



BLAISE PASCAL
PTSI 2018-2019

Structure électronique des atomes

Au programme

Ce que vous devez savoir et savoir faire

- ▷ Définir les nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ et m_s et connaître les valeurs qu'ils peuvent prendre.
- ▷ Déterminer la longueur d'onde d'une radiation émise ou absorbée à partir de la valeur de la transition énergétique mise en jeu, et inversement.
- ▷ Établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental. La connaissance des exceptions à la règle de Klechkowski n'est pas exigible, mais une justification d'une exception donnée peut éventuellement être demandée.
- ▷ Établir un diagramme qualitatif des niveaux d'énergie électroniques d'un atome donné.
- ▷ Déterminer le nombre d'électrons non appariés d'un atome.
- ▷ Identifier les électrons de cœur et de valence d'un atome.
- ▷ Prévoir la formule des ions monoatomiques d'un élément.
- ▷ Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique et au nombre d'électrons de valence de l'atome correspondant.
- ▷ Situer dans le tableau les familles des métaux alcalins, des halogènes et des gaz nobles.
- ▷ Citer les éléments des trois premières périodes de la classification et de la famille des halogènes (nom, symbole et numéro atomique).
- ▷ Définir qualitativement la notion d'électronégativité et connaître l'existence d'échelles quantitatives.
- ▷ Relier le caractère oxydant ou réducteur d'un corps simple à l'électronégativité de l'élément.
- ▷ Comparer l'électronégativité de deux éléments selon leur position dans le tableau périodique.
- ▷ En s'appuyant sur des données fournies, proposer un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant dans une colonne.

Remarque : Le cours sur l'électronégativité, en particulier son lien au caractère métallique et à la nature de la liaison chimique, sera complété dans les chapitres suivants. Ce chapitre ne traite pas la totalité du programme à ce sujet.

Questions de cours pour les colles

- ▷ Nommer les nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ et m_s et indiquer les valeurs qu'ils peuvent prendre. En déduire le nombre d'électrons pouvant appartenir à une même couche, sous-couche ou orbitale atomique.
- ▷ Nommer et citer les trois règles permettant de déterminer la configuration électronique fondamentale d'un élément.
- ▷ Expliquer la structure de la classification périodique.
- ▷ Citer les éléments des trois premières périodes de la classification et de la famille des halogènes (nom et symbole à connaître, numéro atomique à retrouver).

Au concours

- ▷ Écrit : tous les ans à l'épreuve de chimie, essentiellement des configurations électroniques à donner.
- ▷ Oral : régulièrement en début de sujet.

Plan du cours

.1	Ce que vous devez savoir et savoir faire	1
.2	Questions de cours pour les colles	1
I	Niveaux d'énergie d'un électron dans un atome	3
I.1	Nombres quantiques et orbitales atomiques.	3
I.2	Niveaux d'énergie	4
I.3	Transition entre niveaux d'énergie et spectre atomique	5
II	Configuration électronique d'un atome dans son état fondamental	6
II.1	États quantiques d'un atome	6
II.2	Remplissage des orbitales atomiques.	6
II.3	Stabilité et configuration électronique.	8
III	Classification périodique des éléments	9
III.1	Principe de construction	9
III.2	Analyse par période	10
III.3	Analyse par famille	11
III.4	Détermination de la configuration d'un élément à partir de sa place dans le tableau périodique	12
IV	Électronégativité	13
IV.1	Définition	13
IV.2	Évolution au sein du tableau périodique	14

Objectif du chapitre : décrire la structure du cortège électronique d'un atome, c'est-à-dire l'organisation des électrons au sein de ce cortège.

Ordres de grandeur :

- ▷ Taille d'un atome : $a \sim 10^{-10}$ m ;
- ▷ Longueur d'onde de de Bröglie : on a montré chapitre AM1 qu'un électron confiné dans un atome avait une vitesse $v \sim 10^6$ m · s⁻¹, donc

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6 \cdot 10^{-34}}{1 \cdot 10^{-30} \times 10^6} \sim 6 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

↪ description quantique indispensable.

L'électron est de plus confiné autour du noyau, à cause de l'interaction électromagnétique. On s'attend donc à retrouver la phénoménologie décrite au chapitre AM1 :

- ▷ seules certaines fonctions d'ondes sont possibles, i.e. seuls certains états quantiques sont accessibles ;
- ▷ les niveaux d'énergie de l'électron sont quantifiés.

I - Niveaux d'énergie d'un électron dans un atome

Pour commencer, considérons **un seul** électron au sein d'un atome, sans se préoccuper des autres.

I.1 - Nombres quantiques et orbitales atomiques

a) Orbitales atomiques

On appelle **orbitale atomique** une fonction d'onde possible pour un électron dans un atome.

Le confinement autour du noyau est beaucoup plus compliqué que le puits de potentiel carré étudié au chapitre précédent.

↪ il n'y a pas qu'un seul nombre quantique, et leurs valeurs sont contraintes.

Une orbitale atomique est décrite par trois nombres quantiques :

- ▷ un entier n strictement positif appelé **nombre quantique principal** ;
- ▷ un entier ℓ positif ou nul tel que $0 \leq \ell \leq n - 1$ appelé **nombre quantique secondaire** ;
- ▷ un entier relatif m_ℓ tel que $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$ appelé **nombre quantique magnétique**.

Une orbitale atomique est décrite par ces trois entiers à la fois.

