

MP5

Chimie

complément de cours

RAPPELS TRÈS SUCCINCTS SUR LA STRUCTURE DE L'ATOME ET LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

I) STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE L'ATOME :

1) L'électron dans l'atome : nombre quantiques de l'électron :

a) Chaque électron, dans un atome, est caractérisé par quatre nombres quantiques:

1) son nombre quantique principal n :

n est un entier naturel non nul: $n = 1, 2, 3, \dots$

2) son nombre quantique secondaire l :

l est un entier naturel tel que $l \in [0 ; n-1]$

donc, pour n fixé, l peut prendre a priori toutes les valeurs entières comprises entre 0 et $n-1$

3) son nombre quantique magnétique m :

m est un entier relatif tel que $m \in [-l ; +l]$

donc, pour n et l fixés, m peut prendre a priori toutes les valeurs entières comprises entre $-l$ et $+l$

4) son nombre de spin s_z :

s_z ne peut prendre que les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$

b) La situation d'un électron dans un atome est entièrement déterminée par la donnée de ses quatre nombres quantiques n, l, m, s_z

c) Définitions :

α) l'ensemble des électrons pouvant avoir le même nombre quantique principal n constitue une couche : la couche n

β) l'ensemble des électrons pouvant avoir le même nombre quantique principal n et le même nombre quantique secondaire l constitue une sous-couche : la sous-couche (n,l)

γ) l'ensemble des électrons pouvant avoir le même nombre quantique principal n , le même nombre quantique secondaire l et le même nombre quantique magnétique m constitue une case quantique ou orbitale

atomique : la case quantique ou orbitale atomique (n,l,m) (qu'on représente concrètement par un rectangle dans lequel on pourra faire apparaître des électrons :)

d) Conventions d'écriture :

α) on repère une couche par la donnée de son nombre quantique principal n :
exemples : couche 1, couche 2, etc...

β) on repère une sous-couche par la donnée des deux nombres quantiques n et l , mais, au lieu de donner la valeur numérique de l , on associe à chaque valeur numérique de l une lettre de la façon suivante :

nombre quantique secondaire l	nom de la sous-couche
0	s (Sharp)
1	p (Principal)
2	d (Diffuse)
3	f (Fundamental)
4	g
5	h

(à partir de $l = 4$, on utilise l'ordre alphabétique depuis g)
exemples : sous-couche 1s, sous-couche 2s, sous-couche 2p ,etc...

2) Principe d'exclusion de Pauli :

principe (application du principe, valable pour toutes les particules quantiques du type : fermion, au cas particulier des électrons dans un atome):

dans un atome, deux électrons différents ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques

3) Remplissage électronique dans un atome :

problème : soit un atome de numéro atomique Z ; quelle est sa structure électronique, c'est-à-dire quels sont les quatre nombres quantiques de chaque électron dans cet atome ?

la réponse générale à cette question est double :

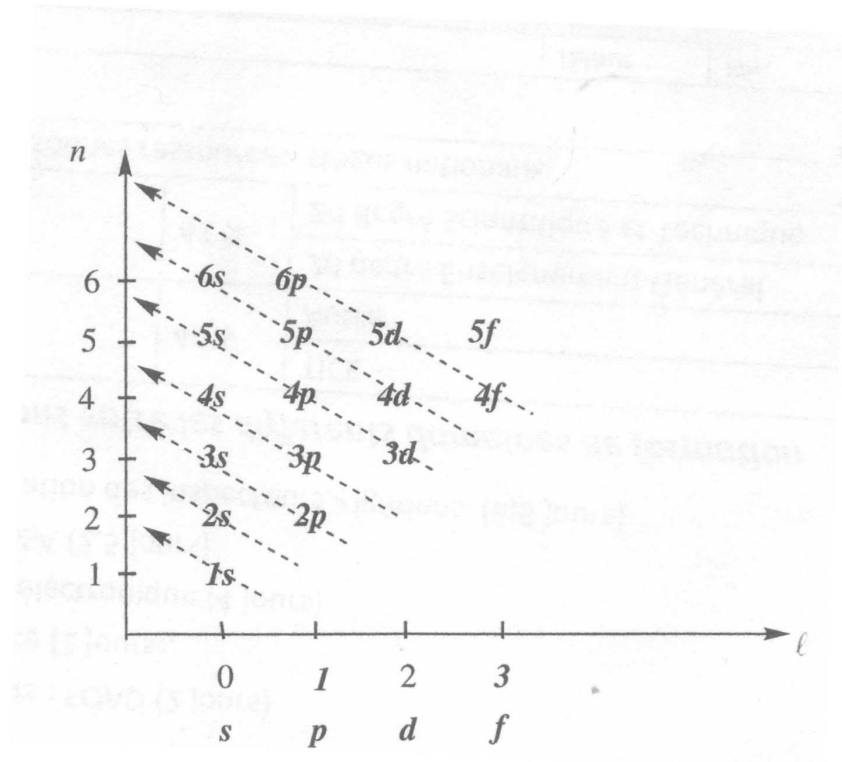
- réponse énergétique : les électrons se répartissent avec des nombres quantiques tels que l'édifice atomique obtenu corresponde à un état d'énergie minimale
- le remplissage précédent doit se faire avec respect d'un certain nombre de règles de sélection imposées par la mécanique quantique

