  :  $\psi_{n,l,m}$

*Exemple* : l'orbitale 2s est représentée par la fonction d'onde :  $\psi_{2,0,0}$

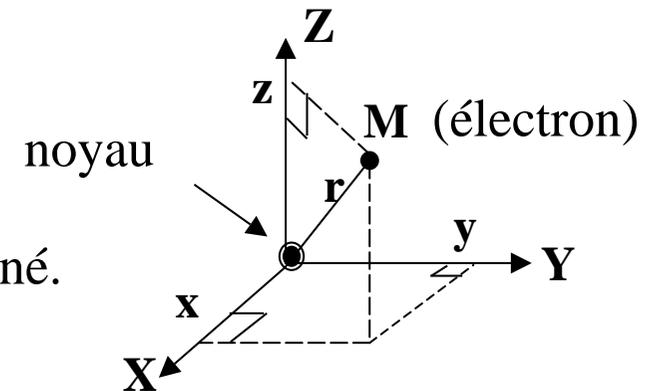
#### *Equation de Schrödinger*

- Equation fondamentale de la mécanique ondulatoire :  $\hat{H} \psi = E \cdot \psi$
- Elle permet de calculer  $\psi$ .

### 3.3. Densité de probabilité.

L'électron est caractérisé par :

- son état énergétique,
- sa probabilité de présence à un endroit donné.



- Probabilité de présence.

La probabilité de trouver l'électron dans un volume  $dV$  au point  $M(x, y, z)$  s'écrit :

$$dP = |\psi|^2 dV$$

- La notion classique de position est remplacée par la notion de densité de probabilité de présence :

$|\psi|^2$  : densité volumique de probabilité de présence  
ou **densité électronique**

- Condition de normalisation :

$$\text{Probabilité de trouver l'e}^- \text{ dans tout l'espace} = 1 \Rightarrow \int_{\text{espace}} dP = \int_{\text{espace}} \psi^2 dV = 1$$

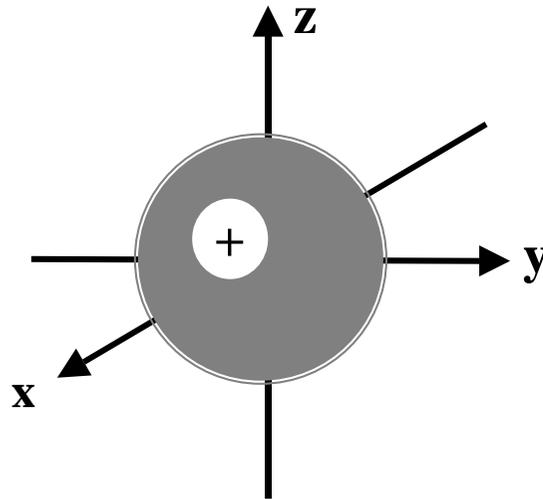
## 4. Représentation graphique des fonctions $\Psi_{n,l,m_l}$

### 4.1. Description de l'orbitale « s ».

La condition  $l = 0$  implique  $m_l = 0$ .

Ces fonctions d'onde s'écrivent :  $\Psi_{n,0,0}$  ou  $\Psi_{ns}$

Pour les orbitales  $s$ , la densité de probabilité de présence  $\Psi^2$  de l'électron à la surface d'une sphère de rayon  $r$  est la même dans toutes les directions de l'espace, mais elle varie avec  $r$ . L'orbitale est dite de **symétrie sphérique**.

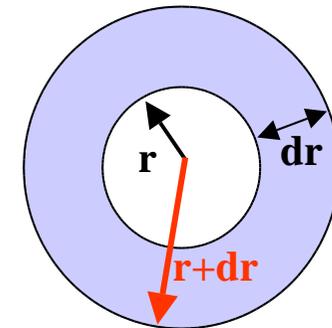
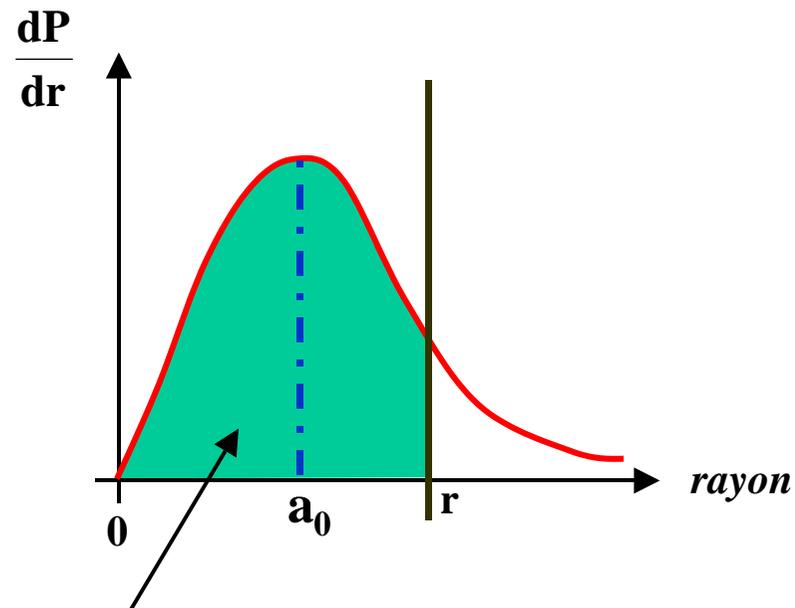


Orbitale "1s"

Remarque : le signe +  
indiqué à l'intérieur  
de la sphère est le  
signe de la fonction  
d'onde  $\Psi_{1s}$

## 4.2. Densité de probabilité radiale : $D = \frac{dP}{dr}$

C'est la probabilité de trouver l'électron dans le volume  $dV$  d'une pellicule sphérique d'épaisseur  $dr$  à une distance  $r$  du noyau.