Complément culturel : sens physique des nombres quantiques

- ▷ n est attaché principalement à l'énergie de l'électron ;
- ▷ ℓ décrit la norme de son moment cinétique, cf. cours de méca ;
- ▷ m_ℓ décrit une composante de son moment cinétique.

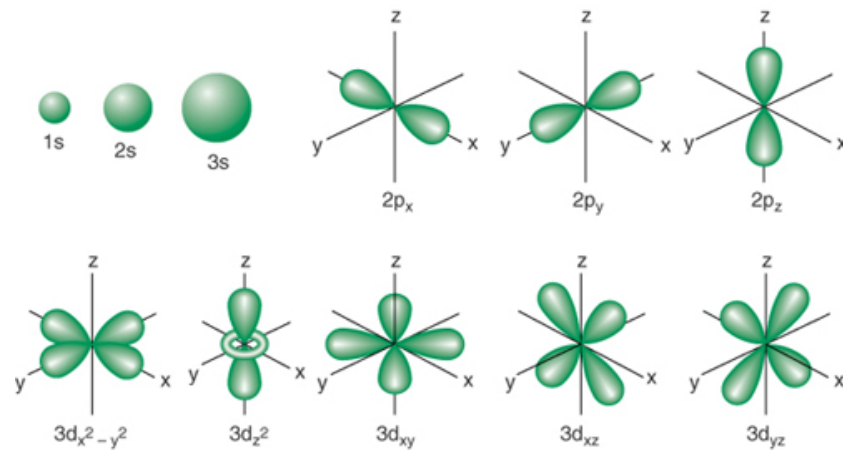
Notation spectroscopique : pour des raisons historiques, les valeurs de ℓ sont traditionnellement indiquées par une lettre.

ℓ	0	1	2	3
lettre	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>

Complément culturel : allure des orbitales atomiques

Les orbitales atomiques sont des fonctions d'onde, qui traduisent donc une probabilité de présence de l'électron. Conventuellement, on les représente sous forme de surface sur lesquelles la densité de probabilité est constante et à l'intérieure desquelles l'électron a 90% de chances d'être détecté lors d'une (hypothétique) mesure. À de très rares exceptions près, la détermination de ces surfaces ne peut se faire que par des résolutions numériques.

Ces figures permettent de constater qu'on est très loin de l'image où l'électron tournerait autour du noyau comme une planète tourne autour du Soleil !

Figure extraite de <http://www.davidfunesbiomed.eu>

b) Couches et sous-couches

Toutes les orbitales de même n forment une **couche électronique**.

Toutes les orbitales de mêmes n et ℓ forment une **sous-couche électronique**.

Conséquence : nombre d'OA par couches.

- ▷ Couche $n = 1$: on a forcément $\ell = 0$ et $m_\ell = 0$ donc une seule OA ;
- ▷ Couche $n = 2$: on a $\ell = 0$ (donc $m_\ell = 0$) et $\ell = 1$ donc $m_\ell = -1, 0$ ou 1 , il y a donc quatre OA, une dans la sous-couche $2s$ et trois dans la sous-couche $2p$.
- ▷ Généralisation : dans une sous-couche (n, ℓ) il y a $2\ell + 1$ OA.

c) Nombre quantique de spin

Outre l'OA, l'électron possède également une propriété quantique intrinsèque appelé le **spin**, qui n'a pas d'équivalent classique.

Le spin d'un électron est décrit par le nombre quantique de spin m_s , qui ne peut prendre que deux valeurs, $m_s = \pm 1/2$.

Complément culturel : Toute particule élémentaire possède un spin : quarks, protons, photons, etc. Les valeurs permises pour m_s dépendent de la nature de la particule quantique (p.ex. le spin d'un photon vaut ± 1) mais pas du système dans lequel elle se trouve : un électron libre dans un conducteur électrique a les mêmes valeurs de m_s . Le spin d'un électron prend des valeurs demi-entières : on dit qu'il s'agit d'un fermion.

L'état quantique d'un électron dans un atome est entièrement décrit par la donnée de son orbitale atomique et de son spin, c'est-à-dire par la donnée des quatre nombres quantiques

$$\underbrace{(n, \ell, m_\ell)}_{\text{OA}}, \underbrace{m_s}_{\text{spin}}$$

I.2 - Niveaux d'énergie

L'énergie d'un électron ne dépend que de ses nombres quantiques n et ℓ , mais pas de ses nombres quantiques m_ℓ et m_s .

Autrement dit toutes les OA d'une même sous-couche définissent le même niveau d'énergie. Lorsque plusieurs OA donnent le même niveau d'énergie, le niveau est dit **dégénéré**.

↪ le niveau (n, ℓ) est dégénéré $2\ell + 1$ fois.

L'énergie d'un niveau est généralement une fonction croissante de la somme $n + \ell$. Lorsque deux niveaux ont même $n + \ell$, leur énergie est généralement une fonction croissante de n .

↪ c'est une règle empirique, qui marche bien pour les premiers niveaux mais moins bien au delà.

Moyen mnémotechnique : l'ordre des niveaux d'énergie des différentes orbitales s'obtient en descendant les diagonales du « triangle de Klechkovski » ou « diagramme en triangle », représenté figure 1.

Diagramme énergétique : représentation graphique des niveaux d'énergie le long d'un axe vertical, voir figure 2, une OA est représentée par un trait.