on obtient alors deux règles pratiques permettant de répondre au problème posé :

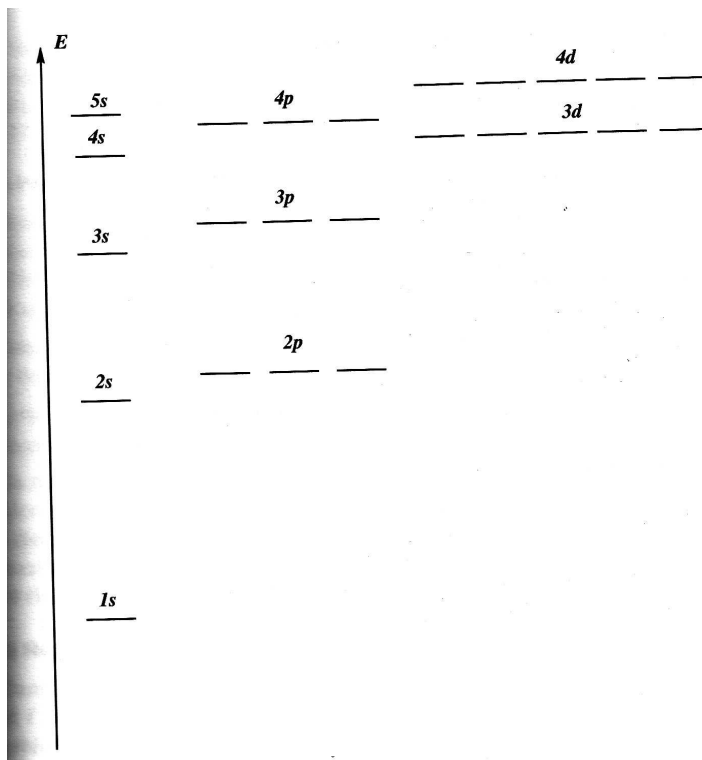
a) règle de Klechkowsky :

le remplissage des différentes cases quantiques ou orbitales atomiques par les électrons se fait par ordre de $n+l$ croissant et, lorsque $n+l$ est le même pour différents couples (n,l) , par ordre de n croissant

illustration de la règle de Klechkowsky :



Energies des différentes sous-couches :



b) règle de Hund :

lorsque toutes les orbitales (n,l,m) d'une même sous-couche contiennent un électron, et seulement lorsque ce demi-remplissage est réalisé, le remplissage se poursuit par la formation de doublets d'électrons à l'intérieur d'une orbitale atomique ou case quantique

4) Structure électronique d'un atome :

Pour un atome de numéro atomique ou nombre de charge Z donné, elle est obtenue à l'aide des règles de Klechkowsky et de Hund

