

1. Structure électronique de l'atome

1.1. Spin de l'électron / Principe d'exclusion de Pauli

* \exists un quatrième nombre quantique quantifiant le moment cinétique intrinsèque \vec{S} de l'électron : le nombre de spins m_s

Comme pour \vec{L} , on a $\|\vec{S}\| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$ et $S_z = m_s \hbar$

avec $-s \leq m_s \leq s$ m_s variant de ± 1 en ± 1 .

pour l'électron $s = \frac{1}{2} \rightarrow \boxed{m_s = \pm \frac{1}{2}}$
(c'est un fermion)

\rightarrow 2 fonctions propres de spin $\alpha (m_s = +\frac{1}{2})$ et $\beta (m_s = -\frac{1}{2})$

* pour atome hydrogénoïde (seul e^-) : il n'y a pas lieu de faire la différence entre $\Psi_{n, \ell, m, m_s = \frac{1}{2}}$ et $\Psi_{n, \ell, m, m_s = -\frac{1}{2}}$

pour atome polyélectronique, on montre que les e^- ne peuvent pas être dans le même état quantique

\Rightarrow 1.O.A ne peut contenir que 2 e^- $\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \alpha \beta \end{array}$
"p.p.e d'exclusion de Pauli"

il y a donc $2n^2$ états quantiques pour n donné.

1.2 Règles de remplissage des OA d'un atome dans son état fondamental.

* l'énergie des OA dépend maintenant de n et de ℓ (levée partielle de la dégénérescence par rapport à l'atome hydrogénoïde)

$$E(n, \ell) = -13,6 \frac{Z^*(n, \ell)^2}{n^2}$$

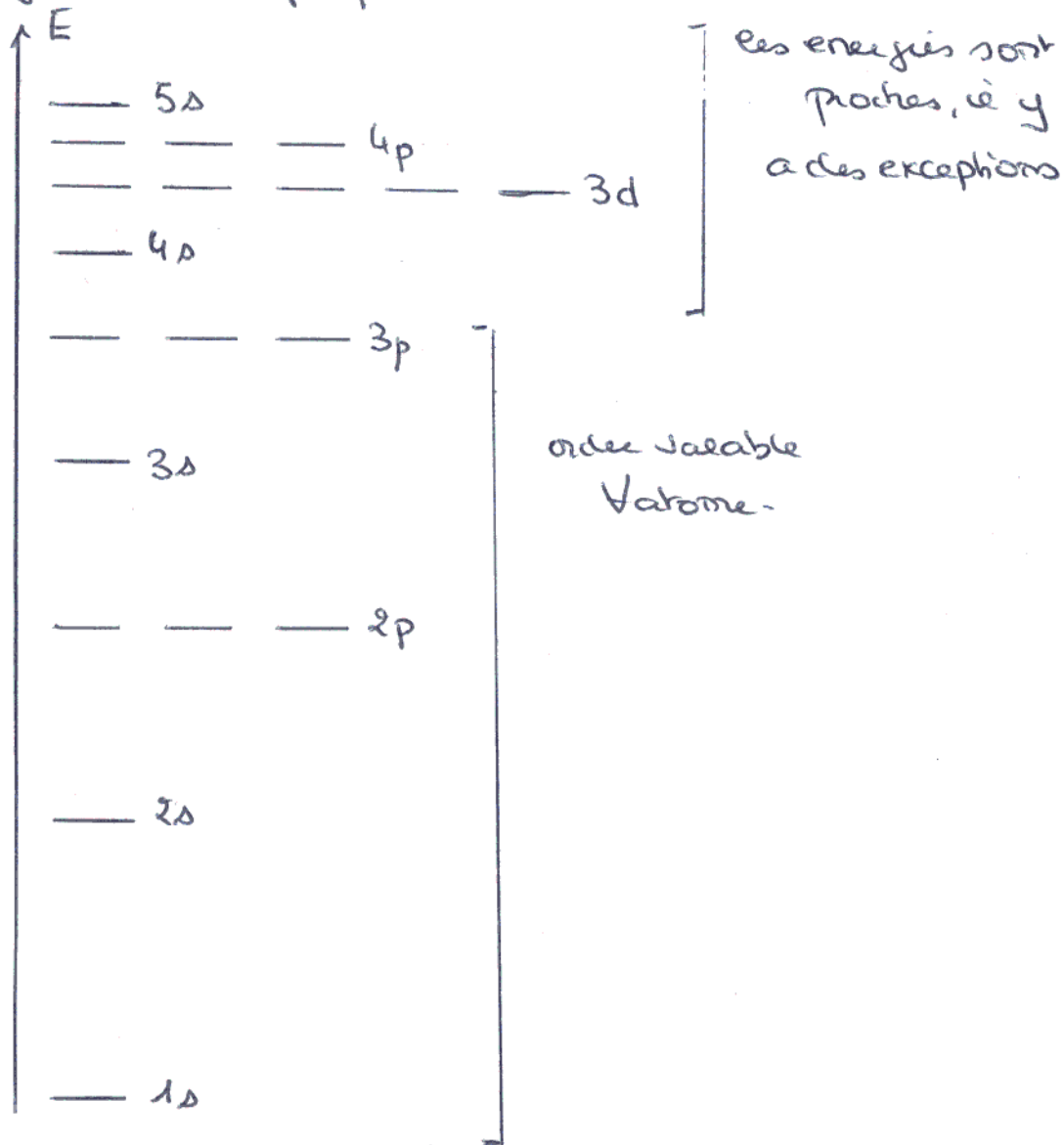
Z^* charge efficace du noyau, vue par l'électron dans l'OA (n, ℓ, m)
 $Z^* < Z$ car les e^- de coeur et les autres électrons de valence "écrantent"