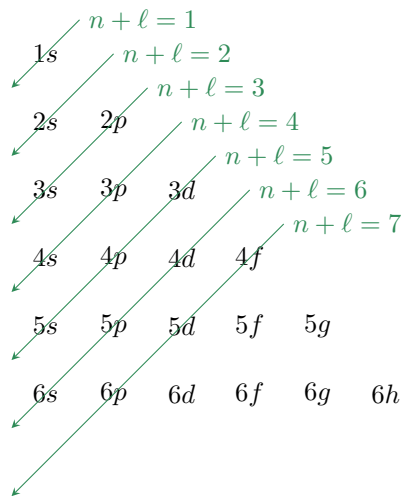


Figure 1 – Triangle de Klechkovski.

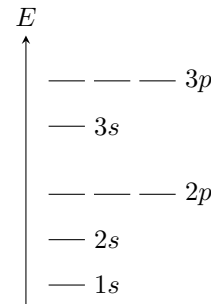


Figure 2 – Principe d'un diagramme énergétique.

1.3 - Transition entre niveaux d'énergie et spectre atomique

Remarque pragmatique : ce paragraphe est moins important.

Un électron ne peut passer d'un niveau à un autre que s'il reçoit ou perd précisément la quantité d'énergie correspondante : pour passer d'un niveau d'énergie E à un niveau E' , il lui faut

$$\Delta\varepsilon = E' - E.$$

Diverses origines pour l'énergie, en particulier l'émission ou l'absorption d'un photon en fct du signe de $\Delta\varepsilon$. On parle alors de **transition radiative**. Le photon a alors pour fréquence

$$\nu = \frac{|E' - E|}{h}$$

avec $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ la constante de Planck.

Ordre de grandeur : les écarts entre niveaux vont de 1 à 10 eV. On déduit

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta\varepsilon} \sim 200 \text{ nm} - 2000 \text{ nm}$$

↪ beaucoup de transitions radiatives sont dans le domaine visible ou proche IR.

L'ensemble des photons émis par tous les atomes d'une vapeur forment plusieurs **raies spectrales**, qui donnent le **spectre d'émission** de l'élément chimique.

L'étude du spectre d'émission d'une vapeur atomique permet d'en déduire les (écarts entre) niveaux d'énergie des atomes, et éventuellement de les identifier. Cette technique est appelée **spectroscopie**.

Intérêt : à partir de mesures macroscopiques, on en déduit des propriétés microscopiques.

— II - Configuration électronique d'un atome dans son état fondamental —

Remarque pragmatique : Ce paragraphe est de loin, de très loin même, le plus important de tout le chapitre. C'est sur ce paragraphe que tu seras interrogé(e) à coup sûr en mai 2020, alors lis-le bien !

II.1 - États quantiques d'un atome

Passons au cas d'un atome avec **tous** ses électrons. Dans le cadre du programme de PTSI, l'état quantique d'un atome est donné par l'ensemble des états quantiques de chacun de ses électrons, c'est-à-dire que les effets collectifs sont négligés.

On appelle **configuration électronique** d'un atome
la donnée du nombre d'électrons occupant chaque OA de l'atome.

L'énergie d'un atome est la somme des énergies de ses électrons. Elle est elle aussi quantifiée.

- ▷ l'état de plus basse énergie est appelé **état fondamental** de l'atome ;
- ▷ les états d'énergie supérieure sont appelés **états excités**.

Les états excités sont **instables** : l'atome émet spontanément des photons pour retrouver son état fondamental.

↪ l'état fondamental est donc particulièrement important.

Idée : la configuration électronique fondamentale s'obtient en plaçant les électrons dans les niveaux d'énergie par ordre croissant d'énergie ... mais c'est un peu plus subtil que ça !

II.2 - Remplissage des orbitales atomiques

a) Règles de remplissage ou de « Aufbau »

Formulées dans les années 1920-1930.

• Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique,
c'est-à-dire qu'ils ne peuvent pas avoir leur quatre nombres quantiques deux à deux égaux.

Remarque culturelle : C'est en fait un principe plus général, qui s'applique à tous les fermions.

Conséquence : une OA ne peut pas contenir plus de deux électrons, et dans ce cas leurs spins sont opposés.

- ▷ Deux électrons dans la même OA sont dits **appariés**. Sur un diagramme énergétique, ils sont notés $\uparrow\downarrow$.
- ▷ Un électron seul dans une OA est dit **célibataire**, noté indifféremment \uparrow ou \downarrow sur un diagramme énergétique.
- ▷ Une OA qui ne contient aucun électron est dite **vacante**.

Corollaire : le nombre d'électrons que peut contenir une sous-couche est limité.

- ▷ sous-couche s : $\ell = 0$ donc une OA avec $m_\ell = 0$ donc 2 électrons ;
- ▷ sous-couche p : $\ell = 1$ donc trois OA avec $m_\ell = 0, \pm 1$ donc 6 électrons ;
- ▷ sous-couche d : $\ell = 2$ donc cinq OA avec $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2$ donc 10 électrons ;
- ▷ sous-couche f : $\ell = 3$ donc sept OA avec $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ donc 14 électrons.

↪ il est donc impossible de placer tous les électrons dans le niveau $1s$, contrairement à ce que pourrait être une première intuition.

• Règle de Klechkovski

Les niveaux d'énergie sont remplis selon les valeurs croissantes de $n + \ell$,
et à $n + \ell$ égal par valeurs croissantes de n .

↪ l'ordre de remplissage suit le diagramme en triangle.

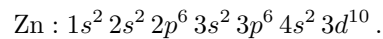
• Règle de Hund

Schématiquement, elle traduit l'effet des interactions quantiques entre électrons dans l'atome.

