

Structure de l'atome et classification périodique

La compréhension des réactions chimiques nécessite de connaître la structure de la matière (atomes, molécules, ions, cristaux). Le composant de base de la matière est l'atome. Nous allons donc dans ce chapitre en étudier la structure et voir une classification de l'ensemble des atomes permettant une vision globale et rationnelle des atomes et de leurs propriétés.

I-	L'atome.	p. 2
	1- Définitions de base et ordre de grandeur.	p. 2
	2- Éléments chimiques et isotopes.	p. 3
II-	Quantification de l'énergie des atomes.	p. 5
	1- Onde électromagnétique, absorption et émission.	p. 5
	2- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.	p. 8
	3- Energie de l'hydrogène et des hydrogénoïdes.	p. 10
III-	Configuration électronique d'un atome.	p. 12
	1- Nombres quantiques.	p. 12
	2- Règles de remplissage des OA.	p. 13
	3- Applications, particularités, exceptions.	p. 16
	4- Electrons de cœur et de valence.	p. 19
IV-	Classification périodique.	p. 20
	1- L'idée de Mendeleiev.	p. 20
	2- La structure du tableau actuel.	p. 20
	3- Remplissage du tableau.	p. 21
	4- Quelques familles.	p. 22
	a. Les alcalins.	p. 23
	b. Les halogènes.	p. 23
	a. Les gaz nobles.	p. 23
	a. Les éléments de transition.	p. 24
V-	Evolution de quelques propriétés au sein de la classification périodique.	p. 25
	1- L'électronégativité.	p. 25
	2- Rayon atomique, rayon ionique	p. 27
	a. Hydrogène et hydrogénoïdes.	p. 27
	b. Le modèle de Slater : atomes polyélectroniques.	p. 27

I- L'atome.

1- Définition de base et ordres de grandeurs.

L'atome est neutre et est composé de :

Z protons de charge $+e$ et de masse $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27}$ kg

(A-Z) neutrons neutres de masse $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27}$ kg

Z électrons de charge $-e$ et de masse $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31}$ kg

Z est le **nombre de charge**

A est le **nombre de masse**

e est la charge élémentaire valant $1,6 \cdot 10^{-19}$ C

La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12 g de carbone 12. Cela correspond au nombre d'Avogadro :

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$$

On définit aussi le Faraday, charge d'une mole de charges élémentaires :

$$1.F = N_A \cdot e = 6,023 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \approx 96400.C$$

L'unité de masse atomique (u) est la fraction 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12 :

$$1 \text{ u} = 12 / (12 \cdot N_A) = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

C'est un peu moins que la masse d'un nucléon seul, du fait de la fameuse formule d'Einstein $E = mc^2$, justifiant l'énergie nucléaire obtenue par fission des atomes lourds ou par fusion des atomes légers. L'énergie de cohésion des nucléons dans le noyau correspond à une perte de masse du système des nucléons séparés.

Les nucléons (protons et neutrons) forment le noyau de l'atome dont le rayon est voisin de 10^{-14} m. Les électrons gravitent autour du noyau, dans des nuages électroniques, et forment le cortège électronique. Le rayon moyen de l'ensemble est voisin de 10^{-10} m (1 angström). Les atomes sont donc essentiellement constitués de vide. Pour s'en rendre compte, si la Terre ($R_T = 6400$ km) était un noyau, les limites de l'atome correspondant seraient à environ 200 fois la distance Terre Lune ($d = 300\,000$ km). Le mouvement des électrons est indéterminé, seule une probabilité de présence est connue.



Les électrons ($m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31}$ kg) sont 1000 fois plus légers que les nucléons ($m = 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg), ainsi le mouvement des électrons a peu d'influence sur le mouvement du noyau. Par ailleurs, pour le calcul de la masse d'un atome, on ne tiendra compte que de la masse du noyau :

$$m_{\text{atome}} \approx Z m_p + (A-Z) m_n + Z m_e \approx Z m_p + (A-Z) m_n$$

$$m_{\text{atome}} \approx A m_p$$

Ceci explique l'appellation nombre de masse pour A.

De plus, $N_A m_p \approx 1$ g, donc la masse atomique molaire est à peu près égale à A en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Puissances de 10 couramment utilisées au niveau microscopique :

le fermi (f)	10^{-15}
le pico (p)	10^{-12}
le nano (n)	10^{-9}
le micro (μ)	10^{-6}

2- Éléments chimiques et isotopes.

Z définit un élément chimique
A et Z définissent un nucléide
Deux nucléides d'un même élément chimique sont des **isotopes**
caractérisés, par **un même Z et un A différent**

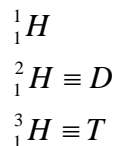
Un atome (nucléide) est symbolisé de la façon suivante :



où X est le symbole correspondant à l'élément chimique.

Il y a plus d'une centaine d'éléments chimiques dont 92 sont naturels et environ 1500 nucléides dont 300 sont naturels. L'uranium est l'élément le plus lourd, présent sur Terre à l'état naturel avec 92 protons.

Pour l'élément hydrogène, il existe trois isotopes :



Dans le cas particulier de l'élément hydrogène, il a été donné un nom propre à chaque isotope, le deutérium pour l'hydrogène 2, non radioactif, et le tritium pour l'hydrogène 3 radioactif.

Pour les isotopes des autres éléments, il n'y a pas de nom particulier, et on utilise le nom de l'élément suivi du nombre de masse. Par exemple pour l'élément carbone, l'isotope le plus courant est le carbone 12 mais il existe aussi le carbone 13 et le carbone 14 radioactif utilisé pour la datation, d'objets préhistoriques.

Les proportions des isotopes dont la nature sont caractérisées par les fractions molaires calculée par rapport à l'élément et sont appelées **abondances isotopiques naturelles**.

H : 99,985 %	D : 0,015 %	T : traces < 10^{-4} %
^{12}C : 98,89 %	^{13}C : 1,11 %	^{14}C : traces
^{35}Cl : 75,8 %	^{37}Cl : 24,2 %	

Lorsque le nombre de protons dans le noyau augmente, la répulsion électrostatique finit par l'emporter sur l'interaction forte, assurant la cohésion des nucléons au sein du noyau. La stabilité des noyaux lourds nécessite un ratio N/Z plus grand que pour les noyaux plus légers.

On peut donc distinguer deux catégories de noyaux :

* les noyaux stables qui correspondent à $N = Z$ pour les noyaux légers ($Z < 20$) et à $N \geq Z$ pour les autres noyaux.

* les noyaux instables radioactifs qui se transforment et tendent à revenir vers leur zone de stabilité :

noyau léger avec $N > Z$: émission β^-
noyau léger avec $N < Z$: émission β^+
noyau lourd : émission α

Plus le nombre des nucléons est important, plus l'atome est considéré comme « lourd ».

Au-delà de 92 protons, les atomes sont généralement très instables et ne peuvent exister que pendant des temps très courts. Cependant, la théorie prédit un « îlot de stabilité » pour des atomes constitués d'un nombre de protons bien supérieur à ceux de l'uranium. Différentes expériences dans plusieurs pays cherchent à créer des éléments de plus en plus massifs pour atteindre cet îlot de stabilité. L'élément le plus lourd synthétisé à ce jour possède 118 protons.

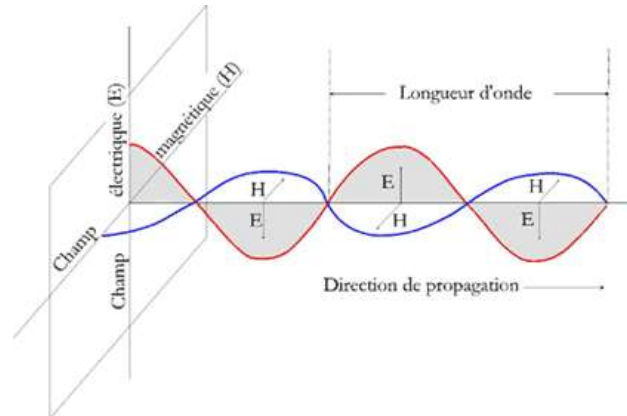
Les éléments dits "super-lourds" (comportant plus de 110 protons) sont généralement formés par réactions de fusion entre deux noyaux plus légers. Une des principales difficultés, rencontrées au cours de ces tentatives de synthèse d'éléments super-lourds provient de l'excitation générée inévitablement lors de leur formation par fusion. Or ces noyaux deviennent extrêmement instables lorsqu'ils sont excités et fissionnent en deux noyaux plus légers bien avant d'atteindre un détecteur qui permettrait leur observation directe. À cause de cette grande instabilité générée lors de la fusion, la possibilité de former de tels noyaux par cette méthode était jusqu'à présent très incertaine. Une approche originale permettant de mettre en évidence l'existence de ces éléments super-lourds et leur stabilité a été développée au GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, (CEA/CNRS), France) dans le cadre d'une collaboration entre différents laboratoires : au lieu de détecter le noyau composé super-lourd, c'est le temps mis par ce noyau pour fissionner qui a été mesuré.

