**République algérienne démocratique et populaire**

**Ministère de l’enseignement supérieur et de la recherche scientifique**

**Université de Constantine 1**



**Faculté des Sciences de la Terre de la Géographie et de l’Aménagement du Territoire**

**Département des Sciences Géologiques**

**Licence LMD – S4 – UEM 411 - TD de Géochimie –**

**Ens : Belala Zoheir** **TD 1-2**

**Configuration électronique de l’Atome**

**Rappels**

**I - Exercice 1 :**

  *AzX*

1. On peut porter des indications chiffrées dans les trois positions A, Z et q au symbole X d'un élément. Que signifie précisément chacune d'elle ?

2. Quel est le nombre de protons, de neutrons et d'électrons présents dans chacun des atomes ou ions suivants : 199F 2412Mg2+  7934Se2-.

3. Quatre nucléides A, B, C et D ont des noyaux constitués comme indiquée ci-dessous :

 A B C D

Nombre de protons 21 22 22 20

Nombre de neutrons 26 25 27 27

Nombre de masses 47 47 49 47

Y a t-il des isotopes parmi ces quatre nucléides ?

**Exercice 2 :**

Pourquoi a-t-on défini le numéro atomique d'un élément chimique par le nombre de protons et non par le nombre d'électrons?

**Exercice 3 :**

Quel est le nombre de protons, de neutrons et d'électrons qui participent à composition des structures suivantes :



**Les Nombres quantiques et structures électroniques**

**n :** (nombre entier >1) : nombre quantique principal. Ce nombre est lié à la quantification de l’énergie, détermine le niveau d'énergie ou la couche associée à l'électron.

Pour n = 1, nous avons la couche 1 ou couche appelée « K. »

Pour n = 2, nous avons la couche 2 ou couche appelée « L »

Pour n = 3, nous avons la couche 3 ou couche appelée « M ».

**l :** nombre quantique secondaire (0< L < n-1). Ce nombre détermine la forme générale de l'orbitale, c'est à dire de la région dans laquelle l'électron se déplace (ou configuration spatiale). Les électrons ayant la même configuration spatiale sont regroupés en sous- couches.

Ce nombre quantique secondaire, lié à la quantification du moment cinétique orbital total, définit donc la sous couche.

Pour des raisons historiques, les valeurs L= 0, 1, 2 et 3 sont désignées respectivement par les orbitales de type s, p, d et f.

Exemple : Pour n=1, L=0, la fonction **Ψ** 1,0,m. m est appelée « orbitale 1 s »
 Pour n=2, L= 1, la fonction **Ψ** 2,1,m, m est appelée « orbitale 2p »

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Type d'orbitale | s | P | d | f |
| L | 0 | 1 | 2 | 3 |

**m :** nombre quantique magnétique (-L < m< +L). Le nombre quantique magnétique est lié à la quantification de la projection suivant l'axe oz du vecteur moment cinétique orbital. Ce nombre m détermine l'orientation d'une configuration spatiale par rapport à un axe défini par l'action d'un champ magnétique. Il définit ainsi le nombre d'orbitales de même type. Il peut prendre les valeurs de -L à +L:

m=-L, (-L+1)……0,... ,(L+1), +1

Exemple :

n =1 ; L=0; m = 0 une seule orbitale de type s : ls (H)

n =2 ; L=0; m = 0 une seule orbitale de type s : 2s (He)

L=1; m = -1, 0, 1 trois orbitales de type p : 2px ,2py, 2pz



Cependant ces trois nombres quantiques ne déterminent pas complètement le mouvement des électrons dans l'atome. En effet l'électron tourne autour de lui-même. Il est assimilé à un barreau aimanté, ayant un pôle nord et un pôle sud. Ce mouvement est appelé « spin ». C'est le quatrième nombre quantique appelé « nombre quantique magnétique de spin » noté « ms » qui spécifie la direction du spin dans l'espace. Il est noté ms= +**½** ou - **½.**

**ms :** nombre quantique magnétique de spins, qui quantifie le moment cinétique propre à l'électron.

Dans la couche n = 1, nous avons une orbitale atomique (O.A) => 2n2 = 1

Dans la couche n = 2, nous avons quatre orbitales atomiques => 2n2 = 4

Dans la couche n = 3, nous avons neuf orbitales atomiques => 2n2 = 9

2. Le nombre d'O.A pour chaque valeur de n (ou niveau) est de n2.

Dans chaque orbitale, nous avons deux électrons au maximum. Donc le nombre d'électrons maximum que peut contenir la couche de nombre quantique est égal à 2n2. (Ceci n'est plus valable pour n>4).

3. La fonction d'onde (ou orbitale) est déterminée par trois nombres quantiques n, l et m.

**Règles de remplissage électronique**

- **Règle de stabilité :** les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas.

- **Règle de Pauli :** principe d'exclusion : Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques tous identiques. Autrement dit, dans une case quantique, les électrons doivent avoir des spins anti parallèles.

- **Règle de Hund :** L'état électronique fondamental correspond à un maximum de spins parallèles. La multiplicité des spins est maximale.