Lorsqu'un niveau d'énergie dégénéré ne peut être complètement rempli,
l'état fondamental est celui qui occupe le maximum d'orbitales atomiques,
les spins des électrons non-appariés étant parallèles.

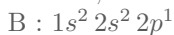
b) Exemples

Notation : le nombre d'électrons contenu dans une OA est noté en exposant. Par exemple, la configuration du zinc ($Z = 30$) s'écrit

**Exercice C1 : Configurations électroniques**

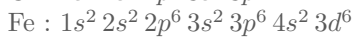
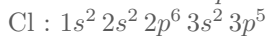
Donner la configuration électronique et le diagramme énergétique (schématique) d'un atome d'hydrogène ($Z = 1$), de bore ($Z = 5$), d'azote ($Z = 7$), d'oxygène ($Z = 8$). Donner la configuration électronique d'un atome de chlore ($Z = 17$) et de fer ($Z = 26$).

Commence par le diagramme avant la configuration dans le cas de H et B pour bien comprendre, et commence par les configurations pour les exemples suivants ... évidemment le nombre total d'électrons doit être égal au numéro atomique. Corrigé de l'exercice sur mon site.



$\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$: il y a un électron par OA $2p$, tous dessinés avec la flèche dans le même sens, mais peu importe si c'est \uparrow ou \downarrow

$\text{O} : \text{idem } 1s^2 2s^2 2p^4$: sur les OA $2p$ les électrons sont dessinés $\uparrow \uparrow \uparrow\downarrow$



Espace 1

c) Électrons de cœur et de valence

En fonction de la sous-couche dans laquelle ils se trouvent, les électrons sont plus ou moins fortement liés au noyau, et donc plus ou moins capables d'être impliqués dans une transformation chimique.

On appelle **électrons de valence** ceux qui appartiennent à une sous-couche incomplète et ceux qui appartiennent aux sous-couches de n le plus élevé.

Les autres électrons de l'atome sont appelés **électrons de cœur**.

Exemples :

▷ H : pas d'électron de cœur, électron de valence $1s$;

▷ O : électrons de cœur $1s$ et électron de valence $2s$ et $2p$;

▷ $\text{Fe} : \underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6}_{\text{cœur}} \underbrace{4s^2 3d^6}_{\text{valence}}.$

II.3 - Stabilité et configuration électronique

a) Critères de stabilité

Expérimentalement, on constate que les espèces chimiques les moins réactives, donc les plus stables, sont les gaz nobles. Leurs configurations s'écrivent :

- ▷ He ($Z = 2$) : $1s^2$;
- ▷ Ne ($Z = 10$) : $1s^2 2s^2 2p^6$;
- ▷ Ar ($Z = 20$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

On en déduit la règle empirique suivante :

Les atomes les plus stables sont ceux dont la couche de valence se termine par une sous-couche p complètement remplie.

Complément culturel :

L'étude de spectres permet de révéler des exceptions à la règle de Klechkovski :

- ▷ p.ex. Cu a une configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ au lieu finir en $4s^2 3d^9$
- ▷ p.ex. Cr a une configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ au lieu de finir en $4s^2 3d^4$.

On en déduit une seconde règle empirique : une configuration dans laquelle une sous-couche est à moitié remplie est très stable.

b) Conséquence : ions monoatomiques préférentiellement formés

Dans un ion monoatomique, un atome perd ou gagne des électrons dans le but d'atteindre une configuration électronique la plus stable possible. Il y a cependant des limites : l'interaction coulombienne fait qu'un ion trop chargé est déstabilisé.

L'ion monoatomique préférentiellement formé est généralement le moins chargé qui permette d'obtenir une couche de valence vide, complète, ou éventuellement à moitié remplie.

Seuls les électrons de la couche de valence sont impliqués dans la formation d'ions.

Lors de la formation de cations, ce sont les électrons de la sous-couche de n le plus grand qui sont arrachés le plus facilement car ce sont les plus éloignés du noyau. Ce ne sont pas forcément ceux de la sous-couche la plus énergétique.

Exercice C2 : Ions monoatomiques

Déterminer la formule de l'ion monoatomique privilégié formé à partir des atomes suivants : H ($Z = 1$), Mg ($Z = 12$), Cl ($Z = 17$), et Fe ($Z = 26$). Que penser de l'hélium He ($Z = 2$) ?

H⁺ plus stable que H⁻ en raison de la répulsion entre électrons ;

He : $1s^2 2s^2$ couche déjà complète donc ne forme pas d'ions ;

Mg : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ forme Mg²⁺ en perdant les électrons 3s, beaucoup plus stable que Mg⁶⁻ ;

Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ forme préférentiellement Cl⁻ ;

Fe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ forme Fe²⁺ où on vide la sous-couche 4s².

Espace 2

Remarque : Outre Fe²⁺, le fer forme également l'ion Fe³⁺ en perdant en plus un électron 3d, ce qui laisse la sous-couche à moitié remplie.

III - Classification périodique des éléments

La première classification a été proposée par Dmitri Mendeleïev en 1869. À l'époque, 63 éléments étaient connus et des analogies de propriétés physico-chimiques (réactivité, changement d'état, etc.) avaient été notées. Mendeleïev a proposé un classement dans un tableau tel que les éléments y soient ordonnés par masse croissante et surtout que les éléments ayant des propriétés semblables soient rangés les uns au dessus des autres.

