

Problème III-1 : La classification périodique.**I- Structure de la classification périodique.**

- 1- Rappeler la règle de Klechkowsky.
- 2- Pourquoi les 4 premières lignes de la classification périodique sont-elles constituées de 2 colonnes puis de 10 colonnes (pas nécessairement occupées) et enfin de 6 colonnes.
- 3- Quelle est la particularité chimique des éléments de la dernière colonne ? Comment la justifie-t-on ?
- 4- Quelle est la particularité des éléments dont les numéros atomiques sont compris entre 58 et 71 ? Comment les appelle-t-on ?

II- Evolution des propriétés au cours de la période.

Une période est constituée des éléments d'une ligne de la classification périodique. Nous allons nous intéresser à la seconde période comprenant les éléments suivants : Li, Be, B, C, N, O, F, Ne. Toutes les questions qui suivent ne concernent que ces éléments.

- 1- Justifier le terme de période.
- 2- Evolution de l'énergie des orbitales dans une période.
 - 2a- Exprimer la charge effective Z^* "ressentie" par un électron 1s en fonction de Z . Comment évolue-t-elle au cours de la période ?
 - 2b- Exprimer la charge effective Z^* "ressentie" par un électron (2s ou 2p) en fonction de Z . Comment évolue-t-elle au cours de la période ?
 - 2c- En déduire l'énergie d'un électron 1s et celle d'un électron (2s ou 2p). Comment évoluent-elles ?
 - 2d- Exprimer en fonction de Z l'énergie totale de ces éléments.
- 3- Evolution des potentiels d'ionisation (P.I.) des éléments d'une période.
 - 3a- Rappeler la définition d'un potentiel d'ionisation ? Quel est son signe ? Son unité ?
 - 3b- En suivant la même démarche qu'au 2), calculer l'énergie, en fonction de Z , d'un cation A^+ des éléments de la 2nde période.
 - 3c- En déduire l'expression du P.I.
 - 3d- Représenter sur une même courbe d'énergie des éléments A , de leur cation A^+ et du P.I. en fonction de Z . L'évolution ainsi obtenue est-elle en accord avec les résultats expérimentaux donnés en cours ?

3e- En réalité une anomalie se produit au niveau de l'azote et de l'oxygène, anomalie ne pouvant être expliquée par le modèle simple de Slater. Pour en rendre compte, on admettra qu'une couche 1s, 2s ou 2p à moitié remplie confère à l'élément une stabilité supplémentaire. Pouvez-vous expliquer l'anomalie ?

3f- Comment expliquez-vous l'anomalie au niveau du Be ?

4- Evolutions des affinités électroniques (A.E.) des éléments d'une période.

4a- Rappeler la définition de l'A.E. Quel est son signe en général ?

4b- On constate que l'A.E. augmente lorsque l'on parcourt de gauche à droite une période. Une telle évolution est-elle physiquement prévisible ?

4c- En réalité, les résultats précis de l'A.E. présentent une anomalie au niveau du carbone et de l'azote. Pouvez-vous l'expliquer simplement ?

Remarque : On ne vous demande dans cette question aucun nouveau calcul mais un raisonnement physique fondé sur la définition de l'A.E. et des calculs déjà effectués.

5- Evolution des électronégativités (E.N.) des éléments d'une période.

5a- A quelle situation physique correspond un fort P.I. ? Est-il normal qu'un élément ayant un fort P.I. ait une forte E.N. ?

5b- A quelle situation physique correspond une forte affinité électronique ? Est-il normal qu'un élément ayant une forte A.E. ait une forte E.N. ?

5c- Mulliken proposa de définir E.N. par la formule suivante :

$$E.N.(A) = k[P.I.(A) + A.E.(A) + cste]$$

où k est une constante homogène à l'inverse d'une énergie.

Une telle définition est-elle, eu égard aux questions 5a et 5b justifiable ?

5d- Connaissant l'évolution des P.I. et A.E. au cours d'une période, comment évolue l'E.N. ?

6- Evolution de la taille des orbitales.

6a- Représenter sur un même graphe, la dépendance radiale des orbitales 1s et 2s de l'atome de fluor sachant que :

$$1s = [Z_1^3 / (\pi a_0^3)]^{1/2} \exp(-Z_1^* r / a_0)$$

$$2s = [Z_2^3 / (32\pi a_0^3)]^{1/2} [2 - (Z_2^* r) / a_0] \exp(-Z_2^* r / 2a_0)$$

6b- Pour quelles raisons une orbitale 2s est-elle beaucoup plus diffuse qu'une orbitale 1s ?