Des événements de fission à des temps supérieurs à 10^{-18} s (un milliardième de milliardième de seconde) ont été observés pour des noyaux constitués de 120 et 124 protons. Ces noyaux ont été formés par bombardement de cibles de nickel Ni et de germanium Ge par des ions d'uranium U accélérés par le GANIL. Ils ont été identifiés grâce à Indra, un détecteur de noyaux et particules chargées couvrant quasiment tout l'espace autour des cibles. Ce temps de 10^{-18} s est certes très court, mais à l'échelle des temps de vie nucléaires il est suffisamment long pour signer sans ambiguïté la formation des éléments de 120 et 124 protons et pour leur attribuer une grande stabilité vis-à-vis de la fission lorsqu'ils ne sont pas excités. Ces résultats ouvrent des perspectives nouvelles dans la course aux éléments super-lourds et dans la localisation d'un « îlot de stabilité ».

II- Quantification de l'énergie des atomes.

Dire qu'une **grandeur est quantifiée** signifie qu'elle **ne peut pas prendre toutes les valeurs possibles**, mais seulement certaines. Il peut tout de même y avoir une infinité de valeurs permises mais dont la répartition sera discrète ou par bandes.

1- Ondes électromagnétiques, absorption et émission.



Les **ondes électromagnétiques** correspondent à un champ électrique et un champ magnétique qui se propagent à travers l'espace.

Une onde lumineuse est une onde électromagnétique caractérisée par :

- sa **longueur d'onde dans le vide** λ_0
- sa **période T** ou sa **fréquence** $\nu = \frac{1}{T}$

La **longueur d'onde dans le vide** λ_0 correspond à la périodicité spatiale de l'onde électromagnétique quand elle se propage dans le vide. Cela signifie, qu'à un instant donné, on retrouve le même champ électrique à chaque fois que l'on se déplace de cette longueur d'onde dans le sens de propagation de l'onde.

La **période T** correspond à la périodicité temporelle de l'onde électromagnétique. Cela signifie, qu'à un endroit donné on retrouve le même champ électrique à chaque fois que l'on attend un nombre entier de période.

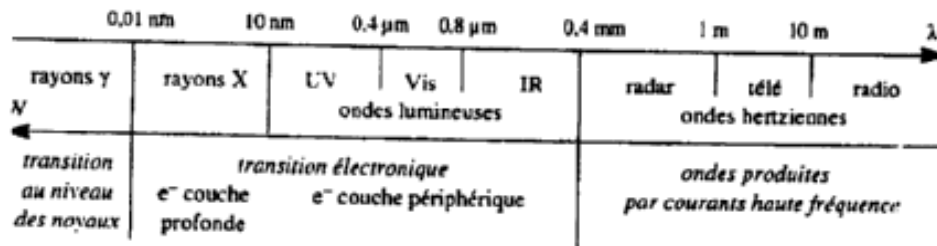
On définit aussi la **fréquence ν** qui est l'inverse de la période et s'exprime en Hertz (Hz). Cette fréquence est homogène à l'inverse d'un temps, et exprime le nombre de périodes se produisant pendant une seconde.

On a alors la relation :

$$\lambda_0 = cT = \frac{c}{\nu}$$

où **c** est la **célérité** (vitesse) de la lumière dans le vide valant environ 300 000 km.s⁻¹.

En fonction de la longueur d'onde dans le vide, on définit les différents domaines des ondes électromagnétiques :



Domaines des différentes ondes électromagnétiques

Le domaine du visible s'étend environ de 400 nm (violet) à 770 nm (rouge).

On peut remarquer que le domaine des ondes électromagnétiques visibles est très petit par rapport aux domaines de toutes les ondes électromagnétiques, allant des plus énergétiques (rayons gamma et rayons X) aux moins énergétiques comme les ondes radio.

La lumière, onde électromagnétique peut être aussi vue comme un faisceau de particules sans masses appelés **photons**. En effet, certains phénomènes physiques s'interprètent à l'aide du modèle ondulatoire, comme les interférences, et d'autres à l'aide du modèle corpusculaire, comme l'émission et l'absorption de photons par la matière. C'est la **dualité onde-corpuscule**.

L'énergie correspondant à un photon (« grain d'énergie ») est :

$$E = h\nu$$

Où $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck.

Par exemple des photons de longueur d'onde dans le vide 500 nm correspondent à une énergie :

$$E = h\nu = hc/\lambda_0 = 6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 / 500 \cdot 10^{-9} = 3,98 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

On définit alors une unité énergétique adaptée à l'atome :

L'électron-volt (eV) est l'énergie électrostatique (qV) correspondant à une charge élémentaire e placée au potentiel de 1 V, donc :

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

L'énergie du photon de longueur d'onde dans le vide 500 nm est donc : 2,49 eV.

La dualité onde-corpuscule s'applique à tout corps.

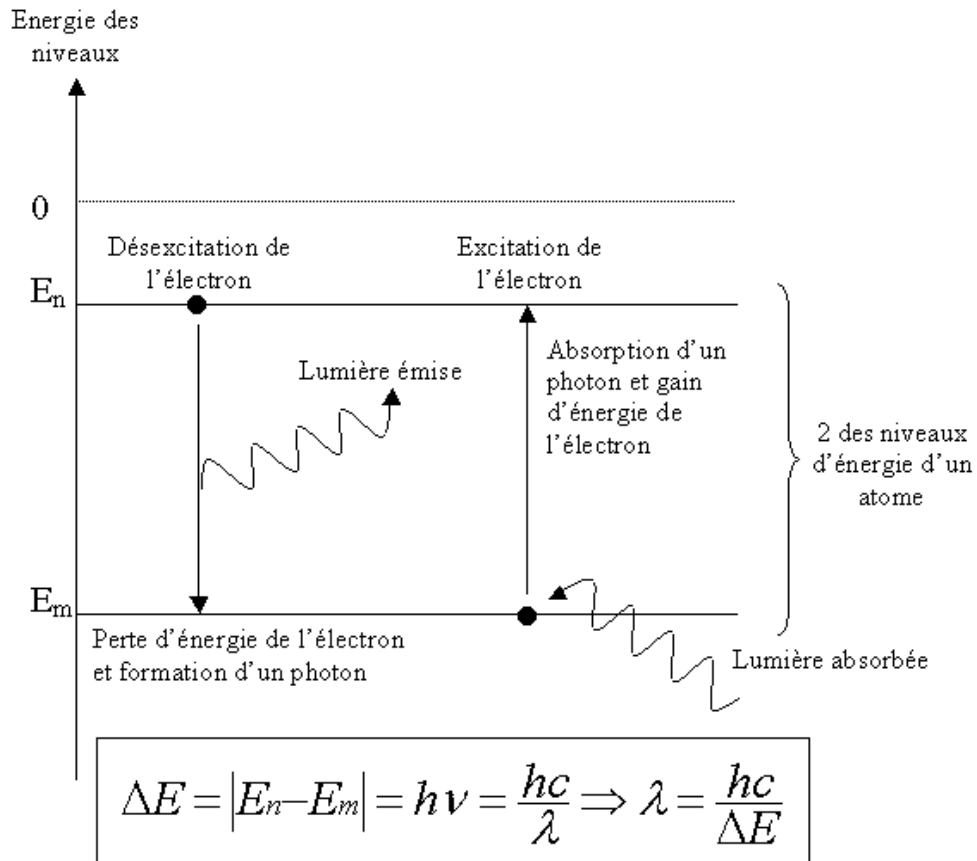
La longueur d'onde de de Broglie associée à toute particule est :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

où p est la quantité de mouvement de cette particule

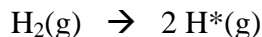
L'émission ou l'absorption de photons est régie par un principe de conservation de l'énergie, à savoir que l'énergie du photon émis ou absorbé par la matière est exactement égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques entre lesquels la transition a lieu.