Le génie de Mendeleïev a été de faire primer les propriétés physico-chimiques sur le classement par masse croissante. Il a ainsi inversé la place de certains éléments pour maintenir l'unité des propriétés parmi les colonnes, et pensé à laisser des places vides. Cela a permis de prédire les propriétés de certains éléments pas encore connus à l'époque ... et donc de les découvrir ! À ce jour, 118 éléments sont connus dont 94 sont naturels. Seuls 80 d'entre eux sont stables, les autres se désintègrent spontanément (et plus ou moins rapidement) par radioactivité.

III.1 - Principe de construction

Comme nous le comprendrons un peu mieux dans la suite du cours et dans le chapitre suivant, les propriétés de réactivité sont reliées à la configuration de valence des éléments. La construction moderne du tableau périodique repose donc sur les configurations électroniques.

Dans le tableau périodique, les éléments chimiques sont rangés par numéro atomique Z croissant de telle sorte que les atomes ayant la même configuration électronique de valence soient dans la même colonne.



Un schéma du tableau périodique indiquant ces principes de construction est donné figure 3. Une classification plus complète est donnée en dernière page de ce document, et un lien vers un tableau périodique interactif à consulter sans modération est donné sur le site de la classe (QR code ci-contre).

Exercice C3 : Éléments voisins dans le tableau périodique

L'azote a pour numéro atomique $Z_N = 7$. Écrire sa configuration électronique. Dans le tableau périodique, il se trouve à droite du carbone et au dessus du phosphore. En déduire leur numéro atomique et leur configuration.

- ▷ N a pour config $1s^2 2s^2 2p^3$.
- ▷ C à gauche de N donc $Z_C = Z_N - 1 = 6$ d'où config en $1s^2 2s^2 2p^2$ pour C.
- ▷ P en dessous de N : la config externe de N est $2p^3$ donc celle de P est $3p^3$. On en déduit la configuration complète en remplissant dans l'ordre : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ et on compte $Z_P = 15$.

Espace 3

Ce principe de construction n'a qu'une seule exception, l'hélium (configuration électronique $2s^2$) déplacé dans la colonne p^6 avec tous les éléments qui ont une couche externe complète.

Conséquence : lorsque l'on passe d'une ligne à l'autre, le nombre quantique principal n augmente d'une unité.

↪ pour tous les éléments d'une même ligne, la valeur maximale du nombre quantique principal est la même.

Remarque :

~~1s~~
~~2s 2p~~
~~3s 3p 3d~~
~~4s 4p 4d 4f~~
~~etc.~~

Cela ne signifie pas pour autant que la couche $n = 3$ est totalement remplie avant de passer à la ligne 4 : comme l'indique le diagramme en triangle, les OA 4s sont remplies avant les OA 3d.

On appelle **bloc** du tableau périodique l'ensemble des éléments pour lesquels la sous-couche non-complètement remplie a la même valeur de ℓ .

En pratique, les blocs correspondent aux décrochements dans la structure du tableau, voir figure 3.