*volume compris entre  
deux sphères de rayon  
 $r$  et  $r + dr$*

**Cette surface représente la probabilité de trouver l'électron entre 0 et  $r$  du noyau**

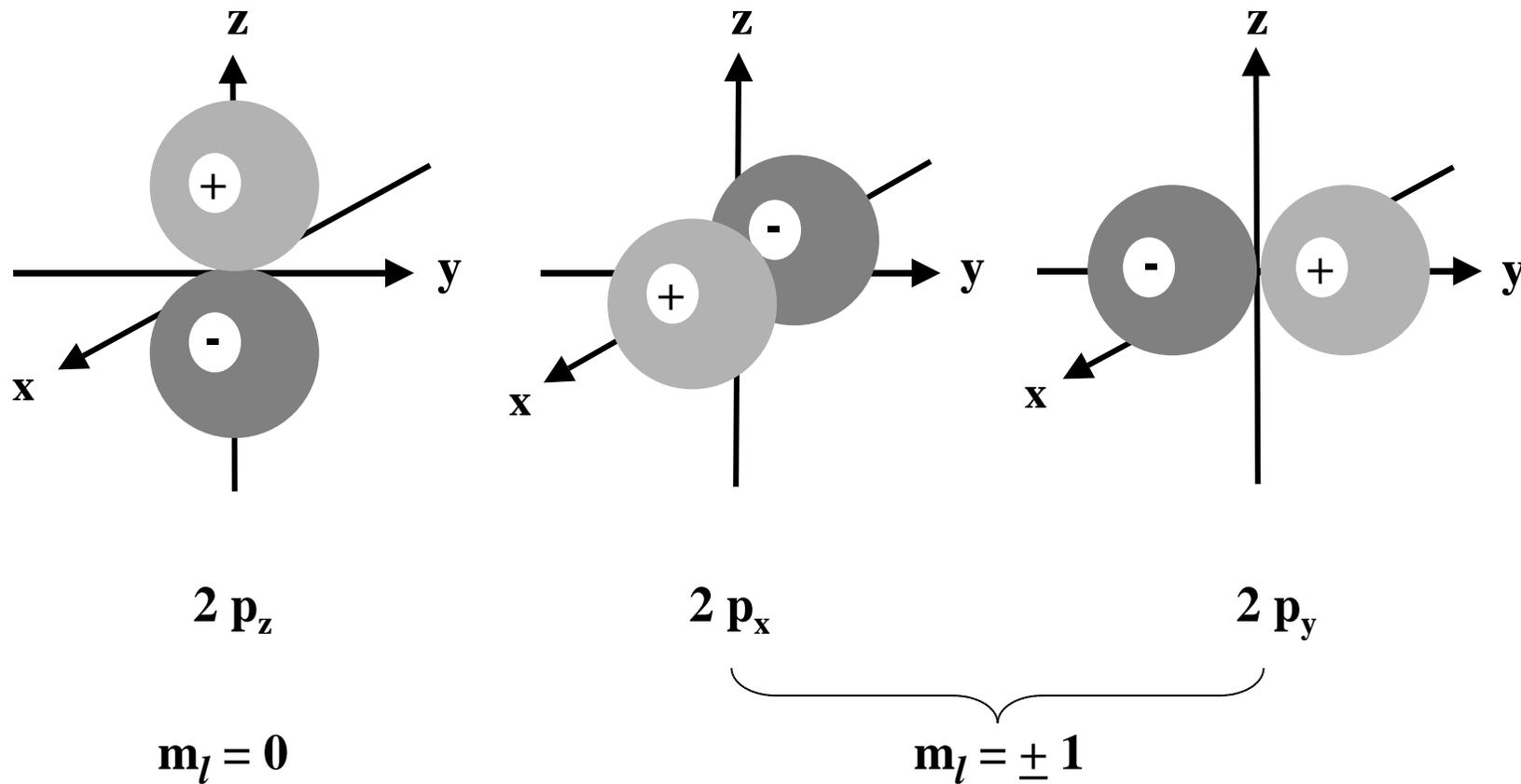
$a_0 =$  rayon de l'atome de Bohr  $= 0,53 \text{ \AA}$

Pour  $r = a_0 = 0,53 \text{ \AA} \Rightarrow$  on a 33 % de chance de trouver l' $e^-$  à l'intérieur de la sphère.

**Pour  $r = 4,2 a_0$ ,  $P = 99 \%$  et pour  $r \approx 6 a_0$ ,  $P = 99,9 \%$**

### 4.3. Description des orbitales « p ».

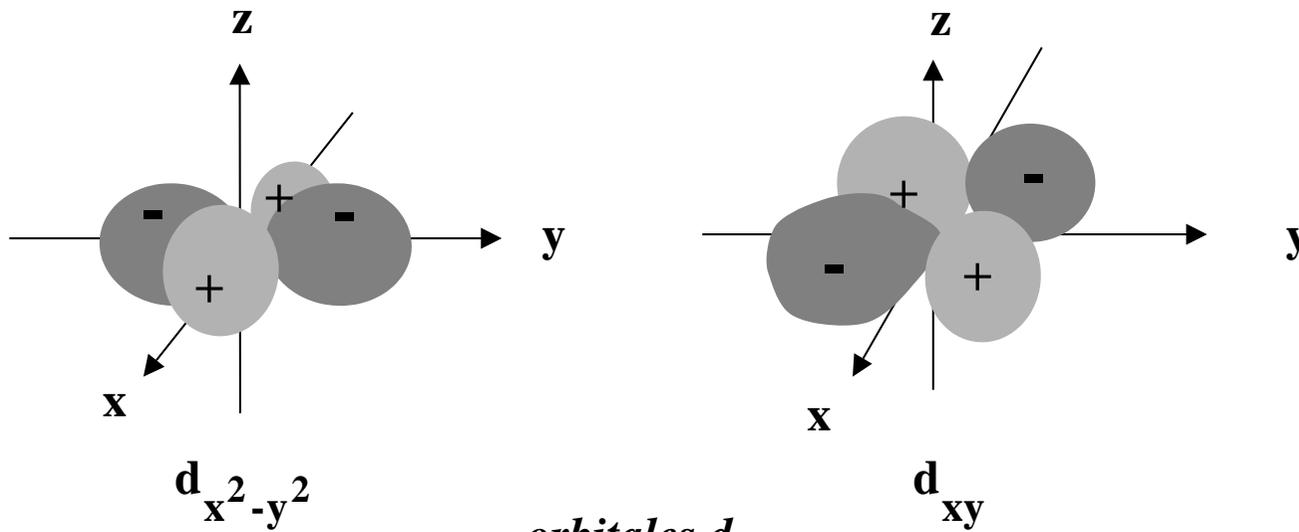
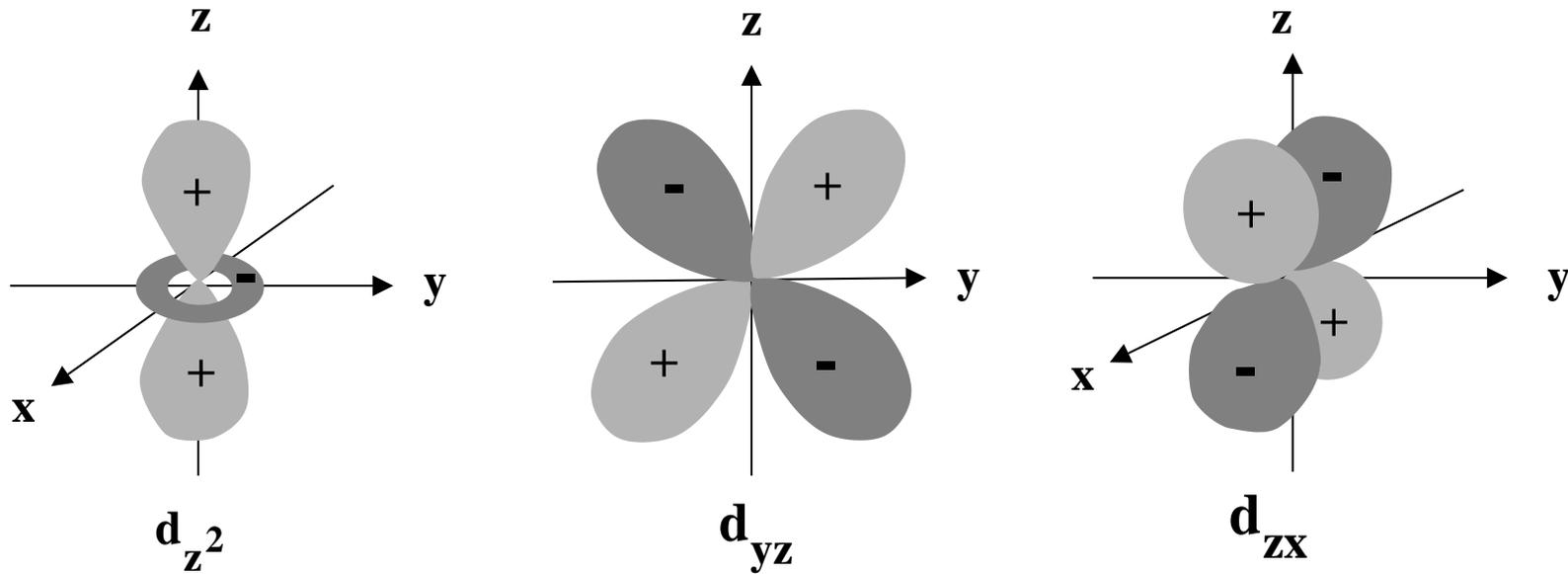
Les orbitales p ( $l = 1$ ) peuvent être représentées par deux lobes à peu près sphériques, accolés, ayant pour axes de symétrie les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  du trièdre de référence. On les appelle donc " $n p_x$ ", " $n p_y$ " et " $n p_z$ " selon la valeur de  $m_l$  ( $n \geq 2$ ).