- * $E(n, l) \uparrow$ avec $n+l$.
- * Si $n_1 + l_1 = n_2 + l_2$ $E(n_1, l_1) > E(n_2, l_2)$ si $n_1 > n_2$.

Règle de Keechpowlski.

$n \backslash l$	1	2	3	4	5	6	7
0	1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s
1		2p	3p	4p	5p	6p	7p
2			3d	4d	5d	6d	7d
3				4f	5f	6f	7f
4					5g	6g	7g
5						6h	7h

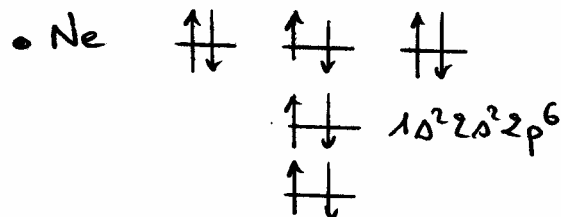
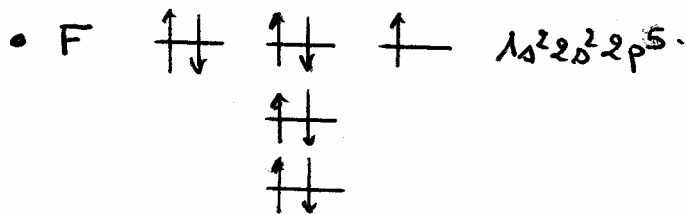
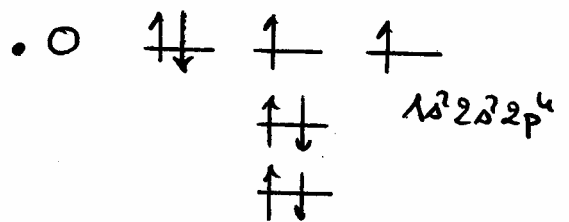
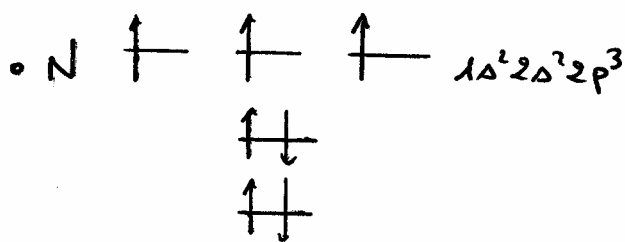
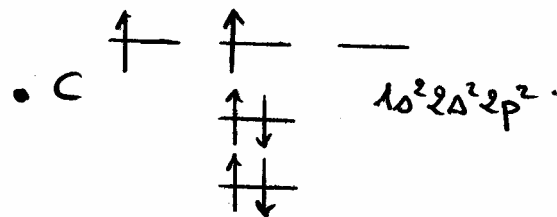
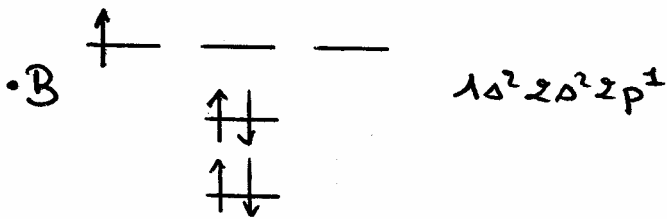
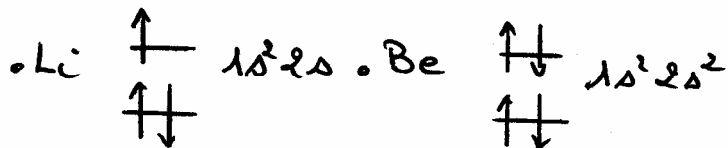
diagramme énergétique.



