

Chapitre IV :

Atomes polyélectroniques et classification périodique

I-	ATOMES POLYELECTRONIQUES	3
1-	Approximation	3
a-	Problème	3
b-	Approximations.....	5
2-	Résultats.....	5
a-	Fonction d'onde monoélectronique ou orbitale atomique	5
b-	Energies des orbitales atomiques.....	6
2-	Configuration électronique : Règle de remplissage des niveaux d'énergie	7
a-	Définition	7
b-	Règle de Kleckowsky	7
c-	Règle d'exclusion de Pauli.....	8
d-	Règle de Hund	9
d-	Notation condensée	11
3-	Exceptions aux règles de remplissage	12
II-	CLASSIFICATION PERIODIQUE	13
1-	Analyse par colonne : famille d'éléments	13
a-	Famille des alcalins	13
b-	Famille des alcalino-terreux.....	14
c-	Famille des halogènes	14
d-	Gaz nobles ou gaz rares.....	15
e-	Éléments de transition du bloc d	15



f-	Eléments de transition du bloc f : lanthanides ou actinides.....	16
2-	Analyse par période	16
a-	Première période.....	16
b-	Deuxième et troisième période.....	17
c-	Quatrième et cinquième période	17
d-	Sixième et septième période	17
II-	PROPRIETES PHYSIQUES ET EVOLUTION DANS LA CLASSIFICATION PERIODIQUE	18
1-	Propriétés physiques des atomes	18
a-	Energie d'ionisation.....	18
b-	Energie d'attachement électronique	19
c-	Electronégativité	19
d-	Rayon atomique	19
e-	Polarisabilité.....	20
2-	Evolution des propriétés physiques des éléments de la classification périodique.....	21
3-	Interprétation des propriétés physiques des atomes à l'aide du modèle de Slater	21
a-	Notion de constante d'écran.....	21
b-	Exemple de calcul de charge effectivement perçue.....	22
c-	Calcul d'énergie électronique	24
d-	Exemple de calcul d'énergie d'ionisation, d'affinité électronique : Interprétation de l'évolution générale observée pour les éléments de la classification périodique	25
e-	Interprétation de l'évolution de la taille et de la polarisabilité des atomes à l'aide du modèle de Slater.....	27

Le but de ce cours est de donner une description *via* la **mécanique quantique** de l'atome à n électrons et d'interpréter l'évolution observée dans la classification périodique d'un certain nombre de propriétés physiques telle que l'énergie d'ionisation ou potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, l'électronégativité, polarisabilité, taille des atomes... sera facilement interprétée grâce notamment au **modèle de Slater**.

Le noyau sera supposé immobile et les électrons seront décrits par le couple fonction d'onde polyélectronique, $\Psi^{\text{électronique}}$, -énergie associée à la fonction d'onde, E , la fonction d'onde étant une solution d'une équation différentielle, l'**équation de Schrödinger**, qui s'écrit :

$$\tilde{H} \cdot \Psi^{\text{électronique}} = E \Psi^{\text{électronique}}$$

avec \tilde{H} opérateur Hamiltonien,

$\Psi^{\text{électronique}}$ fonction d'onde portant sur les coordonnées des n électrons,

$$\Psi^{\text{électronique}} \left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n \right)$$

et E énergie électronique associée à la fonction d'onde

I- Atomes polyélectroniques

1- Approximation

a- Problème

Dans le cas de l'atome polyélectronique à n électrons, Hélium, Lithium, Béryllium...., le problème est identique à celui abordé précédemment : donner une « description » des électrons.

On suppose que le noyau est immobile (la masse du noyau étant largement supérieure à celle de l'électron), et le problème consiste à « positionner » les électrons par rapport au noyau.

D'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, il est possible de déterminer simultanément le vecteur position et quantité de mouvement pour un objet quantique tel que l'électron. Les électrons seront donc décrits dans le cadre de la mécanique quantique *via* la détermination de la fonction d'onde polyélectronique, $\Psi^{\text{électronique}}$, et l'énergie associée à cette fonction,

$E^{\text{électronique}}$. La fonction d'onde polyélectronique est une fonction mathématique, dépendant des coordonnées de l'espace des n électrons soit $\Psi^{\text{électronique}}\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n\right)$ et solution de l'équation différentielle de Schrödinger :

$$\tilde{H} \cdot \Psi^{\text{électronique}}\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n\right) = E^{\text{électronique}} \cdot \Psi^{\text{électronique}}\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n\right)$$

avec $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$ vecteurs position des électrons 1, 2 ... n

et \tilde{H} opérateur Hamiltonien :

Le carré ou la norme au carré de la fonction d'onde polyélectronique,

$\left\| \Psi^{\text{électronique}}\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n\right) \right\|^2$, dans le cas où cette fonction est complexe, représente une

densité de probabilité de présence des électrons, à laquelle est associée leur énergie. La probabilité élémentaire, dP , de trouver les électrons dans un élément de volume dV , s'exprime selon :

$$dP = \left\| \Psi^{\text{électronique}}\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n\right) \right\|^2 \cdot dV$$

Dans le cas de l'atome polyélectronique, il est possible contrairement à l'atome d'hydrogène ou à l'ion hydrogénoïde, système constitué d'un noyau et d'un électron, de résoudre de manière exacte l'équation différentielle de Schrödinger, en raison notamment des répulsions et donc des potentiels de répulsion interélectronique, $V_{i,j}$ entre les électrons i et j en :

$$V_{i,j} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{i,j}} \quad \text{Potentiel de répulsion interélectronique}$$

avec $r_{i,j}$ la distance entre les électrons i et j

On résoudra cette équation différentielle de Schrödinger soit de manière numérique, soit en faisant une série d'*approximations* en se ramenant au cas de l'ion hydrogénoïde. C'est la seconde démarche qui est adoptée dans la suite du cours.

b- Approximations

On se ramène au cas de l'ion hydrogénoïde, en négligeant les répulsions électroniques en première approximation. Les positions des électrons sont alors indépendantes les unes des autres. En terme de probabilité, la probabilité de trouver les électrons est donc un produit de probabilité de trouver chacun des électrons (*événements indépendants*). La fonction d'onde polyélectronique, $\Psi^{\text{électronique}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$, dépendant des coordonnées de l'espace des n électrons et dont le carré représente une densité de probabilité, est alors peu différente dans cette approximation d'un produit de fonctions d'onde monoélectronique, notée $X_i(\vec{r}_i)$, fonction dépendant des coordonnées de l'espace d'un seul électron, nommées *orbitales atomiques* : il s'agit de l'*Approximation Orbitale* :

$$\Psi^{\text{électronique}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \approx \prod_{i=1}^n X_i(\vec{r}_i)$$

Négliger les interactions interélectroniques constitue une approximation très grossière. On peut donc supposer que les électrons ne sont pas uniquement soumis à l'attraction du noyau mais perçoivent une *charge moyenne ou effectivement perçue*, Z_{eff} , qui est égale à la charge du noyau diminuée d'une constante d'écran σ :

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

avec Z charge du noyau

et σ constante d'écran qui traduit l'influence ou l'écrantage de la charge du noyau par celle des électrons

Dans le *modèle de Slater*, la charge effectivement perçue par un électron, Z_{eff} , est calculée à partir des constantes d'écran de Slater.