Remarque : le signe + ou - indiqué dans chaque lobe est le signe de  $\psi$ .

#### 4.4. Description des orbitales « d ».

$l = 2 \Rightarrow m_l = -2, -1, 0, 1, 2$  ( $n \geq 3$ ).



*orbitales d*

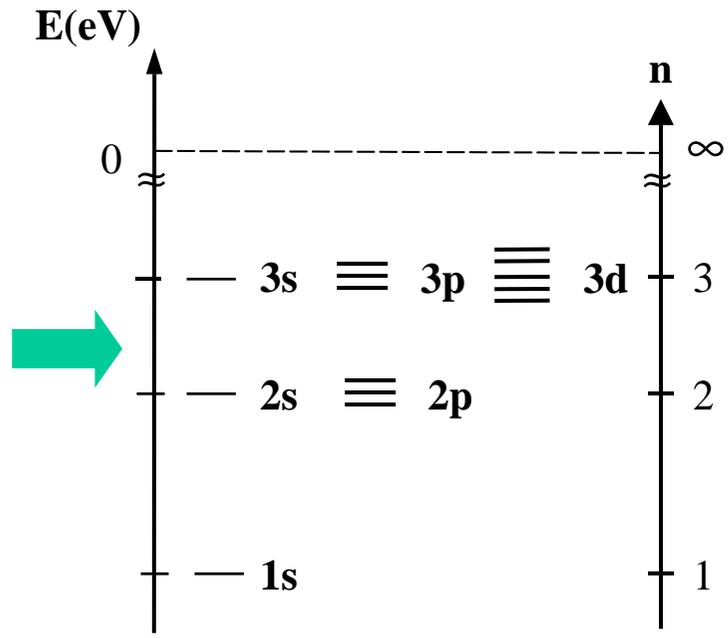
# 5. Structure électronique des atomes.

## 5.1. Diagrammes d'énergie.

- **Hydrogène et hydrogénoïdes**  
 (hydrogénoïde : UN seul électron;  $Z \neq 1$ )  
 Exemple :  ${}_2\text{He}^+$

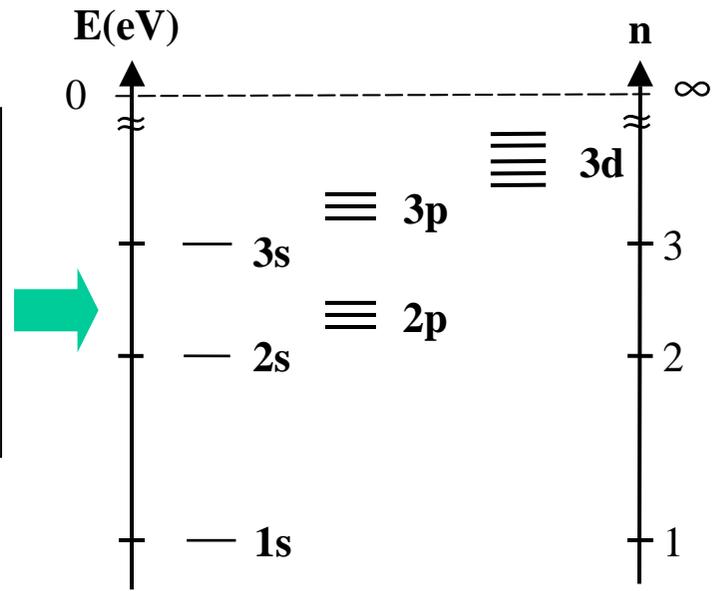
$\Rightarrow$  E ne dépend que de n :  $E_{(eV)} = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$

Il y a dégénérescence d'énergie pour les sous-couches *s, p, d, f* d'une même couche électronique.



- **Atomes polyélectroniques**

E dépend de n et de l : il y a levée de dégénérescence des sous-couches *s, p, d, f* d'une même couche électronique.