* Dans le niveau fondamental, les e^- occupent d'abord les O.A de plus basse énergie

* Lors du remplissage d'O.A de m même énergie, les e^- occupent le + d'O.A possible. Les spins de deux e^- non appariés étant parallèles (m même de m_s) pour avoir la configuration la + stable.

Règle de Hund



* Intérêt de la règle de Hund :

• Si les \bar{e} sont appariés $\Rightarrow S_{\text{total}} = 0$: diamagnétisme.

expl: Be

(s'aimante dans le sens opposé à \vec{B} ,
fuit les zones où $\|\vec{B}\|$ est intense)

• Si \bar{e} non appariés $\Rightarrow S_{\text{total}} \neq 0$: paramagnétisme

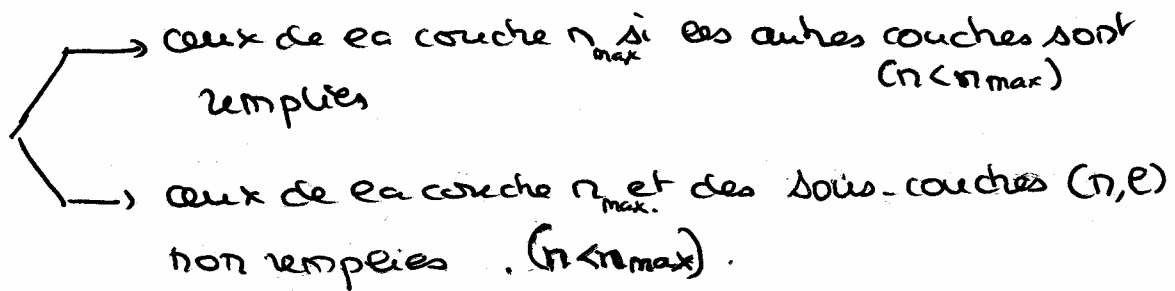
expl: C

(s'aimante dans le sens de \vec{B} ,
va dans les zones où $\|\vec{B}\|$ est intense)

1.3. Electrons de valence

• Si n_{max} est la valeur maximale de n pour couches occupées.

les \bar{e} de valence sont :



• les autres \bar{e} : \bar{e} de cœur, n'interviennent pas pour les propriétés chimiques.

• expl: N : $1s^2 2s^2 2p^3$: 5 \bar{e} de valence. $n_{\text{max}} = 2$.
(Z=7) $\underbrace{\quad\quad\quad}_{\text{cœur}} \underbrace{\quad\quad\quad}_{\text{valence}}$ $n = 1$ remplie.

Ti : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ $n_{\text{max}} = 4$.
(Z=22) $\underbrace{\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad}_{\text{cœur}} \underbrace{\quad\quad\quad}_{\text{valence}}$ $n = 3$ non remplie.

: 4 \bar{e} de valence.

2. Classification périodique

2.1. Construction

* historique: Mendeleïev (1879) classe dans un tableau les éléments chim. par $M \uparrow$. Dans une m^e colonne: E d'une m^e famille (propriétés chimiques voisines)

* comme les prop. chim. dues aux e de valence, on cherche à mettre dans colonne E m^e structure électronique de valence.