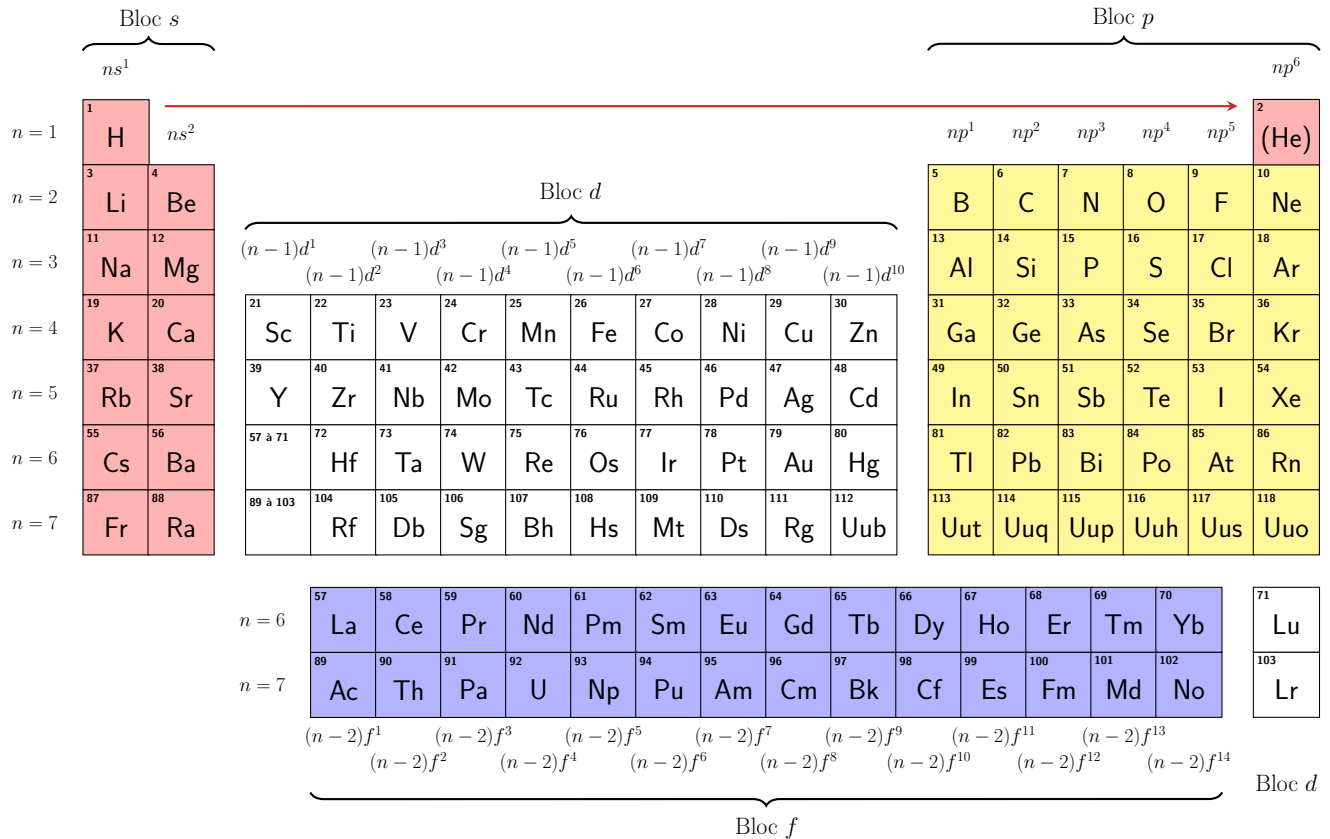


Figure 3 – Structure du tableau périodique. La configuration de la sous-couche la plus externe de l'atome est indiquée en tête de chaque colonne. La valeur maximale de n est donnée à gauche de chaque ligne. Les différentes couleurs de fond sont associées aux différents blocs du tableau.

III.2 - Analyse par période

On appelle **période** une ligne de la classification périodique. Tous les éléments d'une même période ont la même configuration de cœur, mais des configurations de valence différentes.

Nombre d'éléments par période : on raisonne comme toujours sur le triangle de Klechkowski.

- 1s Période 1 : remplissage progressif du niveau 1s, le faire encadrer d'une couleur \rightsquigarrow 2 éléments
- 2s 2p Périodes 2 et 3 : remplissage des niveaux ns et np , les faire encadrer d'une autre couleur \rightsquigarrow 2 + 6 = 8 éléments
- 3s 3p 3d Périodes 4 et 5 : remplissage des niveaux ns , $(n-1)d$ et np , les faire encadrer \rightsquigarrow 2 + 10 + 6 = 18 éléments
- 4s 4p 4d 4f etc.

Pour retenir l'ordre des éléments des périodes 2 et 3 du tableau périodique (demandé par le programme de PTSI), on peut utiliser les phrases mnémotechniques « **L**ili **B**erçait **B**oris **C**hez **N**otre **O**ncle **F**lorent **N**estor » et « **N**apoléon **M**angeait **A**llègrement **S**ix **P**oulets **S**ans **C**laquer d'**A**rgent ». Attention dans la deuxième phrase, le dernier élément de la ligne est bien l'argon, pas l'argent.

III.3 - Analyse par famille

a) Définition

On appelle **famille** une colonne de la classification périodique.
Tous les éléments d'une même famille ont la même configuration de valence,
mais des configurations de cœur différentes.

Conformément au mode de construction de Mendeleïev, les éléments d'une même famille ont des propriétés chimiques semblables : ces propriétés sont déterminées par la configuration de valence.

Remarque pragmatique : D'après le programme de PTSI, les trois familles qui suivent sont à connaître : vous devez savoir citer dans l'ordre les premiers éléments, leurs propriétés électroniques et leurs propriétés chimiques.

b) Famille des gaz nobles

Il s'agit de la colonne la plus à droite du tableau périodique : hélium, néon, argon, krypton, xénon, radon. Les gaz nobles se caractérisent par une sous-couche externe complètement remplie, ce qui leur confère une très grande stabilité. Ils sont donc quasiment inertes chimiquement : ils ne participent à aucune transformation.

c) Famille des halogènes

• Propriétés

Il s'agit de l'avant-dernière colonne du tableau périodique : fluor, chlore, brome, iode, astate. Leur configuration de valence est en np^5 , il ne leur manque donc qu'un électron pour en avoir le même nombre que le gaz noble qui les suit et saturer leur couche de valence. En particulier, ils ont des facilités à former des anions chargés une fois (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), et sont des oxydants forts.

• Mise en évidence expérimentale du caractère oxydant

Remarque pragmatique : Ce paragraphe est supposé être abordé expérimentalement ... bref ... L'oxydoréduction (et notamment la méthode pour obtenir les équations bilans) sera revue en fin d'année.

L'**oxydoréduction** est la famille des transformations chimiques par échange d'électrons. Deux espèces chimiques se transformant l'une en l'autre par échange d'électron forment un **couple oxydant-réducteur**. L'oxydant est à même d'accepter des électrons, le réducteur d'en céder. Ces propriétés peuvent dans les cas simples s'interpréter à partir des configurations électroniques. Un oxydant peut réagir avec le réducteur d'un autre couple, mais pas avec un autre oxydant.

Comme il n'est pas possible d'isoler des atomes d'halogènes, montrons le caractère oxydant d'un dihalogène, le dibrome Br_2 .

☠☠☠ **Attention !** Le dibrome est toxique et volatil et doit absolument être manipulé sous hotte.

Complément culturel le difluor est une des espèces chimiques les plus réactives qui soient, et le dichlore est un gaz toxique, utilisé comme gaz de combat lors de la Première Guerre Mondiale ... les dangers du dibrome sont donc raisonnables comparés à ceux de ses confrères.

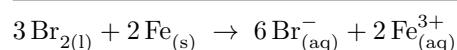
▷ **Protocole :** On place dans un bécher un peu d'eau de brome, c'est-à-dire de dibrome Br_2 liquide passé en solution aqueuse. On y ajoute quelques grains de limaille de fer solide.

▷ **Observation et analyse :** un changement de couleur indique que le dibrome s'est transformé.