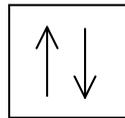


## 5.2. Répartition des électrons ou configuration électronique.

### 1) Principe d'exclusion de Pauli.

**Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.**

- Deux électrons dans une même orbitale atomique doivent différer par leur nombre quantique de spin, qui ne peut prendre que deux valeurs,  $m_s = +1/2$  ( $\uparrow$ ) ou  $-1/2$  ( $\downarrow$ ).
- Une orbitale atomique ne peut "contenir" **au maximum que 2 électrons qui** dans ce cas auront des spins opposés : ils sont **antiparallèles ou appariés**  $\uparrow\downarrow$ .



- Si l'orbitale ne contient qu'un électron, celui-ci est dit **non-apparié ou célibataire**.
- Une orbitale vide constitue une **lacune électronique**.

## 2) Principe de stabilité.

- A l'état fondamental, un atome se trouve dans son **état énergétique le plus stable correspondant à l'énergie la plus basse.**
- Les électrons commencent par saturer les niveaux de plus basse énergie, dans l'ordre : "1s", "2s", "2p", "3s", "3p"... c'est la règle dite du **"(n + l) minimal"**

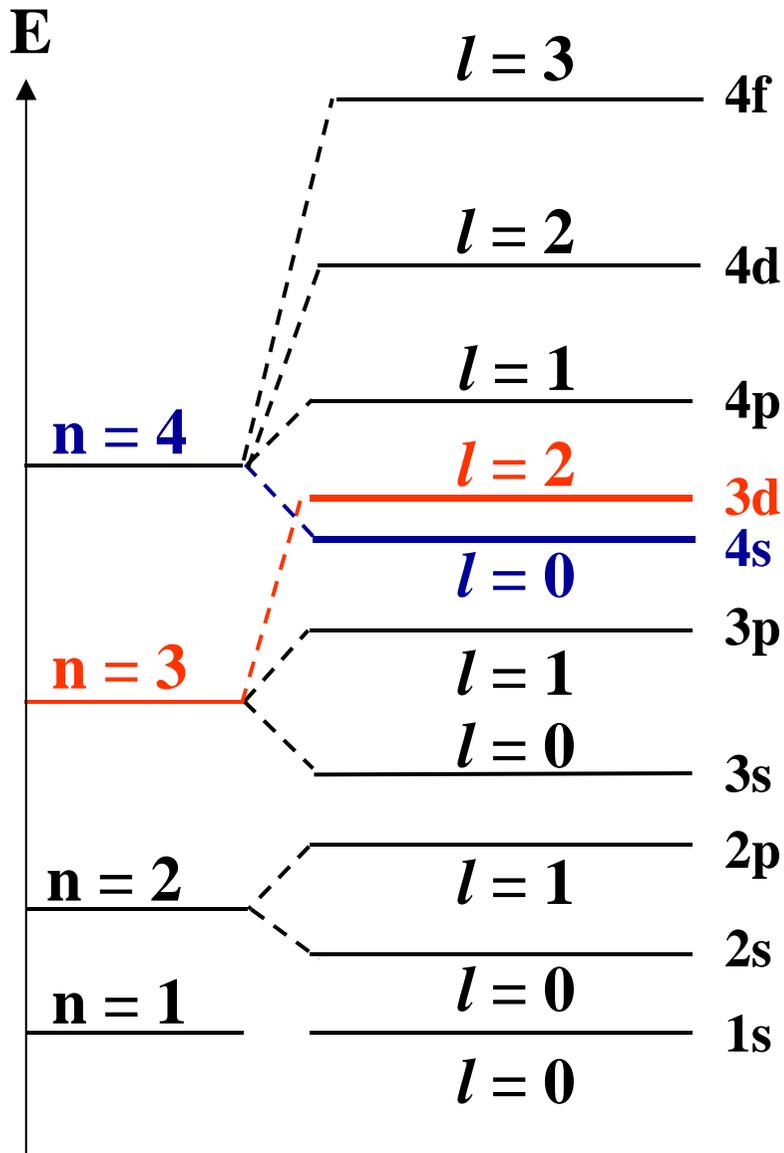
$$(n + l) \searrow \Rightarrow E \searrow$$

pour des niveaux ayant le même  $(n + l)$  :  $n \searrow \Rightarrow E \searrow$

**$\Rightarrow$  la première sous-couche à remplir est celle qui a la somme  $(n + l)$  la plus petite.**

- La règle de **Klechkowski** :

n \ l	1	2	3	4	5	6	7
0	1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s
1		2p	3p	4p	5p	6p	7p
2			3d	4d	5d	6d	7d
3				4f	5f	6f	7f



!! : cas des sous-couches 4s et 3d :

$$4s : n = 4 ; l = 0 \Rightarrow n + l = 4$$

$$3d : n = 3 ; l = 2 \Rightarrow n + l = 5$$

$$(n + l)_{4s} < (n + l)_{3d} \Rightarrow E_{4s} < E_{3d}$$

Les électrons occupent d'abord le niveau "4s" avant le niveau "3d", de même entre les niveaux "5s" et "4d".

- *Exemples :*

**Structure électronique ou configuration électronique à l'état fondamental :**

${}_8\text{O}$  (8 électrons à placer) :  $1s^2 / 2s^2, 2p^4 \Rightarrow$  électrons de cœur / électrons de valence

${}_{27}\text{Co}$  :  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / \underline{4s^2, 3d^7}$

Il est préférable d'écrire :  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / \underline{3d^7, 4s^2}$

Exceptions à la règle de Klechkowski.

