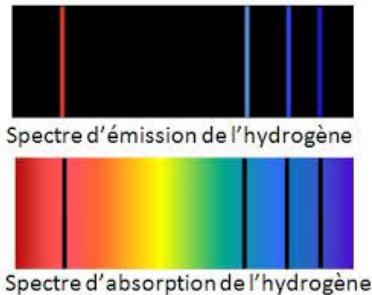
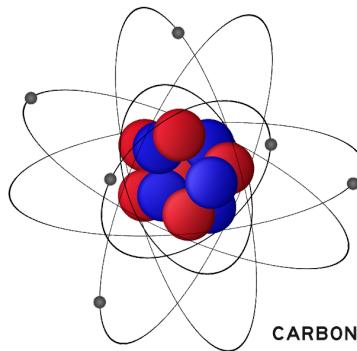


Eléments d'atomistique

Ossama AZAGROUZE



2023

Tableau périodique des éléments chimiques

DE CONFIGURACIÓN

20

15

Ensuite, les éléments 212, 213, 214 et 215 sont officiellement désignés par l'UPC sous l'identifiant 90-453 eV. Ces éléments sont impliqués dans la fonction de G .

Notes pour l'ir

CHP1: LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

1. Notion d'élément chimique

Un élément chimique est un constituant commun à plusieurs espèces chimiques.

Par exemple, l'oxygène est le constituant commun à l'eau, au dioxygène, à l'ozone, à l'oxyde de cuivre(II), à l'éthanol...

Un **corps simple** contient un seul élément chimique. Un **corps composé** en contient plusieurs.

Le dioxygène et l'ozone sont des corps simples. L'eau, l'oxyde de cuivre(II), l'éthanol... sont des corps composés.

Un élément chimique intervient dans la constitution d'un corps sous forme d'atomes, ionisés ou non.

Un atome est caractérisé par son noyau et il est entouré d'un nombre variable d'électrons dont certains peuvent être mis en commun avec des électrons d'autres atomes; Par exemple le cortège électronique de l'oxygène n'est pas le même dans un atome isolé que dans un ion oxyde ou dans l'eau.

Lorsqu'on s'intéresse à un atome sans se préoccuper de son cortège électronique, on parle de **nucléide**. Des atomes d'un même nucléide ont des noyaux constitués par les mêmes **nucléons**.

Les nucléons sont les **protons** et les **neutrons**. Ce sont des assemblages de 3 quarks de couleurs différentes (voir cours de physique). La masse d'un noyau atomique est légèrement inférieure à la somme des masses des nucléons qui le constituent. L'existence de ce **défaut de masse** s'interprète dans la théorie de la relativité avec la formule d'Einstein : $E_0 = m c^2$. Dans cette formule, E_0 est l'énergie de masse, elle comprend toutes les énergies internes à la particule et s'ajoute à son énergie cinétique. L'énergie correspondant au défaut de masse est celle qu'il faudrait apporter à l'atome pour séparer les nucléons qui le constituent.

Les principales caractéristiques des nucléons sont les suivantes :

	masse	charge électrique	spin	constitution
proton	$1,6726486 \cdot 10^{-27}$ kg	$e = 1,6021892 \cdot 10^{-19}$ C	1/2	u,u,d
neutron	$1,6749544 \cdot 10^{-27}$ kg	0	1/2	u,d,d

Le spin est une caractéristique intrinsèque d'une particule, les propriétés magnétiques de la particule en dépendent. Les particules de spin demi-entier comme les nucléons et les électrons sont des fermions alors que les particules de spin entier comme les photons ou les bosons intermédiaires sont des bosons. Ces deux types de particules ne sont pas régis par les mêmes lois de la physique quantique...

Un nucléide est caractérisé par deux nombres entiers naturels :

Le **nombre de charge** est le **nombre de proton**. On le note **Z**. Son nom vient du fait qu'il permet de connaître la charge du noyau : $Z e$.