Ds m^e ligne, $Z \uparrow$, on change de ligne lorsqu'apparaît nouvelle couche:

1s/2s 2p/3s 3p/4s 3d 4p/5s 4d 5p/6s 4f 5d 6p/7s 5f 6d/7p

ligne	1	2	3	4	5	6	7
nbre d'e	2	8	8	18	18	32	

= structure.

	n s ¹		bloc s										bloc p					n p ⁶		
n=1	1s ¹	1s ²																1s ²		
n=2	2s ¹	2s ²																2p ⁶		
n=3	3s ¹	3s ²																3p ⁶		
n=4	4s ¹	4s ²	3d ¹	3d ²	-	-	-	-	-	-	-	-	3d ¹⁰	4p ¹	-	-	-	-	4p ⁵	4p ⁶
n=5	5s ¹	5s ²	4d ¹	4d ²	-	-	-	-	-	-	-	-	4d ¹⁰	5p ¹	-	-	-	-	5p ⁵	5p ⁶
n=6																				

(n-1)dⁿ 1 ≤ n ≤ 10

quelques exceptions (Cr, Cu, Ag, Au, ...) au niveau hi proches.

2.2 Evolution des propriétés atomiques.

* charges effectives vues par e^- de valence : Z^* (calculable : règles de SLATER)

- d'un E au suivant $Z^* \uparrow$ dans ligne.
- changt de ligne : e^- supplémentaire très écrantée : Z^* \downarrow fortement.
- dans une colonne $Z^* \uparrow$ puis reste = cte.

* rayon atomique : c'est celui des OA de valence : distance au noyau où la proba est max de l'ouvr e^- de valence.

Comme pour ces e^- $r \gg a_0$, la partie radiale des O.A

$$R_{n,l}(r) \approx N \left(\frac{r}{a_0}\right)^{n-1} e^{-\frac{Z^* r}{na_0}} = \underbrace{dp \text{ de } R_{n,l}}_{\substack{\downarrow \\ \text{présence entre} \\ \text{let } Z^* \text{ de.}}} \underbrace{r^2 dr}_{\substack{\downarrow \\ \text{densité de} \\ \text{proba } g(r)}}$$

$$\frac{dg}{dr} = 0 \Rightarrow \frac{2r}{a_0} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{2n-1} - \frac{2Z^*}{na_0} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{2n} = 0 \Rightarrow \boxed{r_a = \frac{n^2 a_0}{Z^*}}$$

n : valeur max

Z^* : charge effective pour e^- de couche n .

On définit également :

rayon covalent, à partir molécule $A \text{---} A$ par $r_c = \frac{d_c}{2}$
 $\leftarrow d_c \rightarrow$
 entre noyaux

rayon métallique (pour métaux!)

$A \text{---} A$ en contact de métaux
 $\leftarrow d_m \rightarrow$
 $r_m = \frac{d_m}{2}$

tous ces rayons évoluent de m façon :

- pour ligne (n fixé) $Z^* \uparrow \Rightarrow r \downarrow$
- changt de ligne $Z^* \downarrow, n \uparrow \Rightarrow r \uparrow$ fort
- dans colonne $r \uparrow$ car $n \uparrow$

* énergie d'ionisation $I > 0$ (première ionisation)

c'est l'énergie minimale à fournir à un atome pour $A \rightarrow A^+ + e^-$

calculé avec Slater : correct.

$I = E(A^+) - E(A)$ (e^- libre : $E_p = 0$, $E_c = 0$)

- pour ligne $I \nearrow$
- chang^t de ligne $I \searrow$ fort
- ds colonne $I \searrow$ ("l'empêché")



* affinité électronique A algébrique.

c'est l'énergie libérée par $A + e^- \rightarrow A^-$

$A = E(A) - E(A^-)$

variations + délicates à interpréter.

en général $A > 0$ (stabilisation par apput d' e^-)

quelques fois $A < 0$ (destabilisation).

* électronegativité

Dans liaison $A-B$, un des atomes attire + que l'autre les e^- de valence.

électronegativité : χ sans dimension. Si $\chi_A > \chi_B$ A +

électronegatif que B et attire plus e^- de valence.

plusieurs échelles ex pl Mulliken $\chi = K [A + I]$

\downarrow
cst pour adimensionner.

ca + valeurs : Pauling

- pour ligne $\chi \nearrow$
- chang^t de ligne $\chi \searrow$ fort
- ds colonne $\chi \searrow$

2.3 Familles d'éléments.

* Les propriétés X se déduisent des règles de Slater (n, l)

Les exceptions non expliquées par Slater :

- grande stabilité d'un élément qui a sa couche de valence remplie
- bonne stabilité pour sous couches remplies ou à $1/2$ remplies.