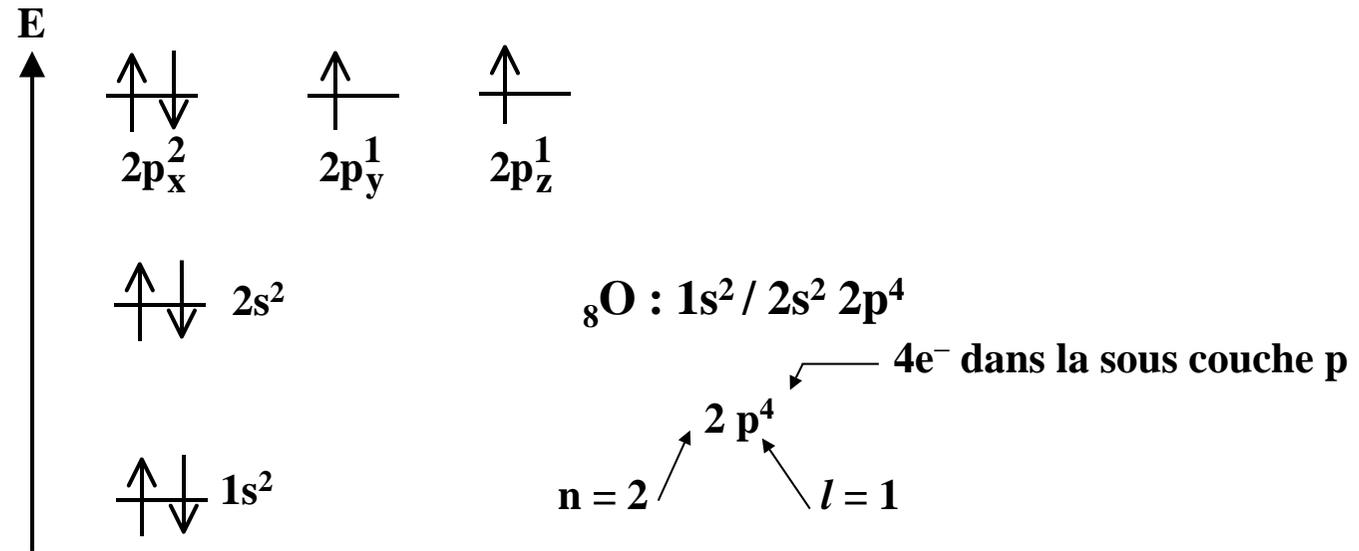
Exemples :

- le chrome :  ${}_{24}\text{Cr}$  :  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^5, 4s^1$  et non pas :  $3d^4, 4s^2$

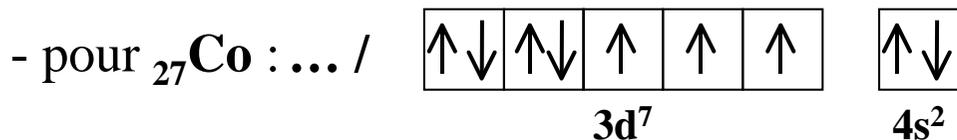
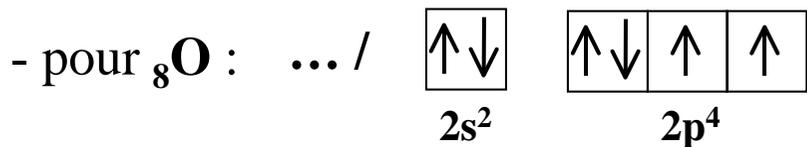
- le cuivre :  ${}_{29}\text{Cu}$  :  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^{10}, 4s^1$  et non pas :  $3d^9, 4s^2$

### 3) Règle de Hund (règle du spin maximal).

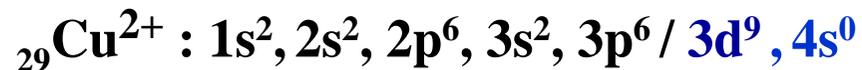
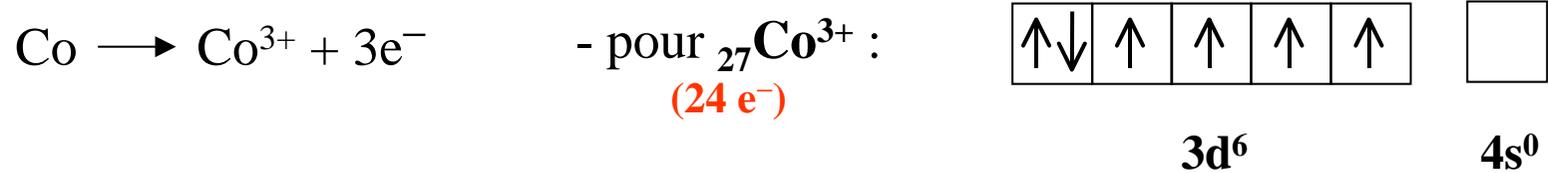
Lorsque des orbitales atomiques ont même énergie (dégénérées), les électrons se répartissent avec un nombre maximum de spins parallèles.



- Utilisation des **cases quantiques** symbolisant chacune une orbitale atomique.



- Pour écrire la structure électronique d'une **espèce ionisée positivement** :
- **Cas général** : on enlève d'abord les électrons les plus externes (ceux qui correspondent à  $n$  le plus grand).
- Dans le cas des métaux de transition, on enlève donc d'abord les électrons « s »



## 6. La classification périodique des éléments.

### 6.1. La classification de Mendeleïev (1869).

- Basée initialement par Mendeleïev sur le classement des éléments par masse atomique croissante, la classification moderne est basée sur le classement des éléments par numéro atomique  $Z$  croissant, donc s'appuie sur la structure électronique des atomes.
- Elle est constituée de **7 lignes appelées "périodes"** et de **18 colonnes appelées "familles"**.
- Le numéro atomique **croît de gauche à droite dans une période et de haut en bas dans une colonne.**
- Les éléments d'une **même période** ont la **même valeur du nombre quantique principal maximal  $n$ .**
- Les éléments appartenant à une même colonne **ont généralement la même structure électronique externe**, donc souvent des propriétés chimiques ou physiques voisines (attention : ne pas généraliser !).

La classification périodique est divisée en **4 blocs** en fonction de **la structure électronique externe des éléments** :

**Bloc s** :  $ns^1$  ou  $ns^2$ ; colonnes 1 et 2.

**Bloc p** :  $ns^2, np^x$  (avec :  $1 \leq x \leq 6$ ) ; colonnes 13 à 18.

Remarque :  ${}_2\text{He}$  (configuration :  $1s^2$ ) est classé dans la colonne 18, en raison de la similitude de ses propriétés avec celles des éléments de cette colonne (gaz inertes).

**Bloc d** :  $(n-1)d^x, ns^y$  (avec :  $1 \leq x \leq 10$  et  $0 \leq y \leq 2$ ) ; colonnes 3 à 12 : "**métaux de transition**".

**Bloc f** :  $(n-2)f^x, (n-1)d^y, ns^2$  (avec  $n = 6$  ou  $7$ ,  $0 \leq x \leq 14$  ;  $y = 0$  ou  $1$  ou exceptionnellement  $2$  pour  ${}_{90}\text{Th}$ ).

Les éléments pour lesquels  $n = 6$  sont appelés "**Lanthanides**"; ceux pour lesquels  $n = 7$  sont appelés "**Actinides**" (ces derniers sont tous radioactifs).

