

# Atomistique, chap 2- CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE ET CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

\*\*\*\*\* Comment décrire et classer les éléments chimiques\*\*\*\*\*

## A- Le tableau périodique

Obtention du tableau

Structure en blocs

## B- Configuration électronique d'un atome

Diagramme énergétique à partir du tableau périodique

Règles d'occupation des OA : règles de Pauli et Hund

Configuration électronique fondamentale, électrons de cœur ou de valence,

Etats excités, états ionisés

## C- Analyse du tableau et évolution des propriétés atomiques

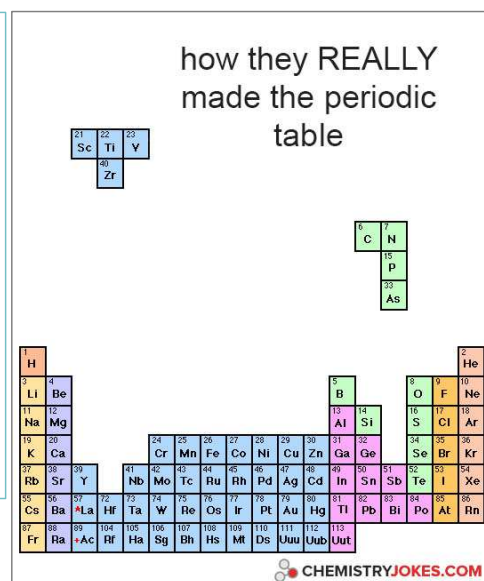
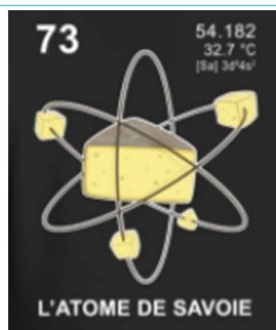
Colonnes (familles) et lignes (périodes)

Métal et non métal

Electronégativité, échelle de Pauling

Polarisabilité

Propriétés magnétiques (culturel)



Problème : chaque atome dispose de toutes les OA possible. Comment sont répartis les électrons pour les occuper? Comment faire le lien avec la case de l'élément dans le tableau périodique?

1

## B- Classification ou tableau périodique

### 1- Construction

**Aspect historique** : plusieurs tentatives se succèdent au XIX<sup>ème</sup> siècle mais on retient comme base de la classification périodique le **tableau de Mendéléev** (1869). Ce chimiste russe remarque que certains éléments ont des propriétés chimiques similaires. Par ailleurs, le n° atomique n'est pas encore connu mais on sait déjà mesurer les « masses » (actuelles masses molaires). Il choisit donc de classer les éléments par masse croissante et en mettant dans une même colonne les éléments de mêmes propriétés chimiques. Il obtient un tableau qui s'élargit vers le bas et qui contient des cases vides (qui ont permis à Mendéléev de prévoir l'existence d'éléments inconnus à son époque).

Attention : le tableau de Mendéléev **n'est pas le tableau périodique actuel**, il ne connaissait ni les isotopes ni les gaz rares.

### Tableau ou classification périodique des éléments

❑ **Principe** : les éléments sont classés selon **Z** croissant, en mettant dans une même colonne ceux qui ont les mêmes propriétés chimiques.

❑ **Aspect** :