* colonne 1 : alcalins (ns^1) sauf H :

très électropositifs, réducteurs

I faible, A < 0, tendent à perdre e^-

cations, métaux

~~liaisons covalentes~~

colonne 2 : alcalino-terreux (ns^2) électropositifs

tendent à perdre $2e^-$

colonne 3 à 10 : métaux de transition. $(n-1)d^x$ électropositifs.

* colonne 13 à 15 (B, C, N) (np^1, np^2, np^3) liaisons covalentes

~~céto~~

* colonne 16 : chalcogènes (np^4) électro-négatifs

tendent gagner $2e^-$

anions,

colonne 17 : halogènes (np^5) très électro-négatifs

liaisons covalentes,

tendent gagner e^-

oxydants

~~métaux~~

* colonne 18 : gaz nobles (np^6)

I grand, A < 0 réactivité très faible. (couche de

~~céto~~

~~liaisons covalentes~~

valence remplie)

~~métaux~~

ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS ATOMIQUES

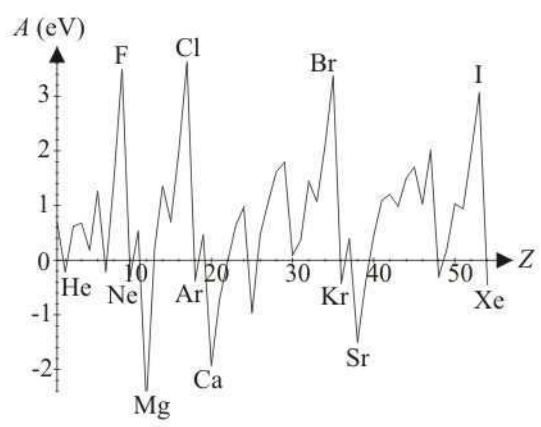
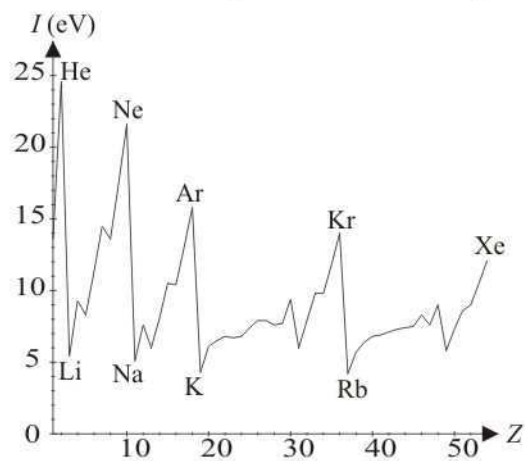
Cette évolution est déduite de l'évolution de la charge efficace (calculable à l'aide des règles de Slater, hors-programme). On ne retiendra donc que les principaux résultats pour le rayon atomique, l'électronégativité, l'énergie de première ionisation et l'affinité électronique.

Charges effectives vues par les électrons de valence, calculées par la méthode de Slater

	1																18	
1	1 H 1,0																2 He 1,70	
2	3 Li 1,30	4 Be 1,95											5 B 2,60	6 C 3,25	7 N 3,90	8 O 4,55	9 F 5,20	10 Ne 5,85
3	11 Na 2,20	12 Mg 2,85											13 Al 3,50	14 Si 4,15	15 P 4,80	16 S 5,45	17 Cl 6,10	18 Ar 6,75
4	19 K 2,20	20 Ca 2,85	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga 5,00	32 Ge 5,65	33 As 6,30	34 Se 6,95	35 Br 7,60	36 Kr 8,25
5	37 Rb 2,20	38 Sr 2,85	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In 5,00	50 Sn 5,65	51 Sb 6,30	52 Te 6,95	53 I 7,60	54 Xe 8,25

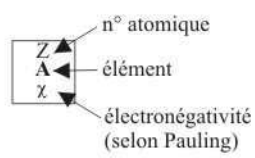
r augmente
 I diminue

le rayon atomique décroît et augmente fortement lors du changement de ligne; l'énergie de première ionisation augmente et chute fortement lors du changement de ligne