Dans le schéma ci-dessous, on considère une transition entre deux niveaux E_n et E_m d'un constituant de la matière (atome, molécule, ion) :

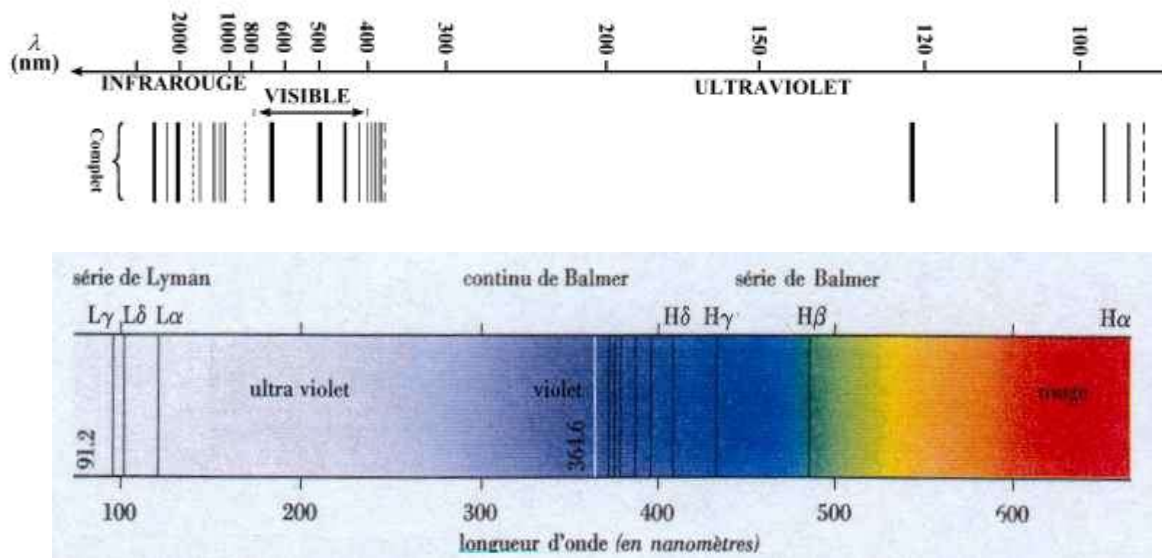


2- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

Pour obtenir le spectre d'émission des atomes d'hydrogène, un échantillon de molécules de dihydrogène gazeux excitées par des décharges électriques conduisant à la rupture de la liaison et à la formation d'atomes d'hydrogène dans un état excité, selon la réaction suivante :



On observe alors une émission de photons, dont on peut analyser le spectre (distribution des longueurs d'ondes émises), à l'aide d'un système optique dispersif (réseau, prisme) :



On observe alors des raies lumineuses dans le spectre d'émission qui se trouvent dans les domaines de l'ultraviolet (UV), du visible et de l'infrarouge (IR). On observe d'ailleurs uniquement 4 raies dans le visible ($n=2$; $n'=3, 4, 5$ ou 6). Ces séries de raies portent le nom de leur inventeur et sont caractérisées par leur nombre d'onde vérifiant :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

où n' et n sont des entiers naturels différents de 0 tels que $n' > n$ et R_H est la **constante de Rydberg** relative à l'atome d'hydrogène. $R_H = 1,09 \text{ cm}^{-1}$.

Les premières raies spectrales de l'hydrogène que l'on ait étudiées sont situées dans le domaine visible du spectre, bien qu'elles aillent en se resserrant vers une limite située dans le proche ultraviolet.

Cette série de raies s'appelle la "série de Balmer", du nom du physicien suisse ayant découvert la loi qui régit l'espacement en longueurs d'onde des raies. Les premières raies sont numérotées au moyen de l'alphabet grec. La première raie, H_α a la longueur d'onde 656,2 nm elle est donc rouge ; la seconde, H_β , est bleue à 486,1 nm, la troisième, H_γ est violette à 434,0 nm, et ainsi de suite.

Les dernières sont très rapprochées ; il n'y a plus de raies pour des longueurs d'onde plus courtes que 364,6 nm. Cette longueur d'onde limite est la "limite de la série de Balmer".

Chaque série correspond à une valeur de n donnée correspondant à la formule de σ donnée ci-dessus :

Série de Lyman	$n = 1$	UV lointain
Série de Balmer	$n = 2$	visible et UV proche
Série de Paschen	$n = 3$	IR
Série de Brackett	$n = 4$	IR
Série de Pfund	$n = 5$	IR

Pour tous les atomes, des spectres de raies sont aussi obtenus aussi bien en émission qu'en absorption.

Remarque :

- Si on réalise un spectre d'absorption de l'atome d'hydrogène on obtiendra une seule série de raies noires correspondant à la série de Lyman :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

- La mécanique classique ne permet pas d'interpréter ce résultat, puisqu'en appliquant la relation fondamentale de la dynamique newtonienne au système de l'électron et du noyau, on obtiendrait toutes les énergies possibles pour ce système. C'est pourquoi, afin d'interpréter ces résultats expérimentaux il est nécessaire d'utiliser :

La Mécanique Quantique

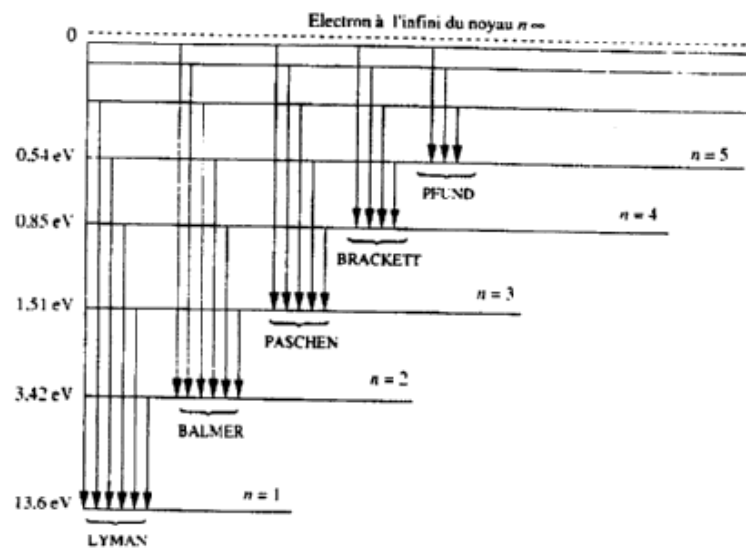
3- Energie de l'hydrogène et des hydrogénoïdes.

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène permet d'accéder à tous les écarts énergétiques entre niveaux énergétiques possibles de cet atome.

Puisque le spectre d'émission comprend des raies de longueur d'onde bien précise et que l'émission d'un photon d'énergie $E = hc/\lambda$ correspond au passage d'un électron d'une énergie à une énergie inférieure, cela signifie que l'électron au sein de l'atome d'hydrogène ne peut pas avoir n'importe quelle valeur d'énergie et donc :

**L'énergie de l'atome d'hydrogène est quantifiée.
Il n'y a pas de continuum d'énergie pour une population d'atomes d'hydrogènes.
Ces remarques sont généralisables à tous les atomes, molécules et ions.**

L'énergie de l'atome d'hydrogène auquel l'électron a été arraché est choisie arbitrairement égale à 0 eV. Les niveaux énergétiques permis sont alors calculés à partir des longueurs d'onde émises, et on trouve alors le diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène :



Transitions correspondant à l'émission d'un photon

L'énergie des atomes d'hydrogène est quantifiée par le **nombre quantique principal n**, entier naturel non nul. Elle vérifie :

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2} = -\frac{E_0}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$$

R_y est la constante de Rydberg pour l'atome d'hydrogène exprimée en joule. Elle est en général notée E_0 lorsqu'elle est exprimée en eV :

$$R_y = 2,18.10^{-18} \text{ J}$$

On retrouve à l'aide de cette formule énergétique les résultats expérimentaux.

L'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène ne peut donc prendre que des valeurs bien précises. L'énergie est quantifiée :

n=1	état fondamental	-13,6 eV
n=2	premier état excité	-3,40 eV
n= 3	deuxième état excité	-1,51 eV
....etc		

L'électron de l'atome d'hydrogène passe du niveau n à un niveau n' supérieure par absorption d'un photon de fréquence donnée par la relation suivante :

$$\Delta E = E_{n'} - E_n = R_y \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = h\nu$$

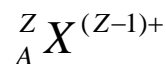
Relation entre R_H et R_y :

$$\sigma = \frac{R_y}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

donc

$$R_H = \frac{R_y}{hc}$$

Atome hydrogéoïde : atome de noyau chargé Ze auquel il ne reste qu'un électron. Un atome hydrogéoïde est donc symbolisé par :



Les énergies de tous les atomes, molécules, ions sont quantifiées.