2- Résultats

a- Fonction d'onde monoélectronique ou orbitale atomique

Les fonctions d'onde monoélectronique ou orbitales atomiques sont les fonctions obtenues lors de l'étude de l'ion hydrogénoïde et de la résolution de l'équation différentielle de Schrödinger, résolue de manière exacte.

Leur nomenclature et leur allure est donc inchangée. On a donc comme orbitales atomiques les fonctions notées :

- $n = 1$: $1s$;
- $n = 2$: $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$;
- $n = 3$: $3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$;
- $n = 4$: $4s, 4p_x, 4p_y, 4p_z, 4d_{z^2}, 4d_{x^2-y^2}, 4d_{xy}, 4d_{xz}, 4d_{yz}$ et 7 fonctions d'onde 4f

Rappel :

La nomenclature utilisée fait état à la valeur du nombre quantique secondaire ℓ :

- $\ell = 0$, fonction de symétrie sphérique, de type s ; il ne peut exister que 1 seule fonction de type s ($m = 0$) quelle que soit la valeur de n ;
- $\ell = 1$, fonction de symétrie de révolution axiale autour des axes x, y et z, les fonctions sont nommées de type p ; il n'existe que 3 fonctions de type p ($m = -1, 0, +1$) quelle que soit la valeur de n , nommées p_x, p_y et p_z car à symétrie de révolution autour des axes x, y et z.
- $\ell = 2$, fonctions nommées de type d ; il n'existe que 5 fonctions de type d ($m = -2, -1, 0, +1, +2$) quelle que soit la valeur de n , nommées $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ car ayant la symétrie de ces fonctions.
- $\ell = 3$, les fonctions sont nommées de type f ; il n'existe que 7 fonctions de type f ($m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$) quelle que soit la valeur de n ;

b- Energies des orbitales atomiques

Dans le cas de l'atome d'hydrogène ou l'ion hydrogénoïde, l'énergie d'une orbitale atomique ne dépend que de n , nombre quantique principal, entier naturel non-nul. Il y donc dégénérescence des niveaux énergétiques en n^2 . Cette énergie vaut alors :

$$E_n = -13,6 \cdot \left(\frac{Z}{n}\right)^2 \text{ (en eV)}$$

avec n entier naturel non-nul

et Z la charge du noyau en unité de charge électronique

Dans le cas de l'atome polyélectronique, l'énergie d'une orbitale atomique, $\epsilon(\text{O.A.})$, dépend des nombres quantiques, n et l . Il y a donc **levée partielle de dégénérescence** de l'énergie : l'énergie des O.A. dépend de n et l mais pas de m . Ainsi les orbitales p ont toutes les 3 même énergie, de même pour les orbitales d et f. Par contre des orbitales 2s et 2p ont des énergies différentes. Il en va de même d'orbitales 3s, 3p et 3d.

Les niveaux d'énergie donnés par la **Règle de Klechkowsky** (règle expérimentale) sont **croissants** selon :

- $(n + l)$;
- à même valeurs de $(n + l)$, selon n .

Ces niveaux d'énergie sont donnés dans le modèle de Slater :

$$\epsilon_{n,l} = -13,6 \cdot \left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n^*} \right)^2 \quad \text{en eV}$$

avec $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$

Z charge du noyau et σ constante d'écran

n^* nombre quantique principal corrigé (à partir de la valeur $n = 4$)

2- Configuration électronique : Règle de remplissage des niveaux d'énergie

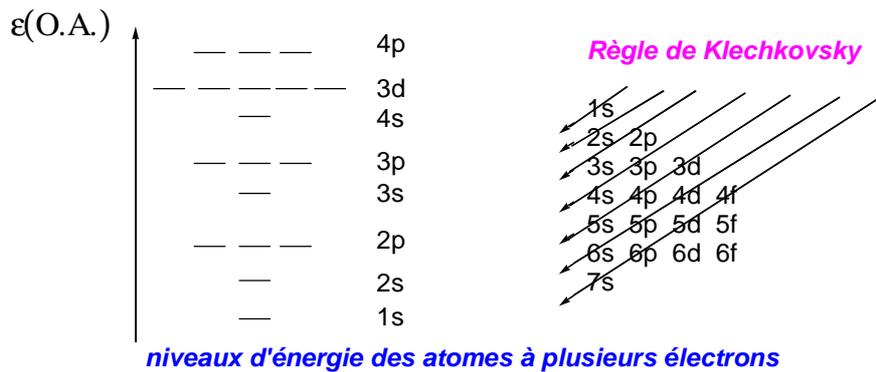
a- Définition

La **configuration électronique fondamentale ou configuration électronique** (tout court) est la répartition des électrons dans les différentes O.A. de telle sorte à obtenir l'état fondamental, c'est-à-dire l'état de plus basse énergie électronique.

Les règles de construction ("**Aufbau**") de la configuration électronique sont exposées ci-après.

b- Règle de Klechkowsky

Les O.A. sont remplies par ordre d'énergie croissant. Cet ordre est donné par la règle expérimentale de Klechkowsky citée précédemment dont un moyen mnémotechnique de s'en souvenir est le suivant :



règle de Klechkowsky : moyen mnémotechnique

Ainsi la configuration fondamentale de l'atome d'hydrogène est $1s^1$, soit l'électron dans l'orbitale 1s de l'hydrogène. Toute autre configuration conduirait à un état de plus haute énergie, soit un état excité de l'atome d'hydrogène.

L'atome d'Hydrogène a donc un spin total non nul (valeur de $\frac{1}{2}$). Il est dit « **paramagnétique** » car son moment magnétique de spin est lui aussi non-nul d'où une interaction possible avec un champ magnétique \vec{B} .

c- Règle d'exclusion de Pauli

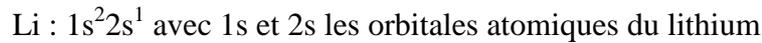
Deux électrons diffèrent par au moins la valeur de l'un des 4 nombres quantiques, n, l, m (ces 3 nombres quantiques définissant le type d'orbitale atomique dont le carré représente une densité de probabilité de présence de l'électron), et le nombre quantique magnétique de spin m_s de valeur $\pm \frac{1}{2}$.