- 6c-** Sachant qu'une liaison chimique correspond au "partage" de 2 électrons par 2 atomes et que la distance séparant 2 atomes de fluor dans la molécule vaut environ $2a_0$, quel type d'électrons (1s ou 2s) peut participer à cette liaison ?
- 6d-** On peut estimer le caractère plus ou moins diffus d'une orbitale en définissant le rayon d'une orbitale comme la ρ pour laquelle la densité de probabilité radiale associée à un électron le plus externe possible est maximale.
Comment évolue ρ pour l'orbitale 2s lorsqu'on parcourt le 2nde période ?
- 6e-** Les tendances générales devraient-elles être modifiées si l'on s'intéressait à la 3^{ième} période de la classification périodique ?

Données : Constantes de Slater :

groupe de l'électron étudié	Contribution des autres électrons						
	couches n-2, n-3	couche n-1	autres électrons de niveau n				couches supérieures
			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

Correction :

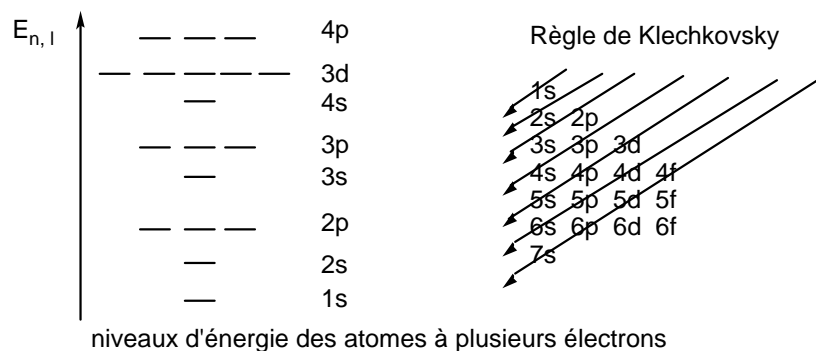
I- Structure de la classification périodique.

1- La configuration électronique 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.

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

Les O.A. sont remplies :

- Par ordre de niveau d'énergie croissant selon la **règle de Klechkovsky** :



- **Règle de Hund** : l'état minimum d'énergie est celui pour lequel le spin est maximum ;
 - **Règle d'exclusion de Pauli** : 2 électrons diffèrent par au moins 1 des 4 nombres quantiques c'est-à-dire au plus 2 électrons par O.A.
- 2- Les 4 premières lignes de la classification périodique sont constituées de 2 colonnes qui correspondent au remplissage d'orbitales atomiques ns à 2 électrons, puis de 10 colonnes correspondant au remplissage d'orbitales atomiques $(n-1)d$ (pas nécessairement occupées pour les 3 premières périodes car ces orbitales n'existent que pour $n > 3$ et occupées à 10 éléments à partir de $n = 4$ ce qui correspond à l'occupation maximale de ces orbitales atomiques d) et enfin de 6 colonnes.
- 3- Les éléments de la dernière colonne sont appelés **gaz rares** ; ils ont leur sous-couche de nombre quantique principal n complètement remplie et sont par conséquent particulièrement stables.
- 4- Il s'agit d'éléments de transition de configuration électronique $ns^2 (n-1)d^0$ ou $1 (n-2)f^x$ avec $1 \leq x \leq 14$. Ils appartiennent à la famille des **lanthanides**.

II- Evolution des propriétés au cours de la période.

- 1- Le terme de période est justifié par le fait que les propriétés physiques ou chimique évoluent "périodiquement" et sont *quasi-analogues* pour chaque colonne avec néanmoins une évolution lorsqu'on se déplace dans une colonne
- 2- Evolution de l'énergie des orbitales dans une période.

2a- La charge effective Z^* "ressentie" par un électron 1s s'exprime en fonction de Z :

$$Z_{1s}^* = Z - 0,31$$

Elle augmente lorsqu'on se déplace dans une période de la gauche vers la droite puisque Z augmente d'une unité.