➤ **7 lignes ou périodes**

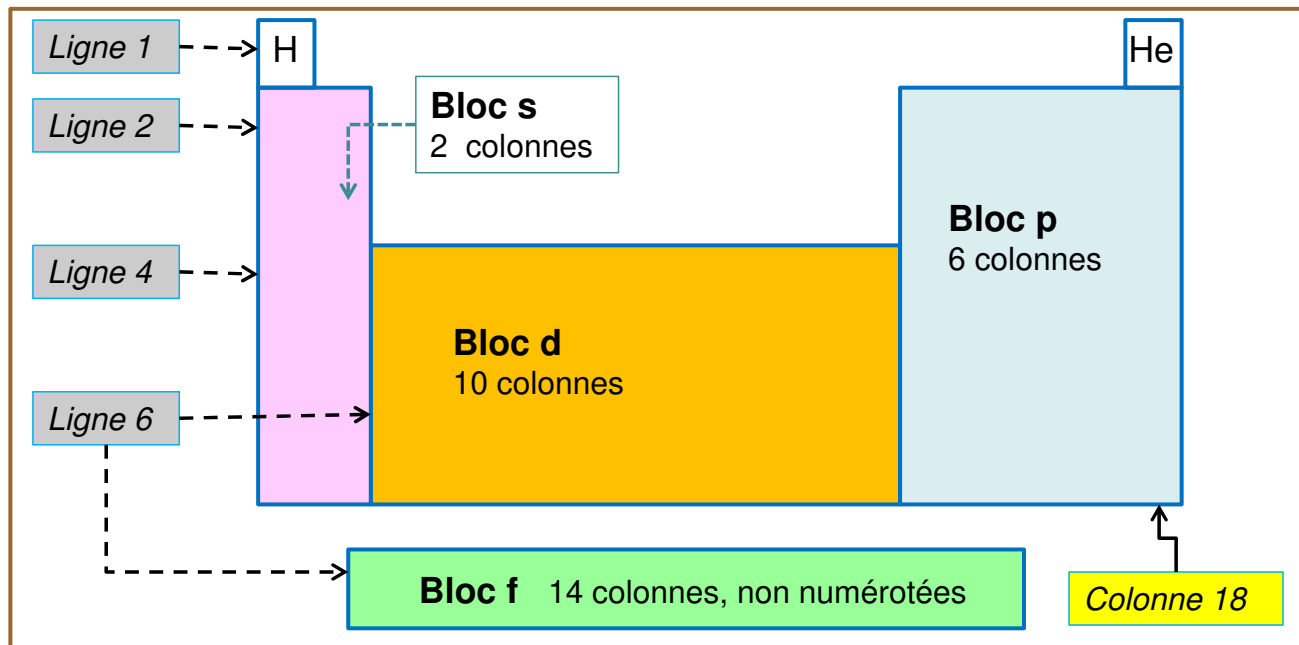
➤ **18 colonnes** (et même 32 colonnes à partir de la 6<sup>ème</sup> ligne, 14 colonnes supplémentaires)

Ce tableau contient une grosse centaine d'éléments. Le dernier élément naturel est l'uranium (**Z** = 92), si **Z** > 92, on parle d'éléments transuraniens, tous artificiels.

La valeur maximale de **Z** est actuellement 118. L'élément 112 a par exemple été isolé en 1996, sa durée de vie est ultra courte.

## 2- Structure en blocs

Le tableau est constitué de « morceaux » différents, aujourd'hui appelés **blocs**.



La théorie quantique actuelle est postérieure au tableau. Elle doit l'expliquer.

- Pourquoi retrouve-t-on périodiquement les mêmes propriétés?
- Comment est construit ce tableau ?

*A faire : relier la configuration électronique à la place dans le tableau*

3

## A- Configuration électronique d'un atome

### 1- Diagramme énergétique

*Il faut d'abord classer les O.A. par ordre d'énergie*

#### □ Ordre des O.A.

A partir du tableau périodique, on peut classer les O.A. par ordre de remplissage. Pour une valeur de  $l$  fixée (s, p, d), les O.A. sont dans l'ordre de  $n$ .

On obtient :

Culturel : la mécanique quantique donne la règle de Klechkowski, hors programme, (à partir de 2 électrons)

- L'énergie d'une O.A. est d'abord une fonction croissante de la somme  $(n + l)$
- Pour  $(n + l)$  fixé, l'énergie est une fonction croissante de  $n$

L'énergie d'une O.A. **ne dépend pas de  $m$** .

Les O.A. ou niveaux de même énergie sont dites **dégénérées**.

- *Combien y a-t-il d'O.A. dégénérées*

*De type 3p?*

*De type 3d?*

*De type 5d?*

*De type 5f?*

A noter : il s'agit ici d'énergie potentielle. Il faut donc définir ce qui sert de référence.

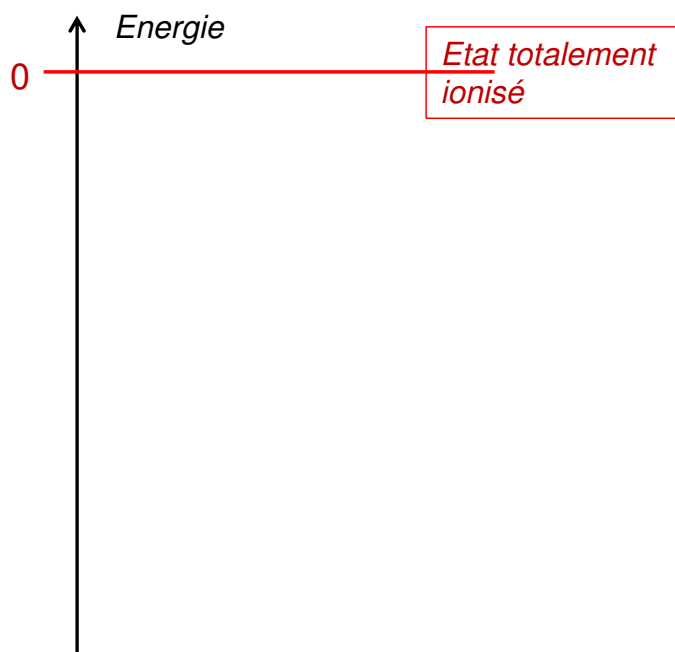
**Par convention, l'énergie de l'atome totalement ionisé est nulle**