Un corollaire de cette règle est le suivant :

par O.A. (les 3 premiers nombres quantiques, n, l, m, sont fixés), on a au plus 2 électrons décrits par cette orbitale atomique à moment magnétique de spin, m_s , opposés. On dit que les électrons sont appariés et sont à **spin opposé ou anti-parallèle**.

Ainsi la configuration électronique de l'atome d'Hélium, He est $1s^2$, soit les 2 électrons de l'atome dans l'orbitale atomique 1s de l'hélium. Ces électrons sont à spins opposés ou anti-parallèles. L'atome d'Hélium a donc un spin total nul. Il est dit « **diamagnétique** » car son moment magnétique de spin est lui aussi nul.

Le lithium a pour configuration électronique :



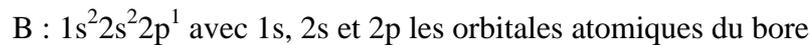
Le lithium est paramagnétique

Le béryllium a pour configuration électronique :



Le béryllium est diamagnétique

Le bore a pour configuration électronique :



Le bore est paramagnétique

d- Règle de Hund

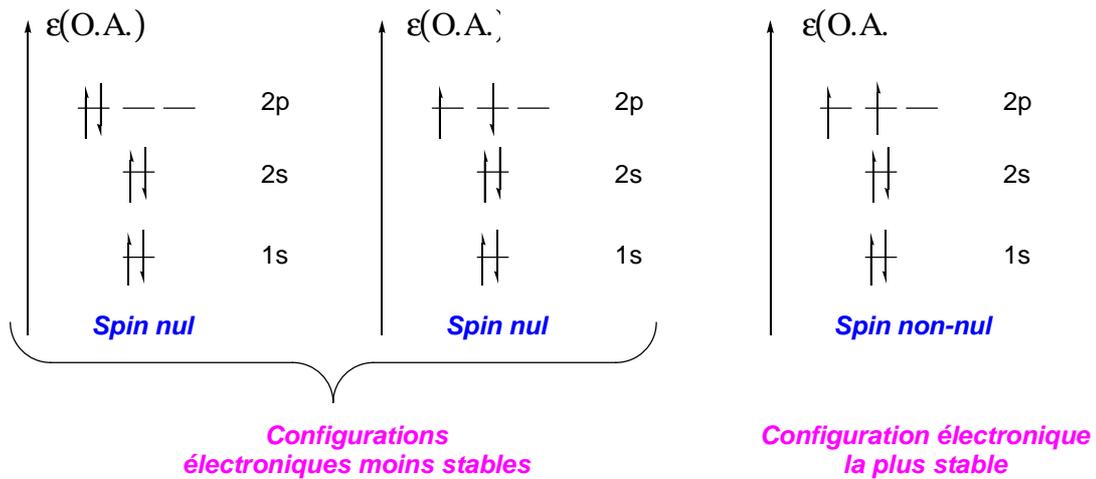
La **Règle de Hund** dit que la configuration électronique la plus stable est celle pour le spin est *maximun*.

Ainsi pour le carbone, on aurait *a priori* 3 configurations électroniques possibles :



- avec les 2 électrons 2p pouvant être appariés dans la même orbitale et à spins opposés
(le carbone serait alors diamagnétique car le spin total serait nul) ;
- les 2 électrons 2p décrits par 2 orbitales atomiques 2p différentes mais encore à spins opposés
(le carbone serait alors diamagnétique car le spin total serait nul)
- ou encore les 2 électrons 2 p dans 2 orbitales atomiques 2p différentes et à spins parallèles
(le carbone serait alors paramagnétique car le spin total serait égal à 1 en valeur absolue)

Expérimentalement le carbone est paramagnétique, ce qui correspond à la dernière configuration électronique, celle à spin maximal :

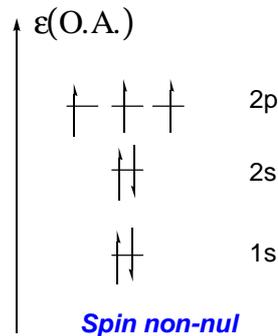


Configuration électronique la plus stable du carbone

De même la configuration électronique de l'azote N est :

N : $1s^2 2s^2 2p^3$ avec 1s, 2s et 2p les orbitales atomiques de l'azote,

Les 3 électrons 2p dans 3 orbitales différentes à spin parallèle
 (l'azote est paramagnétique, son spin vaut 3/2 en valeur absolue)



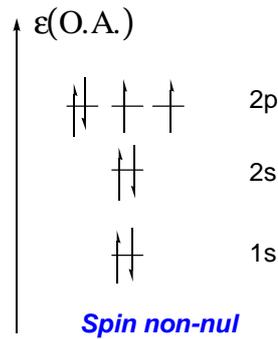
Configuration électronique
 la plus stable de l'azote

Configuration électronique la plus stable de l'azote

La configuration électronique de l'oxygène O est :

O : $1s^2 2s^2 2p^4$ avec 1s, 2s et 2p les orbitales atomiques de l'oxygène,

Avec 2 électrons dans une même orbitale à spins opposés,
 les 2 autres étant dans les 2 orbitales restantes à spins
 (l'oxygène est paramagnétique, son spin vaut 1 en valeur absolue)



*Configuration électronique
la plus stable de l'oxygène*

Configuration électronique la plus stable de l'oxygène

La configuration électronique du fluor F est :

F : $1s^2 2s^2 2p^5$ avec 1s, 2s et 2p les orbitales atomiques du fluor,
(le fluor est paramagnétique, son spin vaut 1/2 en valeur absolue)

La configuration électronique du néon Ne est :

Ne : $1s^2 2s^2 2p^6$ avec 1s, 2s et 2p les orbitales atomiques du néon
(le néon est diamagnétique, son spin est nul)

d- Notation condensée

En notation condensée, les configurations électroniques de ces atomes se notent :



Car les 2 électrons 1s sont décrits par une orbitale atomique identique à celle de l'hélium
mais simplement d'énergie beaucoup plus basse



Seuls apparaissent dans cette notation les électrons de valence, placés dans des orbitales atomiques ou sous-couches de nombre quantique n le plus élevée ou incomplètement remplies.

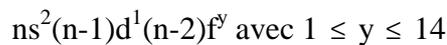
3- Exceptions aux règles de remplissage

Il existe des exceptions aux règles de remplissage rencontrées uniquement pour quelques *éléments de transition*, éléments pour lesquels une sous-couche de nombre quantique n est remplie alors qu'une sous-couche de nombre quantique inférieure, $n-1$ ou $n-2$ est incomplètement remplie. Ces éléments se rencontrent à partir de $n=4$, valeur élevée.