▷ **Interprétation de l'expérience :**

Couples à considérer : Br_2/Br^- et Fe^{3+}/Fe . Raisonner sur Fe^{2+} ne change rien aux aspects qualitatifs.

Équation bilan de la réaction :



▷ **Conclusion :** le dibrome a réagi en tant qu'oxydant.

Les couples oxydant-réducteur du brome et du fer sont tels qu'un atome de brome gagne un électron, et un atome de fer en perde deux ou trois ... ce qui n'a rien d'un hasard, compte tenu des configurations électroniques discutées à l'exercice C2.

d) Famille des métaux alcalins

• Propriétés

Il s'agit de la colonne la plus à gauche du tableau périodique, dont l'hydrogène est souvent mis à part : lithium, sodium, potassium, rubidium, césium. Leur configuration de valence est en ns^1 , ils ont donc simplement un électron de plus par rapport au gaz noble qui les précède. Ils ont donc des facilités à former des cations chargés une fois (Li^+ , Na^+ , K^+), et sont des réducteurs forts.

• Mise en évidence expérimentale du caractère réducteur



Vidéo à partir de 2'25". La partie avec la pile permet de montrer que le sodium est un métal, donc conducteur d'électricité. Ce qui nous intéresse est la suite, qui met en évidence le caractère réducteur du sodium métallique Na.

⚠ ⚠ ⚠ **Attention !** Compte tenu de sa dangerosité (explosif), le sodium solide est conservé dans de l'éther de pétrole. Une couche d'oxydation se forme à sa surface, il est donc nécessaire de le frotter avec une spatule avant l'expérience.

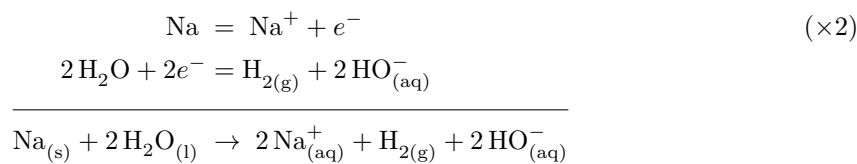
▷ *Protocole* : On découpe un petit morceau de sodium solide que l'on met dans un bécher. On prélève dans un tube à essais le gaz formé pour l'identifier, et on ajoute en fin de transformation quelques gouttes de phénolphtaléine, un indicateur coloré qui devient rose en milieu basique.

▷ *Observations et analyse* : Le sodium réagit très vivement avec l'eau du cristalliseur. Le son caractéristique émis par le gaz formé lorsqu'il est placé au dessus de la bougie indique qu'il s'agit de dihydrogène. Le milieu est devenu basique en fin de transformation.

▷ *Interprétation de l'expérience* :

Couples à considérer : $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ / \text{Na}_{(\text{s})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$.

Équation bilan de la réaction :



▷ *Conclusion* : le sodium métallique a réagi en tant que réducteur.

Remarque : La réaction du sodium dans l'eau est très violente, et peut conduire à des explosions spectaculaires. Inutile de dire que les vidéos ne manquent pas.

III.4 - Détermination de la configuration d'un élément à partir de sa place dans le tableau périodique

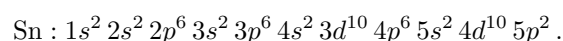
Compte tenu du principe de construction du tableau périodique, la place d'un élément dans le tableau est donnée par sa configuration électronique. Il est donc logique qu'on puisse en réciproque déterminer la configuration électronique d'un élément connaissant sa place dans le tableau.

Exemple : l'étain Sn se trouve dans la deuxième colonne du bloc p et dans la cinquième période du tableau périodique.

▷ la colonne indique que sa configuration se termine en « p^2 » ;

▷ la ligne indique que la valeur maximale de n que l'on rencontre dans sa configuration est égale à 5.

↪ pour écrire la configuration, on parcourt le diagramme en triangle et à partir du moment où l'on atteint $n = 5$ pour la première fois on s'arrête au p^2 suivant :



⚠ ⚠ ⚠ **Attention !** Le bloc d peut présenter quelques pièges si vous vous précipitez, cf. l'exemple suivant.

Exercice C4 : Configuration du titane à partir de sa position dans la classification

Le titane Ti se trouve dans la deuxième colonne du bloc d et dans la quatrième période du tableau périodique. Déterminer sa configuration électronique.

Colonne \Rightarrow config termine en nd^2 . Période $\Rightarrow n_{\max} = 4$.

On parcourt le triangle de Klechkovski : à partir du moment où on atteint $n = 4$, on s'arrête au d^2 suivant.

Conclusion : on finit en $3d^2$ (et pas $4d^2$!!) et on a $Z = 22$.

Espace 4

IV - Électronégativité

IV.1 - Définition

- **Définition qualitative**

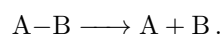
Qualitativement, l'électronégativité traduit l'aptitude d'un élément à attirer à lui les électrons.

Quantitativement, l'électronégativité est décrite par un nombre χ (« khi ») sans dimension. Plusieurs définitions sont possibles pour χ , généralement compris entre 1 et 5.

- **Complément culturel : un exemple de définition quantitative, l'échelle de Pauling**

Remarque pragmatique : D'après le programme, l'existence d'échelles quantitatives d'électronégativité doit être « connue des étudiants », l'échelle de Pauling doit être présentée, ce que je fais ici, mais sa définition n'est pas à retenir et je doute fort qu'elle soit introduite dans un énoncé de la banque PT.