2b- La charge effective Z^* "ressentie" par un électron (2s ou 2p) s'exprime en fonction de Z :

$$Z_{2s,2p}^* = Z - 2 \times 0,85 - (Z - 3) \times 0,35 = 0,65(Z - 1)$$

Elle augmente également lorsqu'on se déplace dans une période de la gauche vers la droite.

2c- L'énergie d'un électron 1s et celle d'un électron (2s ou 2p) vaut :

$$E_{1s} = -R_H Z_{1s}^{*2} \quad E_{2s,2p} = \frac{-R_H Z_{2s,2p}^{*2}}{4}$$

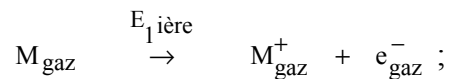
elles diminuent donc avec Z^*

2d- L'énergie totale de ces éléments s'expriment en fonction de Z :

$$E_{\text{totale}} = 2E_{1s} + (Z - 2)E_{2s,2p} = E_A$$

- 3- Evolution des potentiels d'ionisation (P.I.) des éléments d'une période.

3a- Le potentiel (ou énergie) de première ionisation d'un élément est l'énergie qu'il faut fournir à cet élément en phase gazeuse pour lui arracher un électron (considéré en phase gazeuse) et former son ion en phase gazeuse soit :



ce potentiel est positif ; il s'exprime en Joule.

3b- L'énergie, en fonction de Z , d'un cation $A^+ (1s)^2 (2s,2p)^{Z-3}$ des éléments de la 2^{nde} période se calcule à partir :

- des charges effectives :

$$Z_{1s}^{*A^+} = Z - 0,31$$

$$Z_{2s,2p}^{*A^+} = Z - 2 \times 0,85 - (Z - 4) \times 0,35 = Z \times 0,65 - 0,3$$

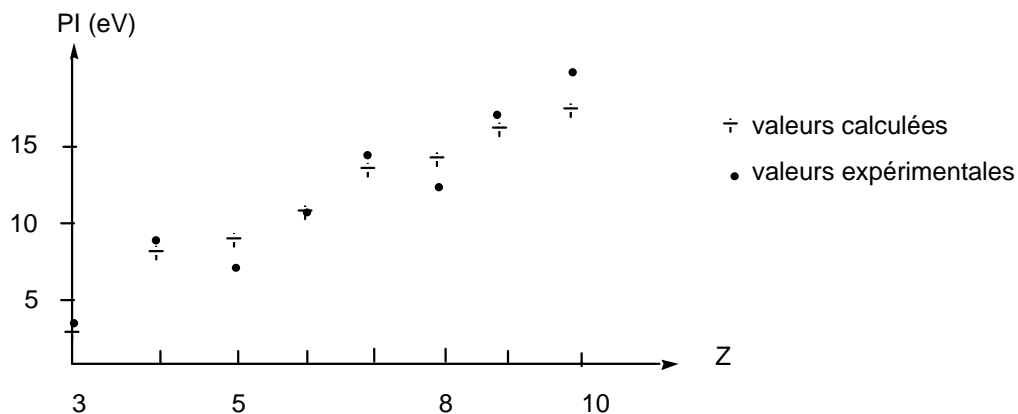
- On en déduit l'énergie totale du cation :

$$E_{A^+} = -R_H \left[(Z - 0,31)^2 \times 2 + \frac{1}{4} (Z - 3)(0,65Z - 0,3)^2 \right]$$

- 3c- L'expression du P.I. est :

$$PI(A) = E_{A^+} - E_A = \frac{1}{4} \left[(0,65)^2 (Z - 2)(Z - 1)^2 - (Z - 3)(0,65Z - 0,3)^2 \right] \text{ (en eV)}$$

- 3d- La représentation sur une même courbe d'énergie des éléments A, de leur cation A^+ et du P.I. en fonction de Z donne :

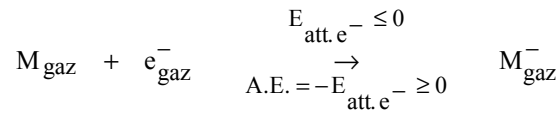


L'évolution globale est en accord avec les points expérimentaux sauf pour Be et O.