Pour des *éléments de transition* du **bloc d**, de configuration électronique :



ou des *lanthanides ou actinides* de configuration électronique :

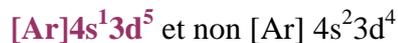


des exceptions sont observées.

Elles sont dues au fait que l'écart énergétique entre les orbitales atomiques diminuent lorsque n augmente et que lorsque les sous-couches d ou f sont à moitié ou complètement remplies, la configuration électronique est particulièrement stable car soit à spin maximal soit configuration électronique voisine de celle du gaz rare.

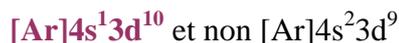
Ainsi, les deux exceptions à connaître :

- le chrome de numéro atomique 24 est de type :



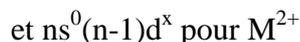
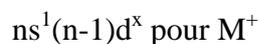
(sous-couche à moitié remplie, structure à spin maximale) ;

- le cuivre de numéro atomique 29 est de type :



(sous-couche d totalement remplie).

De même les cations M^+ ou M^{2+} des éléments de transition du bloc ont une configuration non pas $ns^2(n-1)d^{x-1}$ pour M^+ ou $ns^2(n-1)d^{x-2}$ pour M^{2+} mais une configuration :



Tout se passe comme si les électrons ns étaient les plus haut en énergie, ce qui est contraire à la règle de Kleckowsky et donc ces électrons sont les plus facilement « arrachés » lors de l'ionisation.

II- Classification périodique

La classification périodique actuelle classe les éléments selon leur numéro atomique croissant. Dans une colonne, les électrons de valence (électrons appartenant à des sous-couches en cours de remplissage) sont décrits par le même type d'O.A. avec le même taux de remplissage. Dans une période, le nombre quantique principal, n , est le même pour tous les éléments de cette ligne ou période.

La classification périodique actuelle est basée sur la classification établie dès 1869 par **Mendéliev**, regroupant des éléments aux propriétés physiques et chimiques voisines. Comme ces mêmes propriétés sont dues pour l'essentiel aux électrons de valence, les deux classifications sont sensiblement semblables à part quelques inversions d'éléments. Elle en porte donc le nom.

1- Analyse par colonne : famille d'éléments

Dans une même colonne de classification périodique regroupe des éléments ayant des propriétés physiques et chimiques voisines.

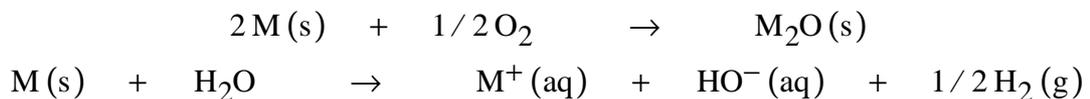
a- Famille des alcalins

La famille des **alcalins** (1^{ière} colonne de la classification périodique) regroupent des éléments comme le lithium, le sodium, le potassium rubidium ou le césium (Li, Na, K, Rb ou Cs). Ces éléments ont une configuration pour leurs électrons de valence en : $[G.R.]ns^1$.

Ce sont des métaux extrêmement réducteur :



Ils réagissent violemment avec l'oxygène de l'air ou l'eau selon :



Les oxydes métalliques de formule M_2O formés avec l'oxygène sont extrêmement basiques en solution aqueuse :



b- Famille des alcalino-terreux

La famille des **alcalino-terreux** (2nde colonne de classification périodique) regroupait à l'origine des éléments métalliques comme le calcium, le strontium ou le baryum. Elle est abusivement étendue aux premiers éléments de la colonne le béryllium et le magnésium. Ce sont des éléments qui ont une configuration pour leurs électrons de valence en : $[G.R.]ns^2$.

Parmi ces éléments le magnésium est extrêmement en chimie organique puisque Victor Grignard au début du XX^{ième} siècle a découvert les organomagnésiens dissymétriques de formules R-Mg-X avec R groupe alkyle et présentant une liaison C-Mg. En raison de la différence d'électronégativité, le carbone étant plus électronégatif que le magnésium, il s'agit de composés nucléophiles carbonés permettant de former des liaisons C-C.

Ces éléments sont de bons réducteurs. Ils s'oxydent en ion M^{2+} et forment des oxydes métalliques MO ou des hydroxydes métalliques $Mg(OH)_2$ basiques :



c- Famille des halogènes

La famille des **halogène** (7^{ième} ou 17^{ième} colonne de la classification périodique) regroupe le fluor, le chlore, le brome l'iode. Ce sont des composés qui existent sous forme de dihalogène X_2 (gazeux pour le difluor et le dichlore, gaz verdâtre, liquide brun pour le dibrome et solide violet pour le diiode). Ils ont une configuration électronique en $[G.R.]ns^2np^5$.

Les dihalogènes, hormis le difluor, se dismutent en solution aqueuse basique en donnant des composés oxyhalogénés de formules brutes XO_n^- (aq). Par exemple pour le dichlore, il y a possibilité de former l'ion hypochlorite, ClO^- (aq), dont les solutions aqueuses constituent l'eau de Javel ou des chlorates utilisées dans la chimie des explosifs comme ClO_3^- ou des perchlorates comme ClO_4^- utilisées comme source de dioxygène pour les moteurs de fusée.



Ils ont une très grande électronégativité et forment des acides hydrohalogénés, HX, d'autant plus fort que l'halogène est polarisable c'est-à-dire de numéro atomique élevé. Les ions halogénures, X^- (aq), sont des bases indifférentes dans l'eau.

Les halogénures d'alkyles hormis les dérivés fluorés sont de bons électrophiles avec une liaison C-X polaire et polarisable, le carbone étant électrophile.

d- Gaz nobles ou gaz rares

La famille des *gaz nobles ou gaz rares* (8^{ième} ou 18^{ième} colonne de la classification périodique) regroupe l'hélium, le néon, l'argon, le krypton, le xénon. Ils ont une configuration électronique pour les électrons de valence en ns^2np^6 . Ce sont des éléments extrêmement stables, donc peu réactifs. Seuls des éléments comme le xénon, voire le krypton peuvent réagir, souvent très difficilement, avec des oxydants puissants tels que le difluor ou l'oxygène.

e- Éléments de transition du bloc d

La famille des *éléments de transition du bloc d* (rencontrés à partir de la 4^{ième} période de la classification périodique) regroupe des métaux dont la sous-couche ns est remplie à 2 électrons alors que la sous-couche (n-1)d est incomplètement remplie. Il y a 10 éléments de transition du bloc d par période car correspondant au remplissage de ces 5 orbitales d avec au plus 10 électrons à spins opposés.