Bloc <i>s</i>		Bloc <i>d</i>												Bloc <i>p</i>					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	H																2		
3	Li											5	6	7	8	9	10		
4	Be											B	C	N	O	F	Ne		
11	Na	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
12	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
19	K	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
20	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
37	Rb	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
38	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
55	Cs	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
56	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
87	Fr	89	104	105	106														
88	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh														
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Td	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw			

## 6.2. Propriétés physiques des éléments.

Trois catégories :

### Les métaux

- Ils sont situés à gauche et au centre de la classification périodique : blocs  $s$ ,  $d$ ,  $f$  et une moitié du bloc  $p$  (en violet ou grisé clair, sur la figure du tableau périodique : ex. Al, Sn, Pb ...).
- Ils sont tous solides à température ambiante ( $25^{\circ}\text{C}$ ), excepté le mercure ( $_{80}\text{Hg}$ ) qui est liquide.
- Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

### Les non-métaux

- Ils sont situés à droite dans la classification périodique : seconde moitié du bloc  $p$  (en bleu-vert ou grisé foncé, sur la figure du tableau périodique : ex. F, O, P ...).
- Ils sont solides ou gazeux à  $25^{\circ}\text{C}$ , exceptionnellement liquide (le dibrome,  $\text{Br}_2$ ).
- Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et ce sont des isolants électriques. (sauf le carbone qui est isolant (diamant) ou conducteur (graphite)).

### Les semi-métaux

A la frontière des deux catégories précédentes, ils se comportent comme des semi-conducteurs (composés dont la conductivité augmente avec la température, par exemple le Silicium ( $_{14}\text{Si}$ ) et le Germanium ( $_{32}\text{Ge}$ ) utilisés en électronique).

*Remarque* : L'hydrogène est un cas à part : c'est un gaz moléculaire ( $\text{H}_2$ ) à  $25^{\circ}\text{C}$ . Il peut donner un ion positif ( $\text{H}^+$ ), mais aussi l'ion hydrure ( $\text{H}^-$ ).

## 6.3. Les familles (colonnes)

### Colonne 1 : les alcalins

La structure électronique externe est :  $ns^1$

⇒ ils donnent des **cations monovalents** :  $Na^+$ ,  $K^+$  ...

⇒ ils donnent des **oxydes basiques** :  $Na_2O + H_2O \rightarrow 2 NaOH$

### Colonne 2 : les alcalino-terreux

La structure électronique externe est :  $ns^2$

⇒ ils donnent des **cations bivalents** :  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ...

⇒ ils donnent des **oxydes basiques** :  $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

### Colonnes 3 à 12 : les métaux de transition

Leur structure électronique externe est :  $(n-1)d^x$ ,  $ns^2$  ( $ns^1$  ou  $ns^0$ ) avec  $1 \leq x \leq 10$ .

⇒ ils donnent des **cations à valences multiples** :  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$  ...

### Colonne 13 : la famille du bore

La structure électronique externe de ces éléments est :  $ns^2, np^1$

### Colonne 14 : la famille du carbone

La structure électronique externe est :  $ns^2, np^2$

Ils forment principalement des **liaisons de covalence**.

### Colonne 15 : la famille de l'azote

La structure électronique externe est :  $ns^2, np^3$

⇒ ils donnent principalement des **liaisons de covalence**

⇒ ils donnent des **oxydes acides** ( $N_2O_3, N_2O_5, P_2O_5 \dots$ ) :  $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2 HNO_3$

### Colonne 16 : la famille de l'oxygène ou chalcogènes

Leur structure électronique externe est :  $ns^2, np^4$

⇒ ils donnent des **anions bivalents** :  $O^{2-}, S^{2-} \dots$

⇒ ils donnent des **oxydes acides** ( $SO_2, SO_3 \dots$ ) :  $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

### Colonne 17 : les halogènes

Leur structure électronique externe est :  $ns^2, np^5$

⇒ ils donnent des **anions monovalents** :  $F^-, Cl^-, Br^- \dots$

### Colonne 18 : les gaz rares

La structure électronique externe est :  $ns^2, np^6$ , sauf pour He ( $1s^2$ )

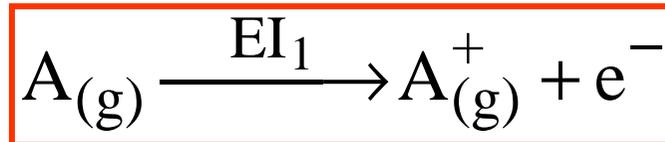
**La configuration de gaz rare correspond à la saturation de la couche électronique externe :**

⇒ ils présentent une **grande inertie chimique**, mais leur réactivité augmente avec Z, ainsi le Xénon ( ${}_{54}\text{Xe}$ ) donne des composés stables lorsqu'il se combine avec des atomes très électronégatifs comme F et O ( $\text{XeF}_2, \text{XeF}_4, \text{XeOF}_4, \text{XeO}_3$ ).

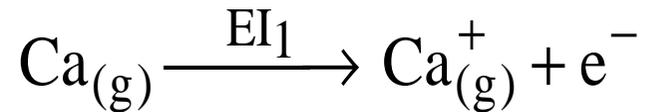
## 6.4. Caractéristiques atomiques et périodicité.

### 6.4.1. Energie d'ionisation.

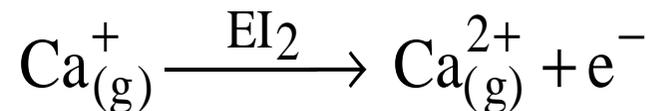
- L'énergie de première ionisation,  $EI_1$ , est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome isolé,  $A_{(g)}$  (état gazeux), pour lui arracher un électron selon la réaction :



$$EI_1 > 0$$



- L'énergie de  $n^{\text{ème}}$  ionisation  $EI_n$  correspond à la réaction :



$$EI_2 > EI_1$$

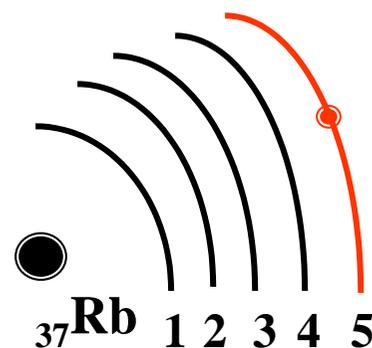
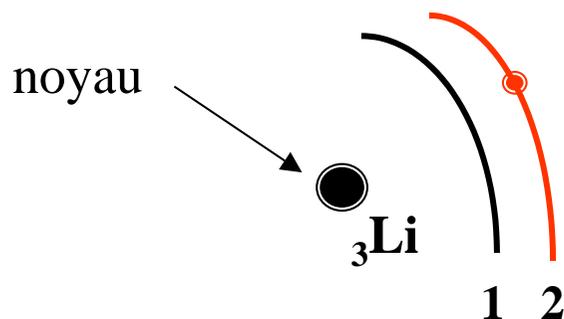
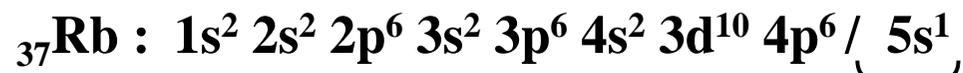
## Variation de l'énergie d'ionisation EI dans le tableau périodique.

a) Dans une colonne, lorsque Z augmente, (en allant de haut en bas) :

- le nombre de couches augmente,
- la distance noyau - électron périphérique **augmente (le rayon atomique augmente)**  
⇒ « effet distance »,
- la force d'attraction noyau - e<sup>-</sup> périphérique **diminue** (e<sup>-</sup> de plus en plus libre),

➡ l'énergie d'ionisation diminue.