- 3e- En réalité une anomalie se produit au niveau de l'azote et de l'oxygène, anomalie ne pouvant être expliquée par le modèle simple de Slater. Pour en rendre compte, on admet qu'une couche 1s, 2s ou 2p à moitié remplie (ici couche 2p) confère à l'élément une stabilité supplémentaire (configuration à spin maximal) ce qui est le cas pour N et O^+ . Il est donc relativement difficile d'arracher un électron à N (particulièrement stable) et relativement facile d'en arracher un à O car O^+ est relativement stable. On explique ainsi cette anomalie dont ne rend pas compte le modèle de Slater.
- 3f- Au niveau du Be, il est difficile d'arracher des électrons de type 2s plus profond en énergie que l'électrons 2p arraché pour le bore car d'après la règle de Klechkowsky ces électrons 2p sont placés sur une sous-couche 2p plus haute en énergie que la sous-couche 2s alors que le modèle de Slater considère que ces 2 O.A. ont même niveau énergétique.

- 4- Evolutions des affinités électroniques (A.E.) des éléments d'une période.

4a- L'affinité électronique (grandeur positive en générale) est l'opposé de l'énergie d'attachement électronique (ou est égale à l'énergie d'ionisation de l'anion M^-) c'ad l'énergie que cède l'atome lorsqu'il capte un électron (grandeur négative en général) :



4b- On constate que l'A.E. augmente lorsque l'on parcourt de gauche à droite une période puisqu'en première approximation, on montre que l'A.E. varie comme la valeur absolue de l'énergie de l'O.A. la plus haute occupée.

4c- En réalité, les résultats précis de l'A.E. présentent une anomalie au niveau de l'azote et l'oxygène. On l'explique facilement en considérant comme précédemment que des configurations pour les lesquelles une sous-couche 2p est à moitié remplie est particulièrement stable. C'est le cas de l'azote qui a une affinité électronique faible alors que celle du carbone est grande.

5- Evolution des électronégativités (E.N.) des éléments d'une période.

5a- Un fort P.I. correspond au fait que l'atome attire les électrons. Il est donc normal qu'un élément ayant un fort P.I. ait une forte E.N..

5b- Une forte affinité électronique correspond au fait que l'atome attire les électrons. Il est donc normal qu'un élément ayant une forte A.E. ait une forte E.N..

5c- Mulliken proposa de définir E.N. par la formule suivante :

$$E.N.(A) = k[P.I.(A) + A.E.(A) + cste]$$

où k est une constante homogène à l'inverse d'une énergie

Une telle définition est donc, eu égard aux questions **5a** et **5b** justifiable puisque l'E.N. est ainsi proportionnelle à P.I. et A.E..

5d- Connaissant l'évolution des P.I. et A.E. au cours d'une période, l'E.N. augment donc dans une période de la gauche vers la droite.

6- Evolution de la taille des orbitales.

6a- Voir ci-dessous.

6b- Une orbitale 2s est beaucoup plus diffuse qu'une orbitale 1s puisqu'elle atteint son maximum en $2a_0$ alors que l'orbitale 1s l'atteint en a_0 . Le carré de l'O.A. représentant une densité de

probabilité de présence, l'électron décrit par une O.A. 2s est donc plus "éloigné" du noyau. Cette O.A. est donc plus diffuse (rayon de l'O.A. plus élevé).

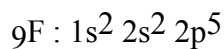
6c- Sachant qu'une liaison chimique correspond au "partage" de 2 électrons par 2 atomes et que la distance séparant 2 atomes de fluor dans la molécule vaut environ $2a_0$, l'O.A. (1s) étant nulle en $2a_0$, seuls les électrons 2s participent donc à la liaison puisque l'O.A. ne prend pas des valeurs nulle en $2a_0$.

6d- On peut estimer le caractère plus ou moins diffus d'une orbitale en définissant le rayon d'une orbitale comme la valeur ρ pour laquelle la densité de probabilité radiale associée à un électron le plus externe possible est maximale :

$$\rho = \frac{n^*}{(Z_{\text{eff}})^2} \cdot a_0$$

n ou n^* étant constante sur une période, ρ pour une O.A. 2s diminue lorsque Z augmente, il y a donc contraction de l'O.A. ce qui correspond bien à une diminution du rayon atomique dans une période de la gauche vers la droite.

6e- Idem pour la troisième période (car OA 3s et 3p concernées).



$$Z_{1s}^* = 9 - 0,31$$

$$Z_{2s,2p}^* = 9 - 2 \times 0,85 - 6 \times 0,35 = 5,2$$