Le chrome de numéro atomique 24 a une configuration électronique $[Ar]4s^13d^5$ et non $[Ar]4s^23d^4$ (sous-couche à moitié remplie, structure à spin maximale), le cuivre de numéro atomique 29 a une configuration électronique $[Ar]4s^13d^{10}$ et non $[Ar]4s^23d^9$ (sous-couche d totalement). Il s'agit d'exceptions aux règles de remplissage.

Ces éléments présentent des nombres d'oxydations variés (un nombre d'oxydation pour un élément seuls correspond à sa la charge de cet élément ; il est noté en chiffre romain) : 0, +II, +III, +IV, +VI.

Ils forment facilement des complexes (liaisons de de type acide-base de Lewis) avec des ligands variés. Certains de ces complexes sont colorés et paramagnétiques. La *théorie du champ cristallin* permet d'interpréter ces propriétés.

f- Éléments de transition du bloc f : lanthanides ou actinides

La famille des *éléments de transition du bloc f* (rencontrés à partir de la 6^{ème} période de la classification périodique) regroupe des métaux dont la sous-couche ns est remplie à 2 électrons, la sous-couche (n-1)p ou (n-1)d à 1 électron alors que la sous-couche (n-2)f est incomplètement remplie. Il y a 14 éléments de transition dans le bloc f par période (car au plus 14 électrons à spins opposés dans ces 7 orbitales f).

Les *lanthanides* ou terres rares correspondent au remplissage de la sous-couche 4f alors que les *actinides* correspondent au remplissage de la sous-couche 5f. Parmi ces éléments on rencontre des éléments radioactifs, notamment à partir de l'uranium (Z=92) et les éléments suivants, nommés les *transuraniens*.

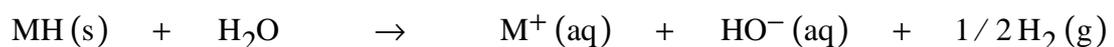
2- Analyse par période

Les éléments sont également regroupés par période (de 1 à 7) correspondant à la valeur du nombre quantique principal *n*.

a- Première période

La première période regroupe l'hydrogène et l'hélium. La sous-couche 1s de nombre quantique n=1 est alors complète. L'hydrogène se présente sous forme de corps simple, le dihydrogène gazeux. Il s'ionise très difficilement pour former H⁺, de taille réduite (rayon, R=0,001 pm, pris par référence nul). Cet ion n'existe jamais à l'état solide isolé, mais dans l'eau sous forme d'hydrate, H⁺(aq) où le proton est entouré d'un grand nombre de molécules d'eau.

L'hydrogène capte facilement un électron pour former un ion hydrure H⁻ (cet ion a la configuration électronique de l'hélium). L'ion hydrure est présente dans un grand nombre de composés dont des solides métalliques, tels que l'hydrure de lithium, sodium ou potassium, LiH, NaH ou KH. Ces composés sont extrêmement basiques et réagissent de manière totale avec l'eau avec un dégagement gazeux de dihydrogène :



Certains hydrures métalliques tels l'hydrure de palladium, PdH₂, sont des sources de dihydrogène (éponge à hydrogène) est sont susceptibles d'être utilisés comme source de

stockage du dihydrogène dans les piles à combustible (utilisant le dihydrogène et le dioxygène).

b- Deuxième et troisième période

La deuxième et troisième période regroupent chacune 8 éléments correspondant au remplissage respectivement des sous-couches 2s2p et 3s3p.

c- Quatrième et cinquième période

A partir de la 4^{ème} période et de l'élément calcium de numéro atomique $Z = 20$, on rencontre les **éléments de transition du bloc d** correspondant au remplissage de la sous-couche 3d ou 4d avec au plus 10 électrons à spins opposés.

d- Sixième et septième période

A partir de la 6^{ème} période et de l'élément lanthane de numéro atomique $Z = 57$ et de configuration électronique $[Xe]5d^1 6s^2$, on rencontre les 14 **éléments de transition du bloc f**, du cérium, Ce, au lutécium, Lu, correspondant au remplissage de la sous-couche 4f ou 5f avec au plus 14 électrons à spins opposés puis les 9 éléments de transition du bloc d suivant de l'hafnium au mercure pour la sixième période.

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	<u>Tc</u>	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																

Ce	Pr	Nd	<u>Pm</u>	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>

éléments de transition du bloc d,

éléments de transition du bloc f et en gras éléments radioactifs

II- Propriétés physiques et évolution dans la classification périodique

1- Propriétés physiques des atomes

Un certain de grandeurs physiques concernant l'atome sont mesurées expérimentalement. Le modèle de Slater permet d'interpréter l'évolution de ces propriétés physiques observée pour les éléments de la classification périodique.

a- Energie d'ionisation

L'**énergie de première ionisation ou potentiel d'ionisation** qui est l'énergie nécessaire à fournir à un atome dans l'état gazeux pour lui arracher un électron, lui-même supposé être dans l'état gazeux. La température est de 0 K, l'énergie cinétique de l'atome, de son ion et de l'électron éjecté est alors nulle :



L'énergie d'ionisation est en général une grandeur positive. La réaction est dite **endothermique**. Elle est alors égale à l'écart des énergies électroniques de $M_{(g)}^{+}$ et $M_{(g)}$.

Expérimentalement, on mesure cette énergie à partir de la connaissance de l'énergie des photons incidents et de la mesure de l'énergie cinétique de l'électron éjecté. L'énergie de première ionisation est une bonne indication expérimentale de la valeur énergétique de l'orbitale atomique sur laquelle se situait initialement l'électron éjecté.

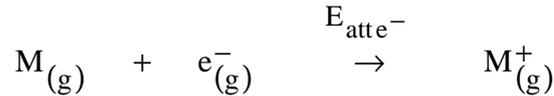
Les atomes, hormis l'hydrogène, possédant plusieurs électrons, on définit des énergies de $n^{\text{ième}}$ ionisation :



Les énergies de $n^{\text{ième}}$ ionisation augmentent lorsque le nombre d'électrons « arrachés » est de plus en plus grand (il est alors de plus en plus difficile d'arracher un électron à une espèce cationique $M_{(g)}^{(n-1)+}$, chargée positivement).

b- Energie d'attachement électronique

L'**énergie d'attachement électronique ou affinité électronique**, opposé de l'énergie d'attachement électronique, est l'énergie à fournir à un atome pour lui rajouter un électron, tous les constituants étant à l'état gazeux, la température étant de 0 K :



L'énergie d'attachement électronique est une grandeur négative (il est favorable de rajouter un électron à un atome et de former son anion) ; l'affinité électronique est donc une grandeur positive. La réaction est donc **exothermique**.