Le **nombre de masse** est le **nombre total de nucléons**. On le note **A**. Son nom vient du fait qu'il permet de connaître la masse approximative du noyau : A u.m.a. (l'unité de masse atomique, u.m.a. vaut 1/12 de la masse d'un atome de carbone $^{12}_6 C$, c'est approximativement la masse d'un proton ou d'un neutron).

Le nombre de neutrons est donc $N = A - Z$.

À chaque valeur de **Z** correspond un et un seul élément chimique.

C'est pourquoi **Z** est aussi appelé **nombre atomique** (ou **numéro atomique**) de l'élément chimique.

Des atomes d'un même élément chimique (même Z) de nombres de masses différents (donc A et N différents) sont **isotopes**.

La notation d'un nucléide est : ${}^{A}_{Z} X$. X est le symbole de l'élément chimique, (on peut donc omettre de préciser la valeur de Z).

Dans un atome électriquement neutre, le nombre d'électrons (de charge $-e$) est donc aussi Z.

Si cet atome porte une charge électrique (positive : défaut d'électrons / négative : excès d'électrons), on note en exposant le nombre de charges élémentaires total de l'atome. On note enfin en indice le nombre d'atomes dans la molécule ou l'ion considéré. Par exemple : ${}^{16}_{8} O^{2-}$ représente un ion peroxyde formé de deux atomes d'oxygène 16, chacun a 8 protons et 8 électrons et l'ensemble a 18 électrons donc une charge électrique $16 e - 18 e = -2 e$.

2. Historique : le tableau de Mendeleiev (1869)

Il est basé sur la répétition périodique de propriétés chimiques semblables lorsque les éléments chimiques sont classés dans l'ordre croissant des masses molaires atomiques.

Il comportait à l'origine les 63 éléments connus à l'époque. Ces éléments étaient placés dans 7 colonnes (les gaz nobles étaient encore inconnus). Il permit à Mendeleiev de prédire avec succès les propriétés d'éléments alors inconnus correspondant à des cases non occupées par des éléments connus (gallium et germanium). Certaines inversions furent nécessaires pour respecter la périodicité des propriétés (iode et tellure). On sait maintenant que ces inversions sont dues à ce qu'une classification correcte doit être basée sur le nombre atomique Z et non sur la masse molaire atomique.

3. La classification périodique actuelle

Les éléments sont classés dans l'ordre **Z croissant**. La longueur des "périodes" est variable: chaque nouvelle période commence au début du remplissage d'une nouvelle "couche électronique" dans l'état fondamental de l'atome.

Les périodes successives comportent :

- période 1 :	2 éléments					
- période 2 :	2 éléments				6 éléments	
- période 3 :	2 éléments				6 éléments	
- période 4 :	2 éléments	1 élément		9 éléments	6 éléments	
- période 5 :	2 éléments	1 élément		9 éléments	6 éléments	
- période 6 :	2 éléments	1 élément	14 éléments	9 éléments	6 éléments	
- période 7 :	2 éléments	1 élément	14 éléments	9 éléments	incomplète	

nom des séries : s f d p

Elle comporte donc **32 colonnes**. Elle s'arrête au dernier élément dont le noyau ait pu être synthétisé (avec une demi-vie très brève). Z = 118. Seuls 90 éléments sont plus ou moins présents dans la nature; les autres ont été synthétisés par des réactions nucléaires (Tc technétium Z = 43, Pm prométhium Z = 61 et tous les "transuraniens" c'est-à-dire tous les éléments pour lesquels Z > 92, (Np neptunium Z = 93, Pu plutonium Z = 94...).

Dans la plupart des tableaux les séries f, de 14 éléments, sont rejetées en fin de tableau. Les tableaux habituels sont donc à **18 colonnes** (pour des raisons typographiques). En fait les séries f s'intercalent après la première colonne des séries d.