Dans le cas le plus simple de l'atome d'hydrogène et des systèmes à un électron (aussi appelé systèmes hydrogéoïdes He^+ , Li^{2+} , ...), cette énergie ne dépend que d'un seul nombre quantique n (entier strictement positif) : nombre quantique principal.

$$E_{hydrogéoïde} = -\frac{R_y Z^2}{n^2}$$

Dans le cas plus compliqué des atomes polyélectroniques (à plusieurs électrons), l'énergie des électrons dépendra de plusieurs nombres quantiques.

Par exemple, l'hydrogéoïde de l'atome de carbone (C, Z = 6) est un ion C^{5+} , dont l'énergie d'ionisation à partir de son état fondamental vaut :

$$EI = E_\infty - E_1 = 0 + \frac{E_0 Z^2}{n^2} = 489,6 eV$$

III- Configuration électronique d'un atome.

1- Nombres quantiques.

Le nombre quantique principal n ne suffit pas à caractériser un électron dans un atome. Il faut d'autres nombres quantiques. Il en faut quatre en tout :

n	nombre quantique principal	$n \in \mathbb{N}^*$
l	nombre quantique secondaire ou azimuthal	$0 \leq l < n$
m	nombre quantique tertiaire ou magnétique	$-l \leq m \leq l$
m_s	nombre magnétique de spin	$m_s = + \text{ ou } - 1/2$

l et m sont des entiers

Une nomenclature permet de dire dans quel état se trouve un électron dans un atome. On dit que l'électron est dans une case quantique ou Orbitale Atomique (OA) $n x_m$, où x est une lettre dépendant de la valeur de l , et qu'il a un nombre magnétique de spin. L'OA dépend de trois nombres quantiques n , l et m . C'est la raison pour laquelle on parle de spinorbitale pour un électron donné.

A chaque n correspond un niveau (nomenclature peu employée):

$n=$	1	2	3	4	5	6
niveau	K	L	M	N	O	P

A chaque valeur de l correspond un sous-niveau :

$l=$	0	1	2	3	4
sous-niveau x	s	p	d	f	g

Les noms des différentes orbitales atomiques obtenues dans le cas de l'atome d'hydrogène sont :

$n=1$	$l=0$	$m=0$	1s
$n=2$	$l=0$	$m=0$	2s
	$l=1$	$m=+1$	$2p_{+1}$
		$m=0$	$2p_0$
		$m=-1$	$2p_{-1}$
$n=3$	$l=0$	$m=0$	3s
	$l=1$	$m=+1$	$3p_{+1}$
		$m=0$	$3p_0$
		$m=-1$	$3p_{-1}$
	$l=2$	$m=+2$	$3d_{+2}$
		$m=+1$	$3d_{+1}$
		$m=0$	$3d_0$
		$m=-1$	$3d_{-1}$
		$m=-2$	$3d_{-2}$

...etc

L'énergie de l'électron dépend de n pour l'hydrogène et les hydrogénoïdes et de (n, l) pour les électrons des atomes polyélectroniques.

Pour l'hydrogène et les hydrogénoïdes, le nombre d'orbitales atomiques correspondant à la même valeur de l'énergie croît avec le nombre quantique principal n : **il y a n^2 fonctions dégénérées d'énergie** $-\frac{R_y Z^2}{n^2}$.

**Un électron dans un atome est caractérisé par quatre nombres quantiques :
 n, l, m et m_s .**

2- Règle de remplissage des OA.

Energie des orbitales atomiques. Règle de Klechkowsky :

Les niveaux d'énergie d'un électron dans un atome polyélectronique dépendent de n et de l , ce qui est différent de ce que l'on a obtenu pour un atome monoélectronique pour lequel l'énergie des fonctions propres ne dépend que de n .

**$E_{n,l}$ augmente avec $(n+l)$.
Pour une même valeur de $(n+l)$, l'énergie la plus élevée correspond au n le plus grand.**

Conséquences :

Des orbitales atomiques de même n et de même l sont dégénérées ($2p_x$ et $2p_y$).

La couche 2 admet deux sous-couches de niveau d'énergie différent, la sous-couche $2s$ et la sous-couche $2p$. La $2p$ étant plus haute en énergie que la $2s$.

Le classement par ordre d'énergie croissante est donc :

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s,

La conséquence essentielle est que les différents couches vont s'interpénétrer en énergie : la sous-couche $4s$ ($n+l = 4$) est plus basse en énergie que la sous-couche $3d$ ($n+l = 5$).

Remarque :

Différents moyens techniques sont à notre disposition pour se rappeler cet ordre.

La succession des OA se fait toujours dans l'ordre suivant :

	xs ($x>0$)	(x-2)f ($x>5$)	(x-1)d ($x>3$)	xp ($x>1$)
n+l =	x	x+1	x+1	x+1

Dans le tableau suivant, le déplacement à $(n+1)$ croissant en démarrant par le n le plus petit se fait, en descendant de droite à gauche et en montant de gauche à droite, tout en commençant bien sur à la $1s$. On retrouve ainsi l'ordre des OA par énergie croissante :

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

Le problème qui se pose alors est de placer les Z électrons de l'atome dans les diverses couches ou divers niveaux d'énergie. Pour obtenir **l'état fondamental de l'atome**, il faut placer les électrons par ordre croissant de niveau d'énergie. Les autres répartitions électroniques correspondront à des **états excités de l'atome**.

Règle de Klechkowsy : Dans les atomes polyélectroniques dans leur état fondamental, les sous-couches se remplissent par $(n+l)$ croissant. Pour deux valeurs égales de $(n+l)$ c'est la sous-couche de n le plus petit qui se remplit en premier.

Remarque : Il y a des exceptions à cette règle lorsque par promotion d'un électron dans une couche d'énergie supérieure, on peut obtenir des sous-couches remplies ou demi-remplies. Nous verrons ces exceptions plus tard.

Pour donner la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental, il faut donc savoir combien d'électrons peuvent être placés dans chaque OA, puis dans chaque sous-couche. La réponse à cette question est donnée par le principe d'exclusion de Pauli.

Principe d'exclusion de Pauli :

La mécanique quantique montre que deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique : ceci résulte de propriétés d'antisymétrie des fonctions d'onde correspondant à des corps de spin demi-entier comme les électrons. Il est évidemment impossible pour nous de démontrer quoi que ce soit et nous admettons donc le résultat, connu sous le nom de "**principe de Pauli**" :

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas être dans le même état quantique (n, l, m, m_s) .

Conséquences :

Si deux électrons ont un même nombre quantique magnétique de spin, ils occupent obligatoirement deux orbitales atomiques différentes.

Dans une orbitale atomique (définie par n , l et m), les électrons ont un nombre quantique magnétique de spin différent. **Il y a donc au maximum deux électrons par orbitale atomique.**

Pour un niveau d'énergie donné, n et l sont fixés, on a $2l+1$ valeurs possibles pour m et 2 valeurs possibles pour m_s .

Dans le niveau (n,l) , on peut placer au maximum $2(2l+1)$ électrons.

Niveau ns	2 électrons
Niveau np	6 électrons
Niveau nd	10 électrons
Niveau nf	14 électrons

La notation utilisée est la suivante : on indique le sous-groupe d'orbitales dégénérées, suivi en exposant du nombre d'électrons qui occupent ce niveau d'énergie.

Exemple : l'état fondamental de l'atome de Lithium ($Z = 3$) est : $1s^2 2s^1$.

Maintenant que l'on sait combien d'électrons sont placés dans un sous-groupe d'OA dégénérées (p, d ou f), on peut se demander comment ils se répartissent dans ce sous-groupe. La règle de Hund répond à cette question.

Règle de Hund :

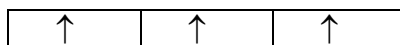
Lorsqu'on dispose de plusieurs orbitales dégénérées de même énergie, les électrons sont placés de façon à occuper le maximum d'orbitales atomiques (m différents) avec des spins parallèles (même m_s).

Exemple : si on doit placer 3 électrons dans le niveau 2p d'un atome: Les valeurs de (m , m_s) seront :

$$(-1, 1/2), (0, 1/2), (1, 1/2)$$

On aurait pu également mettre $-1/2$ partout à la place de $1/2$.