c- Electronégativité

L'**électronégativité** d'un atome est l'aptitude de cet atome à attirer les électrons dans une liaison chimique covalente. C'est une grandeur relative. Il existe plusieurs échelles d'électronégativité, l'échelle de **Mulliken** est une moyenne de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique :

$$EN = \frac{k}{2} \cdot (E.I. + A.E.)$$

d- Rayon atomique

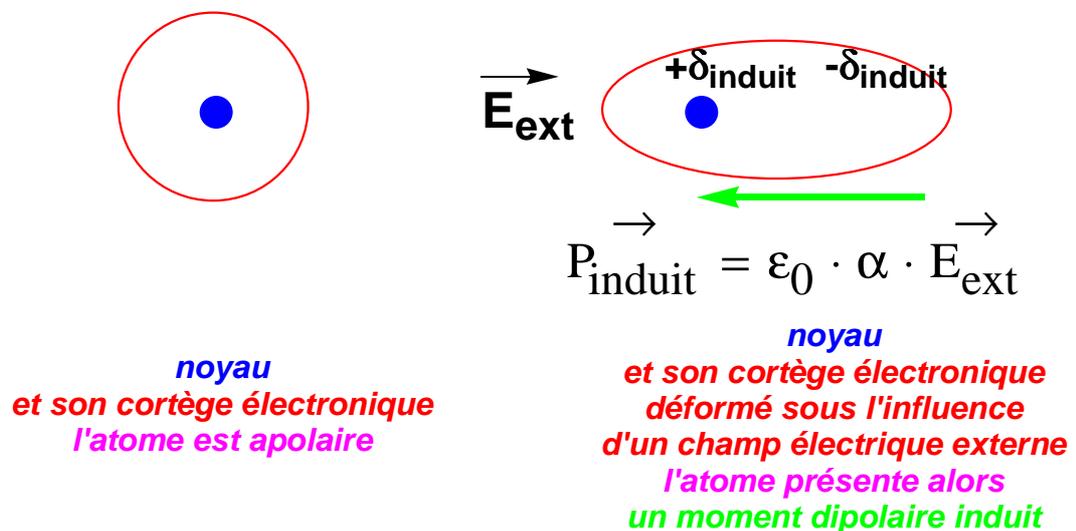
On ne peut pas mesurer expérimentalement le rayon d'un atome isolé. Néanmoins, il est possible de définir le rayon atomique à partir de mesure de rayon :

- **rayon covalent** (moitié de la distance internucléaire entre deux atomes liés par une liaison chimique covalente) ;
- **rayon métallique** (moitié de la distance internucléaire entre deux atomes liés par une liaison chimique métallique entre deux atomes) ;
- **rayon ionique** (moitié de la distance internucléaire entre deux atomes liés par une liaison chimique ionique entre un cation et un anion, le rayon ionique du proton étant considéré comme nul) ;
- **rayon de Van der Waals** (moitié de la distance internucléaire minimale entre deux atomes identiques de deux molécules différentes s'approchant l'une de l'autre au maximum).

e- Polarisabilité

La **polarisabilité** d'un atome est l'aptitude des électrons de valence à se déplacer lorsqu'un champ électrique externe est appliqué sur l'atome. L'atome possède alors un moment dipolaire induit puisque le barycentre des charges positives (localisé sur le noyau qui est resté immobile) n'est plus confondu avec le barycentre des charges négatives. Le moment dipolaire *induit* est proportionnel au champ électrique externe, la constante de proportionnalité étant nommée la **polarisabilité** et notée α :

$$\vec{P}_{\text{induit}} = \epsilon_0 \cdot \alpha \cdot \vec{E}_{\text{ext}}$$



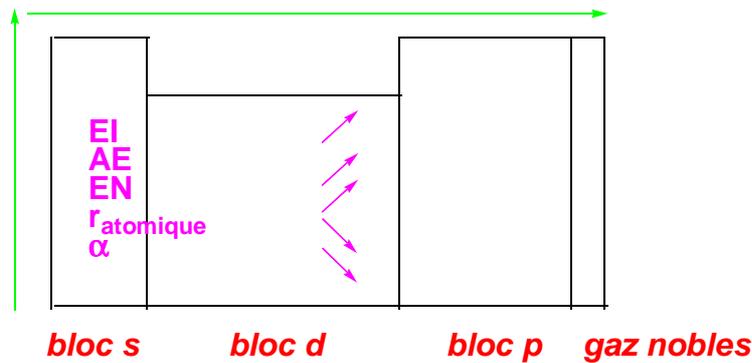
Polarisabilité de l'atome

La polarisabilité varie comme la taille d'un atome puisque plus l'atome est volumineux, plus les électrons de valence sont éloignés du noyau et plus ils subissent l'influence de perturbations extérieures.

A noter que la polarisabilité d'un atome permettra d'interpréter dans le cours de chimie organique de PCSI pourquoi une liaison carbone-iode, C-I, se rompt beaucoup plus facilement qu'une liaison carbone-brome, C-Br, carbone-chlore, C-Cl, ou carbone-fluor, C-F, puisque la polarisabilité de l'iode est plus grande que celle des autres halogènes cités.

2- Evolution des propriétés physiques des éléments de la classification périodique

On constate une évolution périodique des propriétés physiques des éléments de la classification périodique résumée dans le tableau ci-dessous :



- bloc s :** alcalin et alcalino-terreux ($1s^1$ et $1s^2$)
- bloc d :** remplissage de la ss-couche d (d^1 à d^5)
- bloc p :** remplissage de la ss-couche p (p^1 à p^5)
- dernière colonne :** gaz rare (ss-couche complète)

Classification périodique et évolution des propriétés physiques dans une période de la gauche vers la droite et dans une colonne de bas en haut

3- Interprétation des propriétés physiques des atomes à l'aide du modèle de Slater

L'évolution des propriétés physiques (voire chimique) s'interprète alors à l'aide du modèle de Slater qui se propose de calculer la **charge effectivement perçue** par un électron.

a- Notion de constante d'écran

Considérons un système constitué d'un noyau de charge Z en unité de charge électronique ($1e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C) et de 2 électrons e_1 et e_2 . On souhaite calculer la charge effectivement perçue par l'électron e_1 .