Parmi les 18 ou 32 colonnes, on distinguera les deux premières et les 6 dernières : ce sont les **colonnes principales**.

4. Familles d'éléments chimiques, séries de transition

Tous les éléments d'une même colonne principale forment une "famille d'éléments chimiques", ce qui signifie que leurs propriétés chimiques présentent de nombreuses similitudes.

Cependant, le premier élément d'une famille se distingue souvent assez nettement des suivants.

Ces familles sont :

- Les alcalins ; colonne 1 (I _A)	(H)	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
- Les alcalino-terreux ; colonne 2 (II _A)	(He)	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
- La famille du bore ; colonne 13 (III _B)		B	Al	Ga	In	Tl	
- La famille du carbone ; colonne 14 (IV _B)	C	Si	Ge	Sn	Pb		
- La famille de l'azote ; colonne 15 (V _B)	N	P	As	Sb	Bi		
- Les chalcogènes ; colonne 16 (VI _B)		O	S	Se	Te	Po	
- Les halogènes ; colonne 17 (VII _B)	(H)	F	Cl	Br	I	At	
- Les gaz nobles ; colonne 18 (VIII _B ou 0)	(He)	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	

Il est préférable de ne placer les deux premiers éléments hydrogène (H) et hélium (He) dans aucune colonne car H a quelques propriétés voisines de celles des alcalins et d'autres voisines de celles des halogènes mais il n'appartient vraiment à aucune famille; quant à He, il est semblable aux gaz nobles pour ses propriétés chimiques mais il n'a que deux électrons sur sa couche externe comme les alcalino-terreux.

Les couches périphériques des éléments de ces familles comportent respectivement 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 et 8 électrons.

Pour les autres colonnes, plus courtes, les similitudes sont moins évidentes, sauf pour les éléments en début ou en fin de série d.

- Colonne 3 (IIIA) Sc Y La Ac.
- Colonne 11 (IIB) Cu Ag Au.
- Colonne 12 (IIB) Zn Cd Hg

Pour les autres éléments, les analogies de propriétés se rencontrent plutôt dans des séries horizontales

- Première série de transition d Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu (Zn).
- Deuxième série de transition d Y Zr ... Pd Ag (Cd).
- Troisième série de transition d La Hf ... Au (Hg).
- Lanthanides (première série de transition f) Ce Pr Nd ... Yb (Lu).
- Actinides (deuxième série de transition f) Th Pa U ... No (Lw)

5. Le rayon atomique : rayon covalent, rayon métallique, rayon ionique

1-5-1 Généralités

Un atome n'a pas de limite précise et il est déformé différemment suivant son environnement. Aussi, on peut définir plusieurs types de rayons atomiques pour un même atome. Il est cependant essentiel pour la compréhension des propriétés d'un élément chimique de pouvoir comparer les dimensions de son atome celles des autres pour un même environnement.

Une première possibilité serait de définir le rayon atomique par le rayon de la sphère à l'intérieur de laquelle la probabilité de présence de l'ensemble des électrons est de 90 %, ou de 99 %, ou la distance au noyau la plus probable des électrons de la couche externe.

La diffraction des rayons X apporte des renseignements précieux sur les dimensions des atomes ou des ions. L'étude des figures de diffraction des rayons X permet de déterminer plusieurs types de rayons atomiques.

5-2 Le rayon covalent

C'est la moitié de la distance entre les noyaux de deux atomes identiques liés par une covalence simple.

Si l'on ne dispose pas du composé voulu, on peut appliquer le "principe de l'additivité des rayons covalents" : la distance entre les noyaux de deux atomes liés par une covalence simple est la somme de leurs rayons atomiques. En fait, ce principe n'est valable qu'approximativement; la différence d'électronégativité des deux atomes et l'environnement de chacun influent aussi sur la distance entre leurs noyaux. Aussi, les valeurs fournies par les différents ouvrages peuvent-elles différer pour un même atome. On peut aussi définir un rayon covalent pour des covalences doubles ou triples.