Conséquence : **l'énergie d'une O.A. est négative**

Pour l'atome  ${}^A_ZX$ , l'état d'énergie nulle est donc l'état :

4

On peut ainsi représenter les O.A. sur un diagramme énergétique :



A noter :

- Les valeurs des énergies dépendent de l'atome. Chaque atome a son propre diagramme mais les O.A. sont toujours dans cet ordre
- Les écarts ne sont pas réguliers. Comme pour le diagramme de  $H$ , les niveaux sont de plus en plus serrés vers le haut, quand  $n$  augmente.
- $Energie \rightarrow 0$  si  $n \rightarrow \infty$

Ce classement ne concerne ni  $H$  ni les hydrogénoïdes, qui ne contiennent qu'un seul électron et dont on a déjà vu le diagramme énergétique. Dans ce cas, l'énergie est juste une fonction croissante de  $n$  ( $E_n = -13,6 Z^2/n^2$  en eV)

Une fois le diagramme connu, reste à placer les différents électrons de l'atome dessus

5

## 2- Règles d'occupation des O.A.

### **3 règles à respecter**

- ❑ On peuple d'abord les O.A. selon l'ordre d'énergie croissante. *Comme on ne met pas tous les électrons sur 1s, cette seule règle ne suffit pas*
- ❑ **Règle de Pauli** ou **principe d'exclusion** : dans un atome, 2 électrons ne peuvent pas avoir le même quadruplet de nombres quantiques. Or, une O.A. fixe déjà 3 nombres quantiques. **Sur une O.A., on ne peut mettre que 2 électrons au maximum, de spin opposé.**
  - *Ex.*
- ❑ **Règle de Hund** : **si plusieurs électrons occupent des O.A. dégénérées, le spin total doit être maximal**
  - *Ex. avec 4 électrons sur O.A. 2p :*

*Justification partielle de la règle de Hund : les électrons se repoussent car ils ont la même charge négative. Ils ont donc intérêt à se répartir sur le maximum d'O.A. si elles ont la même énergie*

*En quoi est-ce une justification partielle?*

Un électron seul sur une O.A. est dit **célibataire**. Au contraire, on parle de **doublet** ou de **paire** ou d'**électrons appariés** quand deux électrons occupent la même O.A.

6

### 3- Configuration électronique fondamentale et nature des électrons, bloc f exclu

La configuration électronique fondamentale d'un atome donne la répartition des électrons. On peut l'indiquer sur un diagramme énergétique ( = très détaillé) ou en ligne, de façon plus ou moins abrégée.

On distingue les **électrons de cœur**, non affectés par les processus chimiques et les **électrons de valence**, situés sur des O.A. superficielles, seuls impliqués dans une réaction chimique.

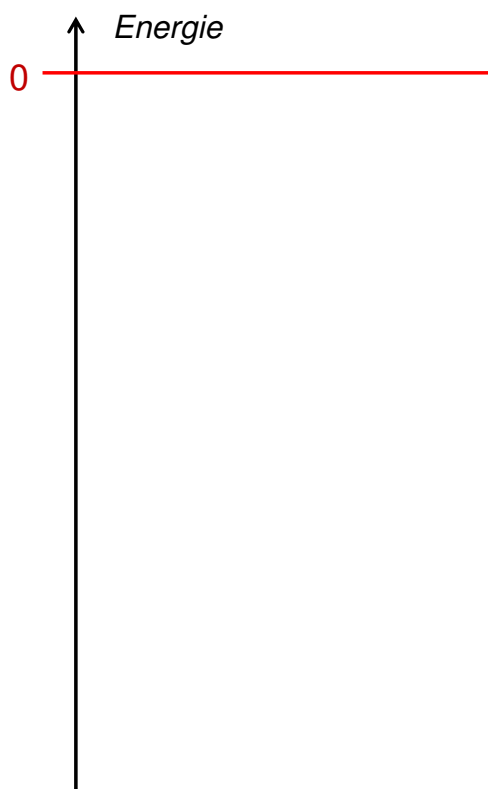
- Une O.A. est de valence si
  - Elle est de type « **s** » ou « **p** » avec la valeur maximale de **n**
  - Elle est de type « **d** » mais incomplète
- Une O.A. est de cœur sinon, c'est-à-dire
  - Elle est de type « **s** » ou « **p** » mais **n** n'a pas la valeur maximale
  - Elle est de type « **d** » mais complète