Si l'électron e_2 est à l'infini du noyau, l'électron e_1 n'est soumis qu'à la charge attractive du noyau, soit Z . Au contraire, si l'électron e_1 est à l'infini du noyau, il perçoit l'électron e_2 et

le noyau confondu et donc une charge de $Z-1$. Don la charge effectivement perçue par l'électron e_1 , $Z_{e_1}^{eff}$, est comprise entre :

$$Z - 1 \leq Z_{e_1}^{eff} \leq Z$$

Le modèle de Slater permet de calculer cette charge effectivement perçue à partir de constantes d'écran regroupées dans le tableau ci-après avec :

$$Z_{e_1}^{eff} = Z - \sigma$$

Z charge du noyau

et σ constante d'écran calculée à partir des constantes de Slater

groupe de l'électron étudié	Contribution des autres électrons						couches supérieures
	couches n-2, n-3	couche n-1	autres électrons de niveau n				
			1s	s et p	d	f	
1s	-	-	0,30				0
s et p	1,00	0,85		0,35	0	0	0
d	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
f	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

Constantes de Slater

On considère que seul les électrons placés sur des sous-couches de quantique principal $n'=n$ ou $n' < n$, écrantent la charge du noyau perçue par l'électron placé sur une sous-couche de nombre quantique principal n .

Les électrons, placés sur une sous-couche de nombre quantique $n' > n$, sont considérés comme étant à l'infini du noyau et n'écrantent pas l'électron placé sur une sous-couche de nombre quantique n .

b- Exemple de calcul de charge effectivement perçue

Considérons l'atome d'hélium de configuration électronique : $1s^2$.

La charge effectivement perçue par l'électron 1s est égale :

$$Z_{1s}^{\text{eff}} = 2 - \sigma,$$

2 étant la charge du noyau en unité de charge électronique

$$\text{et } \sigma = \sigma_{1s \rightarrow 1s} = 0,3$$

l'écrantage étant dû à l'autre électron 1s sur cet électron 1s étudié

Considérons l'atome de lithium de configuration électronique : $1s^2 2s^1$.

La charge effectivement perçue par l'électron 1s est égale :

$$Z_{1s}^{\text{eff}} = 3 - \sigma_{1s},$$

3 étant la charge du noyau en unité de charge électronique

$$\text{et } \sigma_{1s} = \sigma_{1s \rightarrow 1s} = 0,3$$

l'écrantage étant dû à l'autre électron 1s sur cet électron 1s étudié

l'électron 2s étant considéré à l'infini du noyau, son écrantage de la charge du noyau est nul

La charge effectivement perçue par l'électron 2s est égale :

$$Z_{2s}^{\text{eff}} = 3 - \sigma_{2s}$$

3 étant la charge du noyau en unité de charge électronique

$$\text{et } \sigma_{2s} = 2 \cdot \sigma_{1s \rightarrow 1s} = 2 \times 0,85$$

l'écrantage étant dû aux 2 électrons 1s sur cet électron 2s étudié

l'électron 1s étant placé sur une sous-couche de nombre quantique $n'=n-1$ par rapport à

l'électron 2s placé sur une sous-couche de nombre quantique n

Considérons l'atome de béryllium de configuration électronique : $1s^2 2s^2$.

La charge effectivement perçue par l'électron 1s est égale :

$$Z_{1s}^{\text{eff}} = 4 - \sigma_{1s},$$

4 étant la charge du noyau en unité de charge électronique

$$\text{et } \sigma_{1s} = \sigma_{1s \rightarrow 1s} = 0,3$$

l'écrantage n'étant dû qu'à l'autre électron 1s sur cet électron 1s étudié

les électrons 2s étant considérés à l'infini du noyau,

leur écrantage de la charge du noyau est nul

La charge effectivement perçue par l'un des électrons 2s est égale :

$$Z_{2s}^{\text{eff}} = 4 - \sigma_{2s}$$

4 étant la charge du noyau en unité de charge électronique

$$\text{et } \sigma_{2s} = 2 \cdot \sigma_{1s \rightarrow 2s} + \sigma_{2s \rightarrow 2s} = 2 \times 0,85 + 0,35$$

l'écrantage étant dû aux 2 électrons 1s sur cet électron 2s étudié

et de l'autre électron 2s sur cet électron 2s étudié

c- Calcul d'énergie électronique

Dans le modèle de Slater, l'énergie d'une orbitale atomique est égale :

$$\epsilon_{n,l} = -13,6 \cdot \left(\frac{Z_{n,l}^{\text{eff}}}{n} \right)^2 \text{ en eV}$$

L'énergie électronique est alors égale à :

$$E^{\text{électronique}} = \sum_n n' \times \epsilon_{n,l}$$

avec n' le nombre d'électron placé sur la sous-couche d'énergie $\epsilon_{n,l}$

Ainsi l'énergie d'une orbitale 1s de l'hélium est :

$$\epsilon_{1s}(\text{He}) = -13,6 \cdot \left(\frac{2 - 0,3}{1} \right)^2 = -39,3 \text{ eV}$$

On en déduit que l'énergie électronique de l'hélium dans son état fondamental est :

$$E^{\text{électronique}}(\text{He}) = 2 \cdot \epsilon_{1s} = -78,6 \text{ eV}$$

Pour le lithium on obtient :

$$\epsilon_{1s}(\text{Li}) = -13,6 \cdot \left(\frac{3 - 0,3}{1} \right)^2 = -99,1 \text{ eV}$$

$$\epsilon_{2s}(\text{Li}) = -13,6 \cdot \left(\frac{3 - 2 \times 0,85}{2} \right)^2 = -5,7 \text{ eV}$$

$$E^{\text{électronique}}(\text{Li}) = 2 \cdot \epsilon_{1s}(\text{Li}) + \epsilon_{2s}(\text{Li}) = -204,0 \text{ eV}$$

Pour le béryllium on obtient :

$$\epsilon_{1s}(\text{Be}) = -13,6 \cdot \left(\frac{4 - 0,3}{1} \right)^2 = -186,2 \text{ eV}$$

$$\epsilon_{2s}(\text{Be}) = -13,6 \cdot \left(\frac{4 - 2 \times 0,85 - 0,35}{2} \right)^2 = -12,9 \text{ eV}$$

$$E^{\text{électronique}}(\text{Be}) = 2 \cdot \epsilon_{1s}(\text{Be}) + 2 \cdot \epsilon_{2s}(\text{Be}) = -398,2 \text{ eV}$$

d- Exemple de calcul d'énergie d'ionisation, d'affinité électronique : Interprétation de l'évolution générale observée pour les éléments de la classification périodique

L'énergie d'ionisation, l'affinité électronique peuvent se calculer dans le modèle de Slater :

Ainsi l'énergie d'ionisation de l'hélium est égale :

$$E.I(\text{He}) = E^{\text{électronique}}(\text{He}^+) - E^{\text{électronique}}(\text{He})$$