Pour représenter ceci, on utilise parfois la notation en cases quantiques :



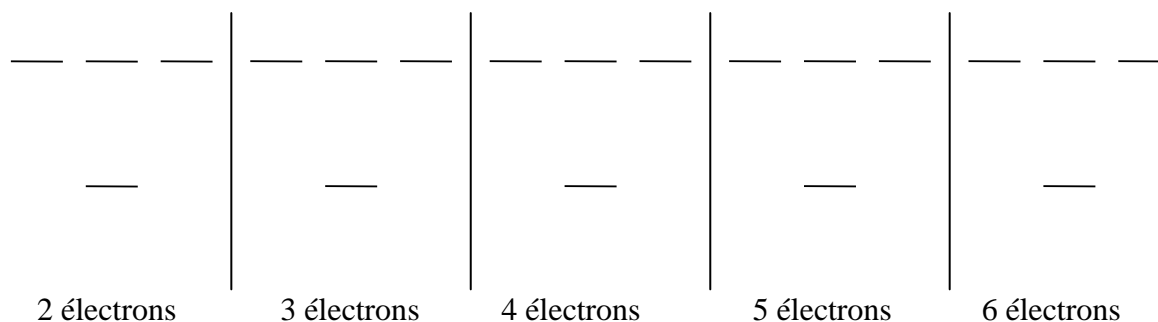
Si on doit placer 4 électrons, le dernier est placé avec un m_s différent dans n'importe laquelle des cases qui matérialisent les O.A 2p :



Ceci s'explique du fait d'une énergie d'appariement déstabilisante. On tient alors dans ce cas des interactions électron-électron, dont ne tient pas compte la règle de Klechkowsky.

Application :

Remplir le diagramme énergétique suivant pour obtenir le remplissage de la configuration électronique fondamentale afin de respecter la règle de Hund.



Il est possible de vérifier expérimentalement la règle de Hund car la présence d'électrons célibataires dans un atome, une molécule, un ion,... lui confère des propriétés magnétiques particulières.

On dit d'une espèce qu'elle est **diamagnétique**, si elle ne possède pas d'électron célibataire.

On dit d'une espèce qu'elle est **paramagnétique**, si elle possède un (ou plusieurs électrons) célibataire(s).

Récapitulatif :

Il ne reste donc qu'à placer les électrons de l'atome ou éventuellement de l'ion dans les niveaux d'énergie, ou dans les états électroniques possibles, en commençant à remplir les niveaux les plus bas en énergie, et en respectant le principe de Pauli et la règle de Hund. L'ordre des niveaux est donné par la règle de Klechkowsky.

3- Applications, particularités, exceptions.

Atomes : donner la configuration électronique des atomes suivants dans leur état fondamental.

Azote	N	Z = 7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Magnésium	Mg	Z = 12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Chlore	Cl	Z = 17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Fer	Fe	Z = 26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
Indium	In	Z = 49	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$
Praséodyme	Pr	Z = 59	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^3$
Lutetium	Lu	Z = 71	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{10} 5d^1$

Ion : donner la configuration électronique des ions suivants dans leur état fondamental. Pour cela, à partir de la configuration électronique de l'atome correspondant dans son état fondamental, on retire ou on ajoute le nombre d'électrons correspondant à la charge de l'ion correspondant.

Ion magnésium II	Mg^{2+}	$Z = 12$	$1s^2 2s^2 2p^6$
Ion césium I	Cs^+	$Z = 55$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$
Ion chlorure	Cl^-	$Z = 17$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Ion oxyde	O^{2-}	$Z = 8$	$1s^2 2s^2 2p^6$

Remarques :

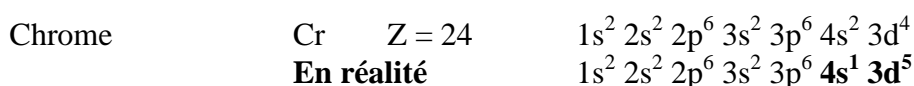
- La configuration électronique des ions précédents est constituée de sous-groupe d'OA dégénérées totalement remplis et correspond à une couche totalement remplie (voir règle de stabilité maximale).
- Pour les ions simples le degré d'oxydation de l'élément ou son nombre d'oxydation (no), écrit en chiffres romains) correspond au nombre d'électrons perdus (compté positivement) ou gagné (compté négativement) par rapport à l'atome.



Ion de métaux du bloc d : Pour les métaux du bloc d (configuration électronique se terminant par $(x-1)d$), ce sont les électrons xs qui sont arrachés en premier. En effet, bien que les OA xs soient plus basses en énergie que les OA $(x-1)d$, les électrons s sont plus à l'extérieur de l'atome que les électrons d .

Ion fer II	Fe^{2+}	$Z = 26$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$
Ion fer III	Fe^{3+}	$Z = 26$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$
Ion zinc II	Zn^{2+}	$Z = 30$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^{10}$
Ion titane IV	Ti^{4+}	$Z = 22$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^0$
Ion manganèse II	Mn^{2+}	$Z = 25$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$

Exceptions : Du fait des interactions électron-électron non prises en compte par la règle de Klechkowsky, des exceptions à cette règle existent. Le premier élément pour lequel ce type d'exception existe est le chrome Cr ($Z = 24$) :



En tenant compte des interactions entre électrons dans un sous-groupe d'OA dégénérées, on se rend compte que l'obtention d'un sous-groupe d'OA dégénérées ou vide, ou à moitié ou complètement rempli abaisse l'énergie du système. Si la promotion d'un électron dans un niveau d'énergie supérieure induit ce genre de remplissage électronique et que l'utilisation d'une OA d'énergie supérieure est compensée énergétiquement par ce facteur favorable alors

il y a exception. On peut comprendre, pourquoi les exceptions n'existent qu'à partir d'une certaine valeur de Z (en l'occurrence Z = 24), en observant que plus Z est élevé plus les derniers niveaux remplis sont proches énergétiquement et donc moins l'utilisation d'une OA d'énergie supérieure augmente l'énergie.

Cuivre	Cu	Z = 29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$
		En réalité	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$
Molybdène	Mo	Z = 42	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^4$
		En réalité	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^5$
Argent	Ag	Z = 47	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^9$
		En réalité	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$

Comme plus Z augmente, plus les niveaux sont proches énergétiquement, le nombre d'exceptions augmente et certaines exceptions peuvent correspondre à la promotion de plusieurs électrons dans un niveau supérieur :

Palladium	Pd	Z = 46	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^8$
		En réalité	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0 4d^{10}$

Pour les exceptions la promotion des électrons pour obtenir une répartition favorable peut se faire de **s vers d** ou **f** et de **f vers d** pour obtenir une répartition favorable pour le sous-groupe f.

Lanthane	La	Z = 57	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^1$
		En réalité	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^0 5d^1$
Gadolinium	Gd	Z = 64	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^8$
		En réalité	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^7 5d^1$

Il y a de nombreuses exceptions à la règle de Klechkowsky, indiquées par * dans la classification périodique suivante :

Le tableau périodique ci-dessous présente les configurations électroniques des éléments de Z=1 à Z=118. Les exceptions à la règle de Klechkowsky sont indiquées par un astérisque (*). Les configurations sont écrites sous la forme $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^x 5d^y 6p^z$.

Nous verrons par la suite que la place dans la classification périodique est liée à la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental.

L'ordre d'écriture des OA est parfois modifiée de la façon suivante :

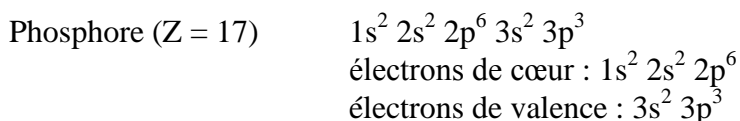
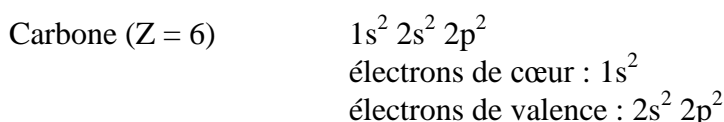
Fer	Fe	Z = 26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
Indium	In	Z = 49	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$
Praséodyme	Pr	Z = 59	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$
Lutetium	Lu	Z = 71	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$

Je ne trouve pas cette notation très pratique.

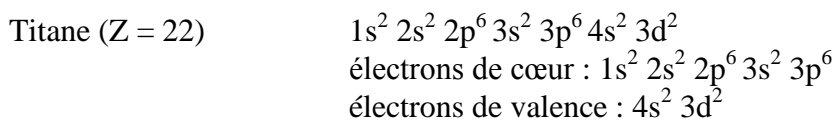
4- Electrons de cœur et de valence.