Électronégativité

	1																18	
1	1 H 2,20																2 He -	
2	3 Li 0,98	4 Be 1,57											5 B 2,04	6 C 2,55	7 N 3,04	8 O 3,44	9 F 3,98	10 Ne -
3	11 Na 0,93	12 Mg 1,37											13 Al 1,61	14 Si 1,93	15 P 2,19	16 S 2,58	17 Cl 3,16	18 Ar -
4	19 K 0,82	20 Ca 1,00	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb 0,82	38 Sr 0,95	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe



χ augmente

χ augmente

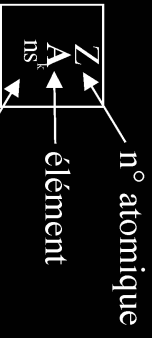
	1																18	
1	1 H																2 He	
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe

métaux

non-métaux

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																	
1 H 1s ¹	2 He 1s ²	bloc d										3 Li 2s ² 1s ¹	4 Be 2s ²	5 B 2s ² 2p ¹	6 C 2s ² 2p ²	7 N 2s ² 2p ³	8 O 2s ² 2p ⁴	9 F 2s ² 2p ⁵	10 Ne 2s ² 2p ⁶															
11 Na 3s ² 3s ¹	12 Mg 3s ²	13 Al 3s ² 3p ¹	14 Si 3s ² 3p ²	15 P 3s ² 3p ³	16 S 3s ² 3p ⁴	17 Cl 3s ² 3p ⁵	18 Ar 3s ² 3p ⁶	19 K 4s ¹	20 Ca 4s ²	21 Sc 3d ¹ 4s ²	22 Ti 3d ² 4s ²	23 V 3d ³ 4s ²	24 Cr 3d ⁵ 4s ¹	25 Mn 3d ⁵ 4s ²	26 Fe 3d ⁶ 4s ²	27 Co 3d ⁷ 4s ²	28 Ni 3d ⁸ 4s ²	29 Cu 3d ¹⁰ 4s ¹	30 Zn 3d ¹⁰ 4s ²	31 Ga 4s ² 4p ¹	32 Ge 4s ² 4p ²	33 As 4s ² 4p ³	34 Se 4s ² 4p ⁴	35 Br 4s ² 4p ⁵	36 Kr 4s ² 4p ⁶									
37 Rb 5s ¹	38 Sr 5s ²	39 Y 4d ¹ 5s ²	40 Zr 4d ² 5s ²	41 Nb 4d ⁴ 5s ¹	42 Mo 4d ⁵ 5s ¹	43 Tc 4d ⁵ 5s ²	44 Ru 4d ⁷ 5s ¹	45 Rh 4d ⁸ 5s ¹	46 Pd 4d ¹⁰	47 Ag 4d ¹⁰ 5s ¹	48 Cd 4d ¹⁰ 5s ²	49 In 5s ² 5p ¹	50 Sn 5s ² 5p ²	51 Sb 5s ² 5p ³	52 Te 5s ² 5p ⁴	53 I 5s ² 5p ⁵	54 Xe 5s ² 5p ⁶	55 Cs 6s ¹	56 Ba 6s ²	57 La 5d ¹ 6s ²	58 Ce 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	59 Pr 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	60 Nd 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	61 Pm 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	62 Sm 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	63 Eu 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	64 Gd 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65 Tb 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	66 Dy 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	67 Ho 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	68 Er 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	69 Tm 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	70 Yb 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	71 Lu 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
87 Fr 7s ¹	88 Ra 7s ²	89 Ac 6d ¹ 7s ²	90 Th 5f ¹ 6d ² 7s ²	91 Pa 5f ² 6d ¹ 7s ²	92 U 5f ³ 6d ¹ 7s ²	93 Np 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	94 Pu 5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	95 Am 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	96 Cm 5f ⁷ 6d ² 7s ²	97 Bk 5f ⁹ 6d ¹ 7s ²	98 Cf 5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ²	99 Es 5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ²	100 Fm 5f ¹² 6d ⁰ 7s ²	101 Md 5f ¹³ 6d ⁰ 7s ²	102 No 5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²	103 Lr 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	bloc p																	
bloc s		Lanthanides										Actinides																						
bloc f																																		



exception à la règle de remplissage de Klechkowski