L'énergie électronique de l'hélium a été précédemment calculée. Celle de He^+ , de configuration électronique $1s$ vaut :

$$E^{\text{électronique}}(\text{He}^+) = \epsilon_{1s}(\text{He}^+) = -13,6 \cdot \left(\frac{2}{1} \right)^2 = -54,4 \text{ eV}$$

l'ion He^+ étant un ion hydrogénoïde

$$\text{soit } E.I(\text{He}) = 24,2 \text{ eV}$$

L'énergie d'ionisation du lithium vaut :

$$E.I(\text{Li}) = E^{\text{électronique}}(\text{Li}^+) - E^{\text{électronique}}(\text{Li})$$

L'énergie électronique du lithium a été précédemment calculée. Celle de Li^+ , de configuration électronique $1s^2$ vaut :

$$E^{\text{électronique}}(\text{Li}^+) = 2 \cdot \epsilon_{1s}(\text{Li}^+) = -2 \times 13,6 \cdot \left(\frac{3 - 0,3}{1} \right)^2 = -198,3 \text{ eV}$$

$$\text{soit } E.I(\text{Li}) = 5,7 \text{ eV}$$

Expérimentalement, on trouve une valeur de 5,4 eV, soit une erreur de 5%.

En première approximation ces grandeurs sont proportionnelles à l'énergie en valeur absolue de l'orbitale atomique la plus haute occupée (***Théorème de Koopmans***), soit proportionnelle au carré de la charge effective et inversement proportionnelle au carré de n :

$$E.I.(M) = E^{\text{électronique}}(M^+) - E^{\text{électronique}}(M) \approx 13,6 \cdot \left(\frac{Z_{\text{électron arraché}}^{\text{eff}}}{n} \right)^2$$

En effet, les charges effectivement perçues par les électrons de valence de M et M^+ sont à peu près égales puisqu'elles ne diffèrent que d'une valeur de 0,3 ou 0,35 unité alors que les charges effectivement perçue par les électrons de cœur de M et M^+ sont égales.

Exemple : énergie d'ionisation du béryllium

$$E.I.(Be) = E^{\text{électronique}}(Be^+) - E^{\text{électronique}}(Be)$$

$$\text{avec } E^{\text{électronique}}(Be) = 2 \cdot \epsilon_{1s}(Be) + 2 \cdot \epsilon_{2s}(Be)$$

$$\epsilon_{1s}(Be) = -13,6 \cdot \left(\frac{4 - 0,3}{1} \right)^2 \text{ et } \epsilon_{2s}(Be) = -13,6 \cdot \left(\frac{4 - 2 \times 0,85 - 0,35}{2} \right)^2$$

alors que pour Be^+ de configuration électronique $1s^2 2s^1$:

$$E^{\text{électronique}}(Be^+) = 2 \cdot \epsilon_{1s}(Be^+) + \epsilon_{2s}(Be^+)$$

$$\epsilon_{1s}(Be^+) = -13,6 \cdot \left(\frac{4 - 0,3}{1} \right)^2 \text{ et } \epsilon_{2s}(Be^+) = -13,6 \cdot \left(\frac{4 - 2 \times 0,85}{2} \right)^2 \approx \epsilon_{2s}(Be)$$

$$\text{d'où } E.I.(Be) \approx \epsilon_{2s}(Be) = 13,6 \cdot \left(\frac{4 - 2 \times 0,85 - 0,35}{2} \right)^2$$

Ainsi dans une période, n étant fixé, la charge effective, égale à la charge du noyau moins la constante d'écran, augmente globalement puisque la charge du noyau augmente d'une colonne à l'autre d'une unité de charge électronique alors que la constante d'écran n'augmente de 0,3 ou 0,35 unité.

Au contraire dans une colonne, les charges effectives de 2 éléments d'une même colonne sont à peu près égal alors que n diminue de bas en haut. L'énergie d'ionisation étant inversement proportionnelle à n , cette dernière augmente de bas en haut dans une colonne.

Pour l'affinité électronique, on procède de même :

$$A.E.(Li) = E^{\text{électronique}}(Li) - E^{\text{électronique}}(Li^-)$$

$$\text{avec } E^{\text{électronique}}(Li) = 2 \cdot \epsilon_{1s}(Li) + \epsilon_{2s}(Li)$$

$$\epsilon_{1s}(\text{Li}) = -13,6 \cdot \left(\frac{3 - 0,3}{1} \right)^2 \quad \text{et} \quad \epsilon_{2s}(\text{Li}) = -13,6 \cdot \left(\frac{3 - 2 \times 0,85}{2} \right)^2$$

alors que pour Li^- de configuration électronique $1s^2 2s^2$:

$$E^{\text{électronique}}(\text{Li}^-) = 2 \cdot \epsilon_{1s}(\text{Li}^-) + 2 \cdot \epsilon_{2s}(\text{Li}^-)$$

$$\epsilon_{1s}(\text{Li}^-) = -13,6 \cdot \left(\frac{3 - 0,3}{1} \right)^2 \quad \text{et} \quad \epsilon_{2s}(\text{Li}^-) = -13,6 \cdot \left(\frac{3 - 2 \times 0,85 - 0,35}{2} \right)^2 \approx \epsilon_{2s}(\text{Li})$$

On en déduit que : $\text{A.E.}(\text{Li}) \approx -\epsilon_{2s}(\text{Li})$

Cette approximation est, contrairement à celle obtenue pour l'énergie d'ionisation, très grossière. On en déduit néanmoins l'évolution générale de l'affinité électronique dans la classification périodique, variant comme le carré de la charge effective dans une période et l'inverse du carré du nombre quantique principal dans une période.

e- Interprétation de l'évolution de la taille et de la polarisabilité des atomes à l'aide du modèle de Slater

L'évolution de la taille des atomes peut s'interpréter dans le modèle de Slater à partir du calcul du rayon d'une orbitale atomique, défini au maximum de densité de probabilité radiale de présence de l'électron. Le rayon d'une orbitale s'exprime de manière générale :

$$\rho = \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} \cdot a_0 \quad \text{avec } a_0 \text{ rayon de Bohr}$$

Ce rayon est d'autant plus grand que n est grand (n étant grand, l'énergie de l'orbitale est élevée, un électron placé sur cet orbitale sera d'autant plus éloigné du noyau, d'où un maximum de densité de probabilité pour une distance grande).

Le rayon est d'autant plus petit que la charge effective est grande, puisque un électron soumis à une charge élevée, est fortement attiré par le noyau donc s'en rapproche, d'où un maximum de densité de probabilité de présence obtenu pour une distance courte.

On rappelle que le **rayon d'une orbitale atomique** est défini au **maximum de densité de probabilité radiale** de présence :

$$D(r) = r^2 \cdot [R_{n,\ell}(r)]^2$$

avec $R_{n,\ell}(r)$ partie radiale de l'orbitale atomique