Une fois la répartition électronique connue pour l'état fondamental d'un atome, il est intéressant de distinguer des électrons de cœur (plus basse énergie, plus grande proximité du noyau) des électrons de valence (plus haute énergie, plus éloignés du noyau) qui interviendront pour la compréhension des propriétés chimiques et la formation des liaisons (interaction avec le milieu extérieur à l'atome). Ceux de valence sont en effet les électrons les plus externes.

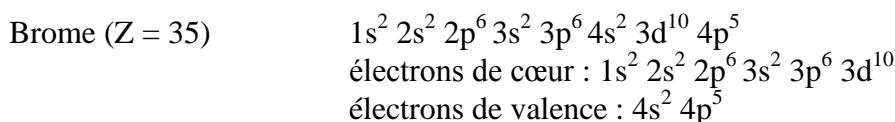
Le plus souvent les électrons de valence sont ceux qui occupent les niveaux de nombre quantique n le plus élevé.



Lorsqu'il y a interpénétration des niveaux n, les électrons de valence sont ceux correspondant aux niveaux de n le plus grand et aux niveaux remplis après le premier niveau de n le plus grand (ns).



Mais les électrons d font partie des électrons de cœur si la couche d est complète :



Les électrons de cœur sont plus énergétiquement liés au noyau que les électrons de valence.

IV- Classification périodique.

1- L'idée de Mendeleïv.

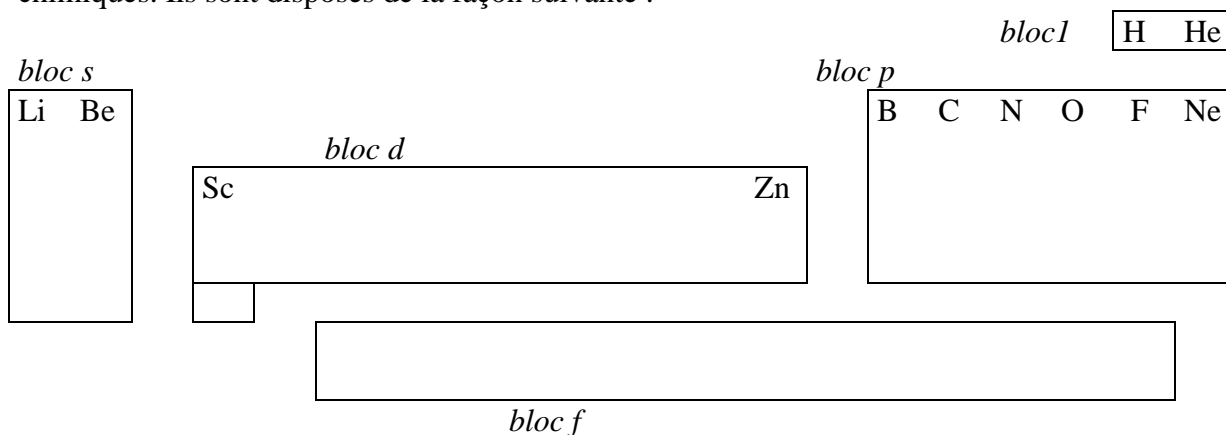
Moseley (1887-1915) a été le premier à utiliser le nombre atomique Z comme variable de classement des éléments. Auparavant, quelques chimistes avaient proposé un classement suivant la périodicité de certaines propriétés chimiques, et suivant la masse atomique. Parmi eux, Mendeleïv (1834,1907) est le plus connu. Le classement des 63 éléments connus à son époque lui ont permis de prévoir l'existence d'éléments qui n'étaient pas encore découverts, ainsi que l'essentiel de leurs propriétés chimiques. Il est le premier à avoir pressenti l'importance de ce tableau. Il procéda cependant à certaines inversions de masses atomiques à cause d'analogies de propriétés chimiques qui furent ensuite justifiées par l'étude des numéros atomiques Z :

élément	Co	Ni
M (g.mol⁻¹)	58,93	58,71
Z	27	28

L'idée maîtresse est de ranger dans une même colonne les éléments qui ont des propriétés chimiques très voisines tout en ayant des numéros et des masses atomiques différents ; le nombre de colonnes est imposé par un rangement croissant des numéros atomiques.

2- La structure du tableau actuel.

On regroupe actuellement les éléments en 5 blocs qui permettent de connaître immédiatement la configuration électronique d'un atome importante pour ses propriétés chimiques. Ils sont disposés de la façon suivante :



Le nom bloc s, p, d ou f correspond à la dernière OA remplie dans la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental.

Chaque ligne s'appelle aussi une période et débute par le remplissage d'une sous-couche ns puis finit par le remplissage d'une sous-couche np.

On rencontre sur la $x^{\text{ème}}$ ligne du tableau dans l'ordre lorsque la sous-couche existe :

x s	(x-2) f	(x-1) d	x p
------------	----------------	----------------	------------

le bloc 1 peut apparaître de différentes manière mais en général l'hydrogène (H) se trouve dans la première colonne du tableau périodique et l'hélium (He) dans la dernière.

On trouve donc :

- le bloc 1 qui contient H et He, He étant disposé dans la colonne des gaz nobles, car il en a les propriétés.
- le bloc s qui correspond à une orbitale du dernier électron (le plus haut en énergie dans l'état fondamental) de type s
- le bloc p qui correspond de même à une orbitale de type p pour le dernier électron.
- le bloc d qui s'insère entre les blocs s et p, à partir du moment où l'on remplit la sous couche 3d, puis 4d et 5d. Il contient trois lignes.
- le bloc f, comprenant deux lignes et qui s'intercale entre les blocs s et d à partir de la sous-couche 5d. Il correspond au remplissage des sous-couches 4f puis 5f.

3- Remplissage du tableau.

	1																			18		
1	1 H 1.0079																				2 He 4.0026	
2	3 Li 6.941	4 Be 9.0122										5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180					
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.305										13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948					
4	19 K 39.09	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.396	31 Ga 69.723	32 Ge 72.642	33 As 74.922	34 Se 78.966	35 Br 79.904	36 Kr 83.808				
5	37 Rb 85.46	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29				
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.33	57-71 La-Lu	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)				
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 Ac-Lr	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Ds (281)	111 Uuu (272)	112 Uub (285)		114 Uuq (289)								

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm (145)	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
138.91	140.12	140.91	144.24	(145)	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
(227)	232.04	231.04	238.03	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(262)

SOLIDE	LIQUIDE	GAZ	100 °C ☀ 101 kPa	ÉLÉMENT ARTIFICIEL
---------------	----------------	------------	------------------	---------------------------

La présentation de cette classification périodique est légèrement différente de la précédente pour le bloc f (voir exceptions La et Ac). Les noyaux radioactifs sont en blanc.

Il est lié au remplissage successif des différentes sous-couches selon l'ordre donné par la règle de Klechkowsky et correspond donc à un classement des électrons selon le numéro atomique ou nombre de charge Z croissant :

$Z = 1$	hydrogène	$1s^1$
$Z = 2$	hélium	$1s^2$
$Z = 3$	lithium	$1s^2 2s^1$
$Z = 4$	béryllium	$1s^2 2s^2$
ainsi de suite jusqu'à :		
$Z = 10$	néon	$1s^2 2s^2 2p^6$.

La couche 2 est alors pleine. On remplit de même les sous couche 3s et 3p du sodium Na jusqu'à l'Argon Ar. Ensuite vient la sous-couche 4s avec K et Ca. Alors commence le remplissage de la sous-couche 3d, correspondant aux éléments de transition.

Il est donc relativement facile de trouver la configuration électronique d'un atome à l'aide de sa position dans la classification périodique. Par ailleurs on utilise une nomenclature ([X] signifie configuration électronique de X, à n'utiliser qu'avec les gaz nobles) permettant de ne pas détailler les électrons de cœur n'ayant pas d'influence sur la formation des liaisons et la réactivité chimique.

F	$Z = 9$	[He] $2s^2 2p^5$	2 ^{ème} ligne, 17 ^{ème} colonne sans bloc d
Al	$Z = 13$	[Ne] $3s^2 3p^1$	3 ^{ème} ligne, 13 ^{ème} colonne sans bloc d
Ni	$Z = 28$	[Ar] $4s^2 3d^8$	4 ^{ème} ligne, 10 ^{ème} colonne
Pm	$Z = 61$	[Xe] $6s^2 4f^5$	6 ^{ème} ligne, 5 ^{ème} colonne du bloc f

Les éléments d'une même colonne (groupe, famille) possède donc la même configuration de valence. On observe donc dans la classification périodique, une périodicité dans la configuration fondamentale des atomes.

4- Quelques familles.