*Exemple :*



Effet distance :  $EI_1(\text{Rb}) < EI_1(\text{Li})$

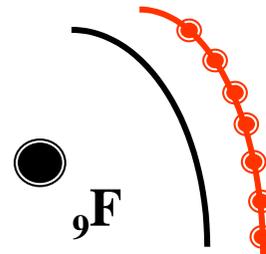
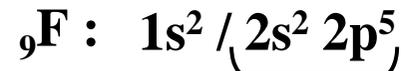
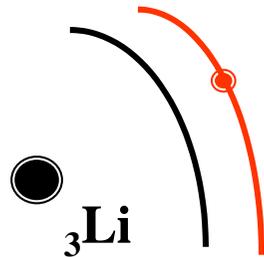
$EI_1(\text{Rb}) = 402 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ;  $EI_1(\text{Li}) = 520 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b) Dans une période, lorsque  $Z$  augmente (en allant de gauche à droite) :

- le nombre de couches est le même; mais  $Z$  augmente (le nombre de charges + dans le noyau augmente)  $\Rightarrow$  « effet de charge »,
- la force d'attraction noyau -  $e^-$  périphérique augmente,
- la distance noyau - électron périphérique diminue (le rayon atomique diminue)

➡ l'énergie d'ionisation augmente.

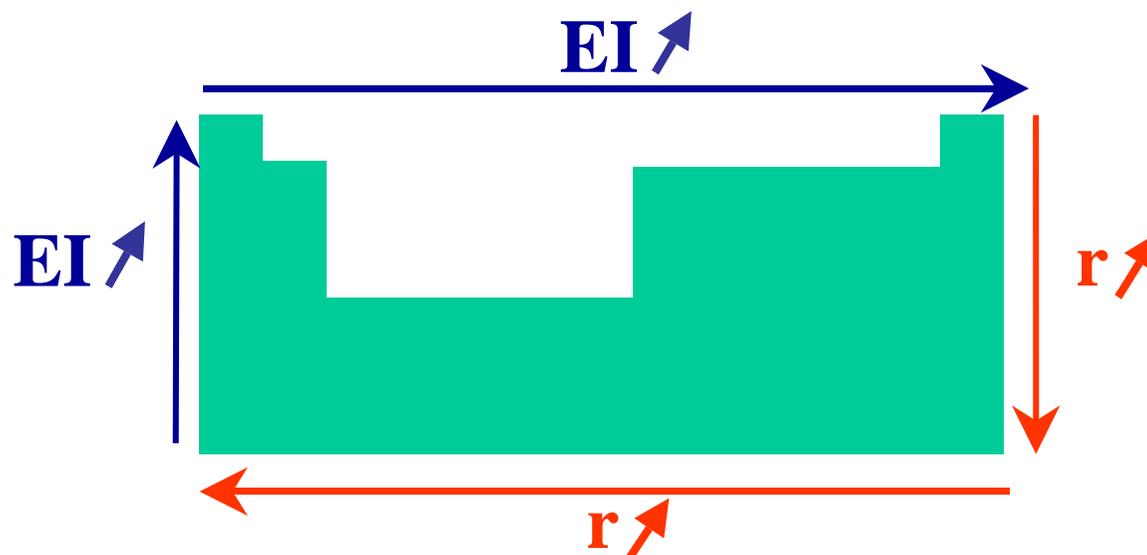
*Exemple :*



Effet de charge :  $EI_1(\text{F}) > EI_1(\text{Li})$

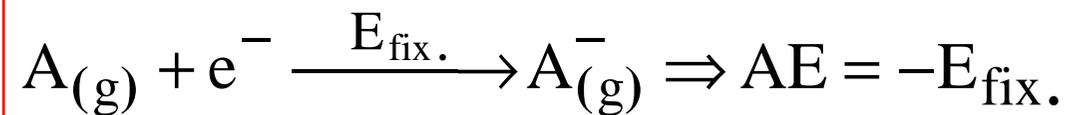
$EI_1(\text{F}) = 1681 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ;  $EI_1(\text{Li}) = 520 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Résumé :



#### 6.4.2. Affinité électronique, AE. Energie de fixation électronique $E_{\text{fix}}$ .

L'affinité électronique : AE, est l'opposé « en signe » de l'énergie de fixation  $E_{\text{fix}}$ , d'un électron sur un atome isolé  $A_{(g)}$  :  $AE = -E_{\text{fix}}$ .

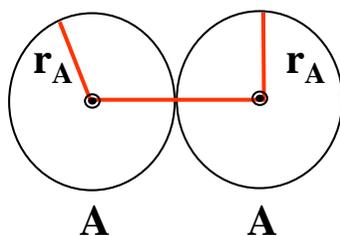


Contrairement à l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique peut être positive ou négative.

Si  $AE > 0$  :  $A_{(g)}^{-}$  a alors une énergie plus faible que  $A_{(g)}$  : l'ion  $A_{(g)}^{-}$  est plus stable que  $A_{(g)}$

### 6.4.3. Rayon atomique (rayon de covalence) $r_c$ .

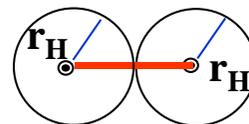
Définition basée sur l'expérience. Le rayon atomique d'un atome est égal à la moitié de la distance qui sépare les 2 noyaux d'une molécule diatomique homonucléaire liés par **une liaison de covalence simple**.