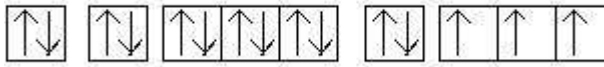
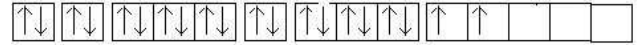
On représente cette structure électronique en écrivant, à la suite les unes des autres toutes les sous-couches non vides, dans l'ordre de n croissant, puis, à l'intérieur d'une couche (même n), dans l'ordre de l croissant, en indiquant, en indice supérieur (à droite) de la sous-couche, le nombre d'électrons que contient cette sous-couche

exemples :

phosphore	P	$Z = 15$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
titane	Ti	$Z = 22$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

On peut aussi faire apparaître les différentes cases quantiques, qu'on regroupe en sous-couches, dans le même ordre que précédemment

exemples :

phosphore	$Z = 15$	
titane	$Z = 22$	

5) Effet d'écran :

Dans un atome polyélectronique, un électron est soumis à l'action du noyau et des autres électrons ; les électrons "globalement situés entre le noyau et l'électron considéré" vont diminuer l'attraction électrique exercée par le noyau sur l'électron considéré par un "effet d'écran". Tout se passe, en première approximation, comme si un électron était soumis à l'action d'un noyau dont le nombre de charge n'est plus Z , mais $Z^* = Z - \sigma$. Dans cette relation, σ est une constante, appelée constante d'écran ou facteur d'écran, traduisant l'effet moyen exercé par les autres électrons sur l'électron considéré.

$Z^* = Z - \sigma$ est appelée nombre de charge effectif ou charge effective du noyau pour l'électron considéré (σ et donc Z^* dépendent de l'électron considéré)

σ est donné par les règles de Slater (cf polycopié annexe)

II) CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS :

1) Principe de la classification périodique :

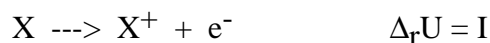
On classe les éléments en ligne, par ordre croissant de numéro atomique Z, en allant à la ligne de sorte que, dans une colonne donnée, on retrouve la même structure électronique externe (c'est-à-dire sur la dernière couche ou sous-couche non pleine)

définition : on appelle éléments de transition les éléments dont les sous-couches (n-1)d ne sont pas remplies alors que la sous-couche externe ns est remplie

2) Potentiel d'ionisation, affinité électronique, électronégativité :

a) Potentiel d'ionisation :

définition : le potentiel d'ionisation I d'un élément est l'énergie qu'il faut fournir à un atome (neutre) de cet élément pour lui arracher un électron :



b) Affinité électronique :

définition: l'affinité électronique A d'un élément est l'énergie libérée par un atome (neutre) de cet élément lorsqu'il capte un électron:



c) Electronégativité :

α) définition qualitative : l'électronégativité EN d'un élément mesure sa capacité à attirer à lui des électrons

β) définitions quantitatives :

1) définition de Mulliken : $EN = k \cdot (I + A)$ (peu utilisé)

où: k = constante positive
I = potentiel d'ionisation
A = affinité électronique

2) définition de Pauling :

$$EN(A) - EN(B) = k \cdot [E_{1AB} - (E_{1A2} \cdot E_{1B2})^{1/2}]^{1/2}$$

où: k = constante positive = 0,208

E_{1XY} = énergie de liaison de la liaison XY

$EN(F) = 3,98$

3) Propriétés chimiques comparées des différents éléments de la classification périodique :

a) Généralités :

les propriétés chimiques d'un atome étant liées à sa structure électronique externe, on prévoit des propriétés chimiques analogues ou voisines dans une même colonne de la classification périodique

b) Colonne des alcalins (première colonne) :

structure électronique externe : ns^1

potentiel d'ionisation très bas (donc obtention de cations X^+ facile)

propriétés réductrices importantes

c) Colonne des halogènes (avant-dernière colonne) :

structure électronique externe : $ns^2 np^5$

électronégativité élevée (donc obtention d'anions X^- facile)

propriétés oxydantes importantes

d) Colonne des gaz rares (dernière colonne) :

structure électronique externe : $ns^2 np^6$

réactivité chimique très faible : ces corps (gazeux) sont pratiquement inertes chimiquement

e) Remarque sur l'électronégativité :

qualitativement, l'électronégativité des éléments croît depuis le coin inférieur gauche vers le coin supérieur droit de la classification périodique des éléments