Les éléments qui sont dans une même colonne du tableau périodique ont des propriétés chimiques et forment une "famille" ou un "groupe". L'hydrogène est à part. Les colonnes sont numérotées de 1 à 18.

Certaines familles ont reçu un nom particulier :

- colonne 1 : Li, Na, K... les alcalins.
- colonne 2 : Ca, Sr, Ba, Ra les alcalino-terreux.
- colonnes 3 à 12 : bloc d les éléments de transition *pour la très grande majorité.*
- colonne 13 : B, Al, Ga... les métaux trivalents.
- colonnes 14 à 16 : les métalloïdes.
- colonne 17 : F, Cl, Br, I les halogènes.
- colonne 18 : He, Ne, Ar, Kr,... les gaz nobles (ex-gaz rares).

Dans la classification périodique la majorité des éléments sont des métaux. Il n'y a que dans la partie en haut à droite qu'il y a des non-métaux.

A titre d'exemple, nous allons voir les propriétés principales de quatre de ces familles.

a. Les alcalins.

Ce sont les éléments de la première colonne : Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.

L'hydrogène ne fait pas partie de cette famille. Ce n'est pas un métal et il forme deux ions, le proton H^+ ($1s^0$) et l'ion hydruure H^- très basique ($1s^2 = [He]$).

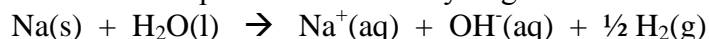
Ces éléments ont un seul électron de valence qu'ils vont pouvoir perdre assez facilement, afin d'obtenir une structure électronique de gaz noble.

Ce seront donc des **métaux**, fortement **réducteurs** :



Ils formeront essentiellement des composés ioniques, car l'ion sodium Na^+ est très stable du fait d'une configuration électronique de type gaz noble $[Ne]$.

Ils réagissent fortement avec l'eau pour donner du dihydrogène et des ions hydroxydes OH^- :

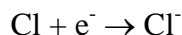


On dit aussi que ce sont des éléments **électropositifs**, car ce sont des atomes qui ont tendance à céder facilement des électrons.

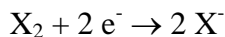
b. Les halogènes.

Ce sont les éléments de la 17^{ème} colonne : F, Cl, Br, I, At.

Il manque à ces éléments un électrons de valence pour obtenir la structure de gaz noble qui les suit. Ce seront donc de forts oxydants :

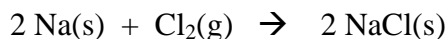


Au degré d'oxydation 0, il n'existe pas à l'état atomique, mais sous forme de molécule diatomique, dont l'état physique dans les conditions standard dépend de l'élément : $Cl_2(g)$, $Br_2(l)$ et $I_2(s)$. Les dihalogènes sont souvent notés X_2 , et on a donc la demi-équation électronique suivante :



On dit qu'ils sont fortement **électronégatifs**, car ce sont des atomes qui ont tendance à capter facilement des électrons.

La réaction, en phase sèche, du sodium métallique avec le dichlore gazeux est donc la réaction d'oxydoréduction suivante :



c. Les gaz nobles.

Ce sont les éléments de la 18^{ème} colonne ou dernière colonne. Ils se trouvent à l'état gazeux sur de grandes gammes de pression et de température à l'état atomique.

Leurs sous-couches et donc leurs couches électroniques sont toutes complètes, ce qui leur confère une stabilité particulière. Ils n'ont donc pas tendance à perdre ou gagner des électrons, en formant des ions, car ils perdraient alors ce facteur favorable. De même ils ne forment qu très rarement des molécules (contre-exemple : XeO_4).

Ils sont donc particulièrement inertes chimiquement.

d. Les éléments de transition.

On appelle élément de transition tout élément caractérisé par un sous-niveau d partiellement rempli, que ce soit à l'état atomique ou dans un état d'oxydation usuel (ion stable).

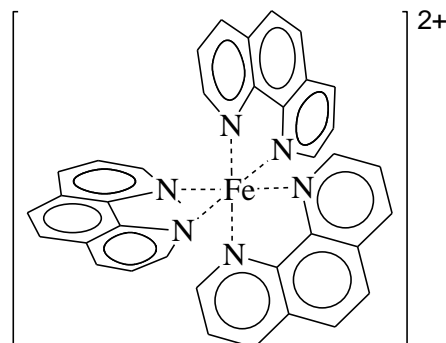
Le scandium Sc , $Ar\ 4s^2\ 3d^1$ est un élément de transition.

Par contre, le zinc Zn , $Ar\ 4s^2\ 3d^{10}$, existant aussi sous-forme Zn^{2+} , $Ar\ 4s^0\ 3d^{10}$, n'est pas un élément de transition.

Tous les éléments du bloc d sont des métaux. Les éléments situés à gauche ont des propriétés voisines de celles des métaux du bloc s tandis que ceux à droite s'apparentent plus aux métaux du bloc p . Pour cette raison, ils sont qualifiés de **métaux de transition**.

Ils forment souvent plusieurs types de cations. Par exemple le fer donne naissance aux ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , le cuivre à Cu^+ et Cu^{2+} et le cobalt à Co^{2+} et Co^{3+} .

Ces cations sont souvent paramagnétiques et ils ont tendance à s'associer à des molécules ou à des ions pour former des complexes. Nous les étudierons en seconde période.



Ils interviennent dans de nombreux processus biologiques grâce à cette faculté à former des complexes. Ils interviennent notamment dans le transport de l'oxygène dans le sang via l'hémoglobine qui est un complexe avec 4 cations dérivés du fer, ainsi que dans de nombreuses vitamines.

V- Evolution de quelques propriétés au sein de la classification périodique.

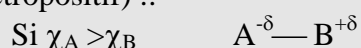
Nous allons étudier comment varient un certain nombre de propriétés lorsque l'on se déplace sur une ligne ou une colonne de la classification périodique. On s'intéressera essentiellement à l'évolution dans les blocs s et p. Les évolutions des éléments de transition seront vues en remarque.

1. L'électronégativité.

L'électronégativité est un concept qualitatif, qui ne se mesure pas directement. Suivant le domaine de la chimie, on donne des définitions différentes de l'électronégativité, qui conduisent à des valeurs différentes, mais cohérentes entre elles.

L'électronégativité (notée χ) traduit l'affinité d'un atome pour les électrons.

Si un atome A est lié chimiquement à un autre atome B, les électrons de liaison sont attirés vers le plus électronégatif des deux atomes. On dit que la liaison est polarisée et il y a une charge légèrement négative sur le plus électronégatif et une charge légèrement positive sur le moins électronégatif (le plus électropositif) :



Si les électronégativités sont égales, la liaison est **covalente** et n'a pas de caractère ionique, comme par exemple pour H₂ ou Cl₂.

Si elles sont différentes, la liaison est **polaire, ou à caractère ionique**, comme par exemple HCl.

Si le transfert d'électron est complet, la liaison est **ionique** comme par exemple dans le cristal NaCl.

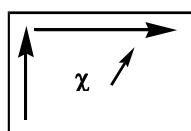
Plusieurs méthodes d'évaluation indirecte ont donné lieu à des échelles d'électronégativité. La plus ancienne est l'échelle de Pauling, et sert encore de référence, en particulier en chimie organique. Elle utilise la notion d'énergie de liaison dans les molécules AA, BB, et AB. L'électronégativité de Allred et Rochow fait intervenir le nombre atomique effectif Z^* (vu plus tard).

1												18								
1	H $\chi_M: 2,20$ $\chi_P: 2,20$																		2	He 3,0
2	3 Li 0,94 0,98	4 Be 1,40 1,57											5 B 1,93 2,04	6 C 2,48 2,55	7 N 2,33 3,04	8 O 3,17 3,44	9 F 3,90 3,98	10 Ne -		
3	11 Na 0,74 0,93	12 Mg 1,17 1,31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 1,64 1,61	14 Si 2,25 1,93	15 P 1,84 2,19	16 S 2,28 2,58	17 Cl 2,95 3,16	18 Ar -		
4	19 K 0,77 0,82	20 Ca 0,99 1,00	21 Sc -	22 Ti 1,54	23 V 1,63	24 Cr 1,69	25 Mn 1,55	26 Fe 1,83	27 Co 1,88	28 Ni 1,91	29 Cu 1,78 1,90	30 Zn 1,49 1,65	31 Ga 1,82 1,81	32 Ge 2,50 2,01	33 As 1,59 2,18	34 Se 2,18 2,53	35 Br 2,62	36 Kr -		
5	37 Rb 0,50 0,82	38 Sr 0,85 0,95	39 Y 1,22	40 Zr 1,33	41 Nb 1,64	42 Mo 2,16	43 Tc -	44 Ru 1,92	45 Rh 2,19	46 Pd 2,28	47 Ag 2,20	48 Cd -	49 In 1,93 1,69	50 Sn 1,57 1,78	51 Sb 2,44 1,80	52 Te 1,46 2,08	53 I 2,68 2,66	54 Xe -		
6	55 Cs -	56 Ba 0,79 0,89	57 La 1,10	72 Hf 1,29	73 Ta 1,50	74 W 2,28	75 Re 1,94	76 Os 2,18	77 Ir 2,20	78 Pt 2,28	79 Au 2,54	80 Hg 2,00	81 Tl 1,62	82 Pb 1,87	83 Bi 2,02	84 Po 2,0	85 At 2,2	86 Rn -		
7	87 Fr -	88 Ra 0,7	89 Ac 0,9 1,1																	

Electronégativité de Mulliken et de Pauling dans la classification périodique.