- **Règle de Klechkowski :** Le remplissage des sous couches se fait dans l'ordre de (n -1) croissant. Si, pour deux sous couches, cette somme est la même, celle qui a la plus petite valeur de n se remplit la première.

Exemple : Pour l'orbitale 2p ; (n -1) = 2+1= 3

Pour l'orbitale 3s ; (n -1)=3-0 =3

Dans ce cas, l'orbitale 2p se remplit avant l'orbitale 3s.

Règle de Klechkowski



**Exercices :**

**Exercice 1**

Soient les atomes suivants :

N (Z=7), K (Z=19), Se (Z=21), Cr (Z=24), Mn (Z=25), Fe (Z=26), Cu (Z=29), Zn (Z=30), Ag (Z=47), Au (Z=79)

1. Donner les configurations électroniques des atomes. Présenter les électrons de valence pour chaque atome. En déduire le nombre d'électrons de valence.

2. Situer ces atomes dans la classification périodique et les grouper si possible par famille ou par période.

3. Le césium (Cs) appartient à la même famille que le potassium (K) et à la même période que l'or (Au). Donner sa configuration électronique et son numéro atomique.

**Exercice 2**

Trouver la configuration électronique des éléments suivants et donner les ions possibles qu'ils peuvent former :

1. D'un alcalin de numéro atomique Z supérieur à 12.

2. D'un alcalino-terreux de numéro atomique égale à 12.

3. D'un halogène de numéro atomique inférieur à 18.

4. D'un gaz rare de même période que le chlore (Z = 17).

5. Du troisième halogène.

6. Du deuxième métal de transition.

7. Du quatrième alcalin.

**Exercice 3**

On considère deux éléments de la quatrième période dont la structure électronique externe comporte trois électrons célibataires.

1. Ecrire les structures électroniques complètes de chacun de ces éléments et déterminer leur numéro atomique.

2. En justifiant votre réponse, déterminer le numéro atomique et donner la configuration électronique de l'élément situé dans la même période que le fer (Z = 26) et appartenant à la même famille que le carbone

(Z = 6).

**Exercice 4**

Combien d'électrons peuvent contenir au maximum la troisième couche ?

Combien d'éléments comporte troisième période du tableau périodique ?

Pour quelle valeur de Z (nombre de protons), la troisième couche sera-t-elle entièrement remplie ?

**Exercice 5**

Définir l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et l'électronégativité d'un atome.

Comment varient le rayon atomique, l'électronégativité et le potentiel d'ionisation des éléments suivant une période et suivant une colonne du tableau périodique. Justifier votre réponse.

**Exercice 6**

On donne les énergies d'ionisation des atomes suivants : H He Li Be C F Na K

 Z 1 2 3 4 6 9 11 19
E(e.V) 13,53 22,46 5,36 9,28 11,21 17,34 5,12 4,32

1. Comment expliquer l'évolution des premières énergies d'ionisation de H à He, de Li à F et entre Li, Na, K.

2. En déduire le sens de variation des rayons atomiques lorsque le nombre de protons (Z) augmente.

**Exercice 7 :**

Parmi les structures électroniques suivantes, quelles sont celles qui ne respectent pas les règles de remplissages. Expliquer ?



**II/ Les Règles de Substitutions :**

Il s'agit de règles qui précisent les conditions dans lesquelles les éléments chimiques peuvent se substituer l'un à l'autre dans un édifice cristallin. Goldschmidt (1937) a ainsi dégagé les critères qui conditionnent la substitution mutuelle de deux ions dans une structure purement ionique et sans défauts. II a pu montrer que le comportement géochimique des éléments est indépendant de leur situation dans la table périodique.

**Règle 1 :** lorsque deux ions de rayon ionique et de charge identiques sont en compétition pour occuper un site cristallochimique déterminé, leurs teneurs dans ce minéral seront à peu près similaires à leurs teneurs dans le milieu de cristallisation (le magma). En d'autres termes, il n'y a pas de modification des rapports des teneurs des deux éléments.

**Règle 2 :** pour que deux ions puissent se remplacer l'un à l’autre dans un cristal, leur rayon ionique ne doit pas différer de plus de 15% par rapport au plus petit. Toutefois, si la différence des rayons reste modérée, de 15 à 30 %, la substitution peut se faire mais celle-ci n'est plus totale.

**Exemple 1 :** les olivines (Fe,Mg)2SiO4 avec pour Fe2+ R=0.74 A° et pour Mg2+ R=0.66 A°.

Mg et Fe se substituent aisément dans les olivines parce que la différence des rayons ioniques des deux éléments par rapport au plus petit est de 12 % ((0.74-0.66)/0.66) naturellement inférieure à 15 %.

**Exemple 2 :** les plagioclases forment une série isomorphe entre deux pôles ; un pôle sodique représenté par l’Albite NaSi3AlOs avec pour Na+ R=0.98 A° et un pôle calcique représenté par l’Anorthite CaSi2Al2O8 avec pour Ca2+ R=0.99 A°. La différence des rayons ioniques des deux éléments par rapport au plus petit est de [(Rca - RNa)/RNa] =0.01 = 1 %. Cette différence étant inférieure à 15 %, le Ca2+ et Le Na+ se remplacent en toutes proportions dans la série des plagioclases. La substitution entre Na+ et K+ (RK=1.33 A°)est impossible dans le groupe des feldspaths alcalins (Orthose KSi3Al08) puisque la différence est [(RK - RNa)/ RNa ] = 0.35=35% qui est largement supérieure à 15 %.