*Pour les exemples suivants, placer les électrons sur le diagramme énergétique (on rappelle qu'il faudrait faire un diagramme par atome), écrire la configuration en ligne, identifier les électrons de cœur et de valence. Se munir d'un tableau périodique et relier la place de l'atome à la configuration électronique.*

▪ **He, Z = 2**

▪ **N, Z = 7**

7



▪ **Si, Z = 14**

▪ **Ca, Z = 20**

▪ **Cr, Z = 24**

▪ **Ni, Z = 28**

▪ **Se, Z = 34**

8



## Exception à la règle

Certains atomes ne respectent pas la règle, comme le Cuivre **Cu**, **Z = 29**, de configuration **4s<sup>1</sup> 3d<sup>10</sup>** au lieu de

Justification : **les sous-couches pleines ou à moitié pleine sont stabilisées**, c'est-à-dire que l'énergie diminue. Il est donc favorable d'avoir des O.A. pleines ou à demi pleines

*Pourquoi une sous-couche à moitié pleine est-elle plus stable?*

### 4- Cas des ions

Pour les ions, bien voir le nombre d'électrons à placer

▪ **Na<sup>+</sup>** , **Z = 11**

▪ **Cl<sup>-</sup>** , **Z = 17**

Pour les métaux de transition, qui ont une sous-couche « **d** » incomplète, la configuration de l'atome est de type **ns<sup>2</sup> (n-1) d<sup>i</sup>**, les électrons de la sous-couche ns « partent » avant les électrons de **(n-1)d**.

▪ **Fe**, **Z = 26**

**Fe<sup>+</sup>**:

**Fe<sup>2+</sup>**:

**Fe<sup>3+</sup>**:



9

### 5- Etat excité

L'atome est dans un **état excité** quand il a une énergie plus grande qu'à l'état fondamental. Un apport d'énergie peut en effet faire passer un électron d'une O.A. « basse » vers une O.A. plus « haute ». De nombreux états excités sont possibles. L'atome est dans le **premier état excité** si un électron est passé de la plus haute O.A. occupée vers la plus basse O.A. vide

▪ **Be**, **Z = 4**      Etat fondamental :

Premier état excité **Be<sup>\*</sup>** :

▪ **O**, **Z = 8**      Etat fondamental :

Premier état excité **O<sup>\*</sup>** :

Ne pas confondre excité et ionisé

## C- Analyse du tableau, évolution des propriétés atomiques

### 1- Analyse par lignes (ou périodes)

| N° de ligne | O.A. externes | Nombre de colonnes |
|-------------|---------------|--------------------|
| 1           |               |                    |
| 2           |               |                    |
| 3           |               |                    |
| 4           |               |                    |
| 5           |               |                    |
| 6           |               |                    |
| 7           |               |                    |

Les O.A. externes de la ligne n ° ***n*** sont donc :

11

### 2- Analyse par colonnes (ou familles)

**Même colonne ⇔ même configuration électronique externe, seul *n* change.**

| N° colonne | Configuration       | Nom, nature                    | Etat usuel de l'élément X              | Exemple |
|------------|---------------------|--------------------------------|----------------------------------------|---------|
| 1 (sauf H) | $ns^1$              | Métaux alcalins                | $X^+$                                  | Li, Na  |
| 2          | $ns^2$              | Métaux alcalino-terreux        | $X^{2+}$                               | Mg, Ca  |
| 3 à 11 (*) | $ns^2(n-1)d^i (**)$ | Métaux de transition           | cations (ex : $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ ) | Fe, Cu  |
| 16         | $ns^2np^4$          | Chalcogènes                    | $X^{2-}$                               | O, S    |
| 17         | $ns^2np^5$          | Halogènes<br>(non métalliques) | $X^-$                                  | Cl, Br  |
| 18         | $ns^2np^6 (***)$    | Gaz rares<br>(non métalliques) | X                                      | He, Ar  |

(\*) A noter : les éléments de la dernière colonne du bloc **d** (colonne 12) ne sont pas des éléments de transition (toutes les couches sont pleines).