L'échelle d'électronégativité de Pauling repose sur la notion d'énergie de liaison. L'énergie D_{A-B} est définie comme étant l'énergie à fournir à une molécule diatomique AB gazeuse pour la dissocier en deux atomes gazeux selon l'équation microscopique



L'important est que cette énergie microscopique de liaison peut être directement reliée à des quantités mesurables expérimentalement à l'échelle macroscopique.

Linus Pauling a construit l'échelle d'électronégativité qui porte son nom à partir de l'observation que l'énergie d'une liaison A-B est supérieure à la moyenne géométrique des énergies des liaisons symétriques A-A et B-B,

$$\Delta = D_{A-B} - \sqrt{D_{A-A} D_{B-B}} > 0.$$

Il a alors proposé de définir la différence d'électronégativité entre A et B par

$$\Delta_{\text{eV}} = [\chi(A) - \chi(B)]^2.$$

L'électronégativité est un nombre sans dimension : la définition est posée en exprimant Δ en électron-volt.

Néanmoins, cette définition ne donne accès qu'à la valeur absolue de la différence d'électronégativité entre deux éléments. Pour définir complètement l'échelle, il faut choisir un élément de référence. Pauling a choisi l'hydrogène, et posé par convention

$$\chi(\text{H}) = 2,20.$$

Le signe est attribué à partir d'arguments chimiques et de la signification qualitative de l'électronégativité.

Dans l'échelle de Pauling, l'élément le plus électronégatif est le fluor ($\chi(\text{F}) = 3,98$) et l'élément le moins électronégatif est le francium ($\chi(\text{Cs}) = 0,70$). L'électronégativité de certains éléments qui ne forment pas de liaison (en particulier les gaz nobles, mais aussi certains éléments très instables) n'est pas définie.

IV.2 - Évolution au sein du tableau périodique



L'onglet « propriétés » du tableau interactif vous permet d'afficher la valeur de l'électronégativité des différents éléments d'après la définition de Pauling.

• Au sein d'une même période

- ▷ Côté gauche du tableau : famille des alcalins, qui cherchent à perdre un électron et sont donc peu électronégatifs.
- ▷ Côté droit : famille des halogènes, qui cherchent à gagner un électron et sont donc fortement électronégatifs.

À quelques exceptions près, cette conclusion peut se généraliser tant qu'on ne s'intéresse qu'aux blocs s et p . C'est un peu plus subtil dans le bloc d , où des effets de sous-couche à moitié remplie viennent mettre en défaut cette vision schématique.

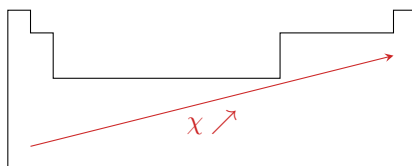
Au sein d'une période, un élément est d'autant plus électronégatif que son numéro atomique est élevé, c'est-à-dire qu'il se trouve sur la droite du tableau périodique.

• Au sein d'une même famille

La plupart du temps, au sein d'une même famille, un élément est d'autant plus électronégatif que son numéro atomique est petit.

À quelques exceptions près, cette conclusion peut se généraliser à la plupart des familles des blocs s et p . C'est à nouveau plus subtil dans le bloc d .

• Bilan qualitatif



Classification périodique complète

18
VIII A
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1

		IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA			
		5	6	7	8	9							
		Bore		Carbone		Azote		Oxygène		Fluor		Hélium	
		B		C		N		O		F		He	
		10,810 2,0 12,011 2,5 14,007 3,0 15,999 3,5 18,998 4,0 20,179 1		1s ² 2s ² 2p ¹ 1s ² 2s ² 2p ² 1s ² 2s ² 2p ³		1s ² 2s ² 2p ⁴ 1s ² 2s ² 2p ⁵		1s ² 2s ² 2p ⁶				1s ²	
		13		14		15		16		17		18	
		Aluminium		Silicium		Phosphore		Sulfure		Chlore		Argon	
		Al		Si		P		S		Cl		Ar	
		26,982 1,6 28,086 1,9 30,974 2,2 32,066 2,6 35,453 3,2 39,948 1		(Ne) 3s ² 3p ¹ (Ne) 3s ² 3p ² (Ne) 3s ² 3p ³		(Ne) 3s ² 3p ⁴ (Ne) 3s ² 3p ⁵		(Ne) 3s ² 3p ⁶				(Ne) 3s ² 3p ⁶	
		31		32		33		34		35		36	
		Gallium		Germanium		Arsenic		Sélénium		Brome		Krypton	
		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
		(Ar) 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ (Ar) 3d ¹⁰ 4s ² 4p ² (Ar) 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³		(Ar) 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ (Ar) 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵		(Ar) 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶		(Ar) 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁷ (Ar) 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁸		(Ar) 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁹		(Ar) 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹⁰	
		49		50		51		52		53		54	
		Indium		Etain		Antimoine		Tellure		Iode		Xénon	
		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
		(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹ (Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ² (Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ (Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ (Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵		(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶		(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁷ (Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁸		(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁹		(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹⁰		(Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹¹ (Kr) 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹²	
		81		82		83		84		85		86	
		Thallium		Plomb		Bismuth		Polonium		Astate		Radon	
		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
		(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹ (Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² (Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³ (Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ (Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵ (Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶		(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶		(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁷ (Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁸		(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁹		(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹⁰		(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹¹ (Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹²	
		103		108		116		118		119		118	
		Lawrencium											
		Lr											
		(Rn) 5f ¹⁴ 7s ²											

Classification périodique des éléments

VIII

I. U. T. - Département de Chimie - Cours & Travaux Dirigés de Chimie Générale (11CG2) - Première année.

Robert VALLS - septembre 2011.