A                      A

$$d_{A-A} = 2 r_A$$

Ex :  $H_2(g)$



H                      H

$$\Rightarrow r_H = 37 \text{ pm}$$

$$d_{H-H} = 2 r_H = 74 \text{ pm}$$

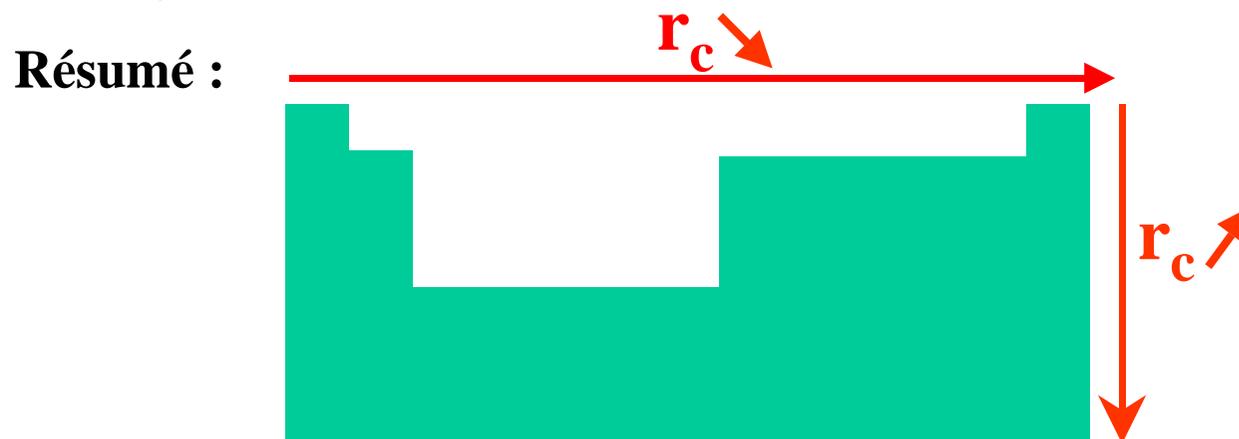
Remarque : Pour déterminer le rayon atomique de O on prendra la moitié de la distance O-O dans  $H_2O_2(g)$  ( $d_{O-O} = 148 \text{ pm}$ ) et non pas dans  $O_2(g)$  ( $d_{O=O} = 121 \text{ pm}$ )

Z	Li	Be	B	C	N	O	F
$r_c$ (pm)	3	4	5	6	7	8	9
	123	89	80	77	75	74	71
Z	F	Cl	Br	I	At		
$r_c$ (pm)	9	17	35	53	85		
	71	100	114	134	---		

On observe que :

a)  $r_c$  diminue dans une période (effet de charge; voir 6.4.1.b))

b)  $r_c$  augmente dans une colonne (effet distance; voir 6.4.1.a))



#### 6.4.4. Electronegativité « EN ».

C'est une grandeur qui **mesure l'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons au sein d'une liaison de covalence**  $\Rightarrow$  apparition de charges partielles.



## Echelles d'électronégativité.

### - Echelle de Mulliken.

L'électronégativité d'un élément dans l'échelle de Mulliken est égale à la moyenne arithmétique de l'énergie de première ionisation,  $E_{I_1}$ , et de l'affinité électronique,  $AE$ .

$$EN = \frac{(EI_1 + AE)}{2} \quad (\text{en eV})$$

### - Echelle de Pauling.

Elle est basée sur les **énergies de dissociation des liaisons** de molécules diatomiques simples :  $E_{A-A}$ ,  $E_{B-B}$  et  $E_{A-B}$  : énergies en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour rompre les liaisons A-A, B-B et A-B.  
La différence d'électronégativité entre les éléments B et A est donnée par :

$$|EN_{(B)} - EN_{(A)}| = \Delta^{1/2}$$

$\Delta$  = énergie de résonance  
 $\Delta$  est exprimé en eV

$$\Delta = E_d (\text{liaison réelle}) - E_d (\text{liaison covalente à 100 \%})$$

$$E_d (\text{liaison covalente à 100 \%}) = \sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}$$

Comme : 1eV équivaut à  $96,48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $(96,48)^{-1/2} = 0,102$

$$|EN_{(B)} - EN_{(A)}| = 0,102 \cdot \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}} \quad (\text{en eV}^{1/2})$$

L'échelle de Pauling est une échelle relative : « **EN** » de **F = 4,0 (en eV<sup>1/2</sup>)** »

Application : cas de HF (fluorure d'hydrogène)

$$\begin{array}{l}
 E_{\text{H-H}} = 432 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \left| \text{EN}_{(\text{B})} - \text{EN}_{(\text{A})} \right| = 0,102 \cdot \sqrt{E_{\text{A-B}} - \sqrt{E_{\text{A-A}} \cdot E_{\text{B-B}}}} \\
 E_{\text{F-F}} = 153 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \left| \text{EN}_{(\text{F})} - \text{EN}_{(\text{H})} \right| = 0,102 \cdot (306)^{1/2} = 1,8 \\
 E_{\text{H-F}} = 563 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{EN}_{(\text{H})} = 4 - 1,8 = 2,2 \text{ (eV}^{1/2}\text{)}
 \end{array}$$

$$E_{\text{d(H-F)}} \text{ (cov. à 100 \%)} = (432 \times 153)^{1/2} = 257 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(= moyenne géométrique des énergies de dissociation de H<sub>2(g)</sub> et de F<sub>2(g)</sub>)

$$\Delta = 563 - 257 = 306 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta = 306 / 96,48 = 3,17 \text{ eV}$$

$$(\Delta)^{1/2} = (3,17)^{1/2} = 1,8 \text{ eV}^{1/2}$$

${}^1\text{H}$ 2,2							
${}^3\text{Li}$ 1,0	${}^4\text{Be}$ 1,5	${}^5\text{B}$ 2,0	${}^6\text{C}$ 2,5	${}^7\text{N}$ 3,0	${}^8\text{O}$ 3,5	${}^9\text{F}$ 4,0	
${}^{11}\text{Na}$ 0,9				${}^{15}\text{P}$ 2,2	${}^{16}\text{S}$ 2,2	${}^{17}\text{Cl}$ 3,1	
${}^{19}\text{K}$ 0,8						${}^{35}\text{Br}$ 2,9	
${}^{37}\text{Rb}$ 0,8						${}^{53}\text{I}$ 2,6	
${}^{55}\text{Cs}$ 0,8						${}^{85}\text{At}$ 2,2	
${}^{87}\text{Fr}$ 0,7							

*Quelques valeurs des électronégativités dans l'échelle de Pauling  
(valeurs indiquées en  $eV^{1/2}$ )*

**EN augmente :**  
**de gauche à droite dans une période**  
**et**  
**de bas en haut dans une colonne.**