(\*\*) *i* compris entre 1 et 9, sauf exception à la règle de Klechkowski

(\*\*\*) sauf He :  $1s^2$

Les éléments du bloc **f** s'insèrent entre les colonnes 2 et 3, à partir de la ligne 6. Ce sont des métaux de transition. Les 14 colonnes de ce bloc ne sont pas numérotées.

- Ligne 6, remplissage de la sous couche **4f** → **lanthanides**
- Ligne 7, remplissage de la sous couche **5f** → **actinides**



### 3- Transition métal / non métal

La majorité des éléments sont des métaux. La transition entre métaux et non métaux est « en escalier » dans le bloc p. (légende : X : métal      **X : non métal**)

|           |           |           |           |          |          |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|
| <b>H</b>  |           |           |           |          |          |           | <b>He</b> |
| <u>Li</u> | <u>Be</u> | <b>B</b>  | <b>C</b>  | <b>N</b> | <b>O</b> | <b>F</b>  | Ne        |
| <u>Na</u> | <u>Mg</u> | <u>Al</u> | <b>Si</b> | <b>P</b> | <b>S</b> | <b>Cl</b> | <b>Ar</b> |

### 4- Electronégativité

**Définition** : l'**électronégativité** d'un élément caractérise son **aptitude à attirer les électrons des atomes voisins**. Elle est notée  $\chi$ . C'est une grandeur **sans dimension**, qui permet de **comparer** deux atomes. Elle sera donc très utile dans l'étude des liaisons chimiques (liaison covalente).

Côté quantitatif : il y a différentes échelles d'électronégativité (*échelles de Pauling, de Mulliken, d'Allred et Rochow...*). Nous utiliserons l'**échelle de Pauling**

Par convention : Pauling affecte la valeur 4 à l'élément le plus électronégatif : le fluor. Les autres valeurs sont obtenues par comparaison

A noter : les gaz rares n'interagissant pas avec leurs voisins, on ne définit pas leur électronégativité

13

Evolution de l'électronégativité dans le tableau périodique :

Tableau schématique :

- L'électronégativité n'est pas définie pour un gaz rare
- Sur une ligne, l'électronégativité augmente
- Dans une colonne (en descendant) l'électronégativité diminue

### 5- Polarisabilité

La **polarisabilité**, notée  $\alpha$ , caractérise l'aptitude des électrons de valence à bouger sous l'influence d'un champ électrique extérieur. En clair, plus un atome est polarisable, plus son nuage électronique de valence peut se déformer selon son environnement. C'est un concept fondamental pour prévoir la réactivité autour d'un atome. *Pourquoi?*

Assez logiquement, plus le nuage électronique de valence est loin du noyau, plus l'atome est polarisable. *Pourquoi?*

Ainsi, quand on descend dans une colonne,  $\alpha$

La polarisabilité dépend aussi de l'état d'ionisation. Un anion est plus gros qu'un atome neutre alors qu'un cation est plus petit. *Pourquoi?*

14

- Comparer  $\alpha(\text{Na})$      $\alpha(\text{Na}^+)$                        $\alpha(\text{Cl})$      $\alpha(\text{Cl}^-)$

## 6- Propriétés magnétiques (culturel)

Les électrons célibataires sont responsables des propriétés magnétiques

- Si tous les électrons sont appariés, l'élément est **diamagnétique**, il n'a aucune propriété magnétique.
- Si l'élément possède un ou plusieurs électron(s) célibataire(s), il est **paramagnétique**. Il se comporte comme un aimant microscopique, qui peut s'orienter dans un champ magnétique.

*A noter : diamagnétisme et paramagnétisme concernent aussi les molécules.*

Attention, le paramagnétisme est une **propriété microscopique**. Certains éléments sont **ferromagnétiques**, c'est-à-dire que les spin des « petits » aimants microscopiques peuvent en plus s'aligner les uns par rapport aux autres à notre échelle.

*C'est le cas du fer : sur la photo ci-contre, on observe que des paillettes de limaille de fer s'orientent spontanément à proximité d'un aimant, en faisant apparaître les lignes de champ magnétique créée par l'aimant.*

Culturel : un aimant permanent, est aussi constitué d'une multitude de « petits » aimants microscopiques, qui sont « coincés » dans un solide. Les spins électroniques restent alors alignés les uns avec les autres à notre échelle.

- Donner les propriétés magnétiques du magnésium **Mg** ( $Z=12$ ) et de l'aluminium **Al** ( $Z=13$ )