L'atome de fluor est le plus électronégatif de la classification périodique, puis viennent l'oxygène, le chlore, le brome et l'iode.

De manière générale, l'électronégativité augmente dans une ligne de la classification périodique, et diminue quand on descend dans une colonne.



pour les électrons ns et np

Pour les éléments du bloc d, PI et AE sont faibles donc l'électronégativité de Mulliken pour les métaux de transition est faible et varie peu.

2. Rayon atomique, rayon ionique.

a. Hydrogène et hydrogénoïdes.

La résolution des équations de mécanique quantiques nous donne :

Pour l'hydrogène :

$$r = n^2 a_0$$

$$a_0 = 52,9. pm$$

a_0 est le rayon de Bohr soit le rayon de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental.

Pour les hydrogénoïdes :

$$r = \frac{n^2}{Z} a_0$$

a_0 est le rayon de Bohr soit le rayon de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental.

a. Hydrogène et hydrogénoïdes.

Pour les atomes polyélectroniques, on s'intéresse à la taille des la dernière O.A remplie.

Pour les atomes polyélectroniques, la résolution exacte des équations de mécanique quantique est impossible, donc on se ramène dans un modèle simplifié dit de Slater à un électron en interaction avec un noyau de charge modifiée par les effets d'écran des autres électrons situés entre l'électron considéré et le noyau.

L'idée maîtresse :

On considère chaque électron comme plongé dans le champ électrostatique créé par le noyau et les autres électrons. Comme ceux-ci ont une charge négative, ils repoussent un peu l'électron qui est attiré par la charge positive Ze . Tout se passe comme si l'électron était seul avec un noyau de charge $Z^* = Z - \sigma$. Z^* s'appelle la **charge effective** vue par l'électron, σ s'appelle la **constante d'écran** et peut être calculée à partir des règles de Slater énoncées plus loin. Le noyau est écrané par les électrons situés entre le noyau et l'électron considéré.

Tous les résultats que nous avons vus pour l'atome d'hydrogène sont applicables à chaque électron gravitant autour d'un noyau de charge Z^*e . Cet électron sera donc décrit par ses nombres quantiques n , l , m et m_s . La notion de couche est conservée. La charge effective interviendra essentiellement au niveau de l'énergie de l'électron et au niveau des parties radiales des fonctions d'onde.

Les règles de Slater :

Ces règles permettent d'établir la valeur de la constante d'écran σ pour un électron, connaissant la configuration électronique de l'atome.

Les idées principales sont :

- un électron qui est sur une couche supérieure n'écrante pas le noyau pour des électrons de couches inférieures, car il est en moyenne plus loin du noyau, son effet est donc quasi nul.

- un électron de la même couche écrante un peu le noyau : on compte $\sigma = 0,35$ (0,30 pour la couche $n = 1$).

- un électron de la couche juste au-dessous écrante assez bien : on compte $\sigma = 0,85$.

- un électron deux couches au-dessous ou plus est très souvent près du noyau ; il écrante donc très bien et on compte $\sigma = 1$.

- on fait la somme des effets d'écran de tous les électrons pour avoir la constante d'écran complète.

Ces résultats sont également résumés dans le tableau suivant où sont données les constantes d'écran pour un électron de niveau n écranté par un électron de niveau n' :

groupe de l'électron étudié	Contribution des autres électrons				
	couches $n' < n-1$	couche $n-1$	autres électrons		
			s, p	d	f
1s	-	-	0,30	-	-
ns, np	1	0,85	0,35	0	0
nd	1	1	1	0,35	0
nf	1	1	1	1	0,35

Le problème du modèle de Slater est qu'il ne fait pas la distinction entre l'énergie d'un électron ns et celle d'un électron np, or dans un atome polyélectronique ces électrons sont à des niveaux d'énergie différents.

Exemple :

phosphore (P, $Z=15$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

Calcul des constantes d'écran :

$$1s \quad \sigma = 0,30$$

$$Z^*_{1s} = 14,70$$

$$2s, 2p \quad \sigma = 2 \times 0,85 + 7 \times 0,35 = 4,15$$

$$Z^*_{2s,2p} = 10,85$$

$$3s, 3p \quad \sigma = 2 \times 1 + 8 \times 0,85 + 4 \times 0,35 = 10,20$$

$$Z^*_{3s,3p} = 4,8$$

La charge effective ressentie par les électrons de cœur est beaucoup plus importante que celle ressentie par les électrons de valence.

L'énergie des orbitales de Slater (HP) :

D'après les résultats obtenus pour un atome monoélectronique, on obtient :

- énergie d'un électron en couche n : $E_n = -E_0 \frac{(Z - \sigma)^2}{n^{*2}}$

où n^* est le nombre quantique apparent :

n	1	2	3	4	5	6
n*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

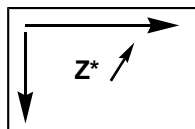
- rayon de l'orbitale de Slater : $r = \frac{n^2}{Z^*} a_0$

Quand Z^* augmente l'orbitale se contracte.
Plus n est grand, plus l'orbitale est diffuse.

Le rayon d'une orbitale de valence est donc plus grand que celui d'une orbitale de cœur.

Sur une ligne : ajout d'un électron $Z + 1 ; \sigma + 0,35$
 $Z^* + 0,65$

Dans une colonne : ajout d'un électron $Z + 8 (18) ; \sigma + \text{fraction de } 8 (18)$
 Z^* augmente



pour les électrons ns et np

2. Rayon atomique.

Le rayon atomique est la distance r à partir du noyau pour laquelle D(r) est maximale.

Cela correspond de manière pratique au rayon de "Van der Waals" qui est le rayon de l'atome gazeux isolé (sans interactions avec d'autres atomes) que l'on peut estimer en étudiant l'équation d'état du gaz de Van der Waals correspondant.

Dans le modèle de Slater :

$$r = \frac{n^2}{Z^*} a_0$$

Le modèle de Slater est très approximatif mais nous raisonnerons à partir de ce modèle car c'est le seul modèle quantitatif que nous avons à notre disposition. Plus on descendra dans la classification périodique plus la conclusion s'éloignera de la réalité.

Evolution de Z^* dans la classification périodique :

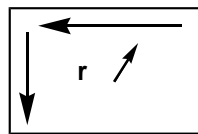
Sur une ligne : n est fixé Z^* augmente
r diminue (contraction des O.A)

Dans une colonne : n augmente de 1 Z augmente de 2, 8, 18,...
 σ augmente d'une fraction de 2, 8, 18...
donc Z^* augmente.

Il est donc difficile de donner une justification à l'aide du modèle de Slater.

Le passage d'une fin de ligne à un début correspond à une brusque augmentation de r.

r augmente dans une colonne(O.A de plus en plus diffuse)



pour les électrons ns et np

En fait le rayon d'un atome est modifié suivant l'édifice chimique auquel il participe. C'est pourquoi un atome peut avoir différent rayon en fonction de l'édifice chimique auquel il participe : rayon covalent, rayon ionique, rayon métallique?

Remarque : le rayon ionique

Les anions sont plus gros que les atomes correspondants.

En effet σ augmente et donc Z^* diminue à n constant. Plus l'anion est chargé, plus il est gros.

Les cations sont plus petits que les atomes correspondants.

En effet σ diminue et donc Z^* augmente à n constant. Plus le cation est chargé, plus il est petit.

Conclusion :

L'étude de la structure des atomes et des différentes propriétés de ces atomes va nous permettre de comprendre :

- * comment les édifices polyatomiques se constituent ?
- * la réactivité de ces édifices chimiques.