**Règle 3 :** si deux ions ont des charges identiques mais différents par leur rayon ionique, le plus petit entre préférentiellement dans la structure si toutes fois la différence de taille n'excède pas 15 % par rapport au plus petit. Si non la substitution est impossible.

Exemple : soit un liquide silicaté contenant du : Fe2+ R=0.74 A° et le Mg2+R=0.66 A°. Avec la diminution de la température les olivines cristallisent. Lequel des deux éléments va rentrer préférentiellement dans la structure de ces minéraux ?

Le Mg2+ est le plus petit c'est donc le Mg qui est accepté le plus facilement dans les olivines. Si la différence de taille est inférieure à 15 %. Ce qui est le cas, le Fe2+ va remplacer le Mg au fur et à mesure de la cristallisation de ces minéraux.

**Règle 4 :** si les deux ions ont des rayons ioniques identiques mais diffèrent par leur charge, l'ion le plus fortement charge rentre préférentiellement dans la structure.

La substitution peut bien se faire entre deux ions de charge différente mais comme le cristal doit rester électriquement neutre, il doit y avoir obligatoirement un couple de remplacement pour compenser le déficit de charge.

Exemple : Dans les plagioclases Na+ se substitue à Ca2+, cette substitution crée un déficit de charge puisque les deux ions qui se remplacent ont des charges différentes. Pour compenser ce déficit de charge, il s’effectue conjointement un autre remplacement entre Si4+ et Al3+ Le couple de remplacement est :

 Ca2+ + Al3+ Na+ + Si4+

**Applications aux règles de substitution des éléments chimiques (Règles de Goldschmidt)**

1- Calculer la coordinence des composés, suivants : (SiO4)4-, NaCl, CsCl) ?

2- Quels sont les polyèdres de coordination lorsque les ions suivant s’associent : Al et O, Ca et O, Na et O, Na et F ?

3- Etablir le rapport des rayons ioniques dans un polyèdre de coordination octaédrique ? (Rc/Ra)
4- Etablir le rapport des rayons ioniques dans un édifice triangulaire ?

5- dans les minéraux, le zirconium (Zr) et le Manganèse (Mn) ne se substituent pas l’un à l’autre et pourtant leur rayon ionique est peu différent. Pourquoi ?

6- la dolomite dont la formule de base est Ca Mg (CO3)2, contient souvent une quantité notable de Mn et de Fe. Pourquoi ?

 7- Dans les grenats, il existe une série continue entre les minéraux suivants :

- - Almandin : Fe3Al2(Si04)3

 - Spessartine : Mn3Al2(Si04)3

 - Grossulaire : Ca3Al2(Si04)3

a- Quels sont les caractères (valence) de Fe, Mn, Ca ?

b- Comment peut-on écrire la formule générale de cet ensemble de minéraux (grenat) ?

8- les biotites forment une série minérale isomorphe entre deux pôles dont l’un est ferreux KFe3(Si3AlO10)(OH)2 et l’autre magnésien. Ecrire la formule générale des biotites en expliquant l’existence de ces deux pôles ?

9- les pyroxènes sont des inosilicates en chaine simple, ils présentent deux séries isomorphes fréquentes :

La série des augites qui ont pour minéraux limites : le diopside CaMg(SiO3)2 et l’hédenbergite CaFe(SiO3)2.

La série des hyperstènes qui ont pour minéraux limites : l’enstatite MgSiO3 et la ferrosillite FeSiO3.

Ecrire les formules générales des augites et des hyperstènes ?

Expliquer l'ordre d'apparition de ces pyroxènes ?

10- les plagioclases (Albite, Oligoclase, Andésine, Labrador, Bytownite et Anorthite) forment une solution solide entre deux pôles : un pôle sodique, Albite NaSi3AlO8, et un pôle calcique, Anorthite CaSi2Al2O8.

Expliquer l’ordre d’apparition de ces plagioclases en précisant toutes les substitutions possibles. Justifier votre réponse en décrivant le déroulement de la cristallisation d’un liquide (magma) de composition M ? Appliqué la règle des phases.

On donne les rayons ioniques des éléments suivants ;

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ion | Si+4 | Al+3 | Fe+3 | Fe+2 | Mg+2 | Ca+2 | Mn+2 | Na+ | K+ | Cs+ | F- | Cl- | O-2 |
| Rayon enAngstrom (A°) | 0.48 | 0.45 | 0.64 | 0.74 | 0.66 | 0.99 | 0.80 | 0.98 | 1.53 | 1.67 | 1.33 | 1.81 | 1.40 |

3/ les plagioclases forment une solution solide entre un pôle sodique représenter par l’albite, et autre calcique représenter par l’anorthite. Expliquer l’ordre d’apparition de ces deux minéraux, en appliquant les règles de substitution ?