Exemples : rayons covalents en pm

liaisons multiples

H 28	C 77	N 75	O 73	F 71
	Si 118	P 110	S 102	Cl 99
			Br 114	
			I 133	

	C	N	O
-	77	75	73
=	67	62	62
≡	60	55	

5-3 Le rayon de Van der Waals

C'est la moitié de la distance minimale d'approche entre les noyaux de deux atomes identiques non liés entre eux.

Il est de l'ordre de 1,5 à 2 fois le rayon covalent.

C'est ce rayon qui est utilisé dans les modèles moléculaires compacts.

5-4 Le rayon métallique

Il n'est défini que pour les éléments métalliques.

C'est la moitié de la plus courte distance entre les noyaux dans le métal formé par l'élément considéré.

5-5 Le rayon ionique

Il est déterminé par la distance minimale entre les noyaux d'un anion et d'un cation dans un cristal ionique, en prenant pour O^{2-} une valeur de 145 pm et en utilisant le principe de l'additivité des rayons ioniques.

Il dépend en fait de la coordinence de l'ion considéré, c'est-à-dire du nombre de ses voisins de charge opposée. D'autres choix sont possibles pour la valeur de référence (rayon de O^{2-}), l'essentiel est que l'ensemble des valeurs utilisées soit autocohérent. On peut d'ailleurs actuellement mesurer la densité électronique entre deux ions et déterminer son minimum, ce minimum correspond à la limite entre les deux ions, mais cette méthode manque de précision.

La comparaison des rayons des atomes, anions et cations isoélectroniques est intéressante:

rayons atomiques ou ioniques en pm

	H ⁻ 154	He	Li ⁺ 68	Be ²⁺ 30	B ³⁺ 20	C ⁴⁺ 15
O ²⁻ 145	F ⁻ 133	Ne 160	Na ⁺ 98	Mg ²⁺ 65	Al ³⁺ 45	Si ⁴⁺ 38
S ²⁻ 190	Cl ⁻ 181	Ar 192	K ⁺ 133	Ca ²⁺ 99	Sc ³⁺ 78	Ti ⁴⁺ 68
			Cu ⁺ 95	Zn ²⁺ 70	Ga ³⁺ 60	Ge ⁴⁺ 54
Se ²⁻ 202	Br ⁻ 195	Kr 198	Rb ⁺ 148	Sr ²⁺ 110	Y ³⁺ 90	Zr ⁴⁺ 77
			Ag ⁺ 126	Cd ²⁺ 92	In ³⁺ 81	Sn ⁴⁺ 71
Te ²⁻ 222	I ⁻ 219	Xe 218	Cs ⁺ 167	Ba ²⁺ 129	La ³⁺ 104	Hf ⁴⁺ 77
			Au ⁺ 137	Hg ²⁺ 105	Tl ³⁺ 91	Pb ⁴⁺ 81

Tous ces rayons varient de 1a même façon en fonction de Z :

- Ils diminuent lorsqu'on parcourt une même période de gauche à droite. Ceci est dû à l'augmentation de la charge qui agit sur les électrons externes.

- Ils augmentent lorsqu'on descend dans une colonne.

- On constate une croissance brutale du rayon atomique à chaque nouvelle période du fait de la présence d'une nouvelle couche électronique.

- Cependant, dans les séries de transition, on constate des différences notables avec ces règles ...

- Les cations ont des rayons ioniques plus petits que les atomes neutres et les anions ont des rayons plus grands.

6. Les énergies d'ionisation, l'affinité électronique, l'électronégativité

6-1 L'énergie d'ionisation

L'énergie d'ionisation d'un atome est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'atome isolé. Elle correspond donc à la réaction à l'état gazeux : $\boxed{X \rightarrow X^+ + e^-}$

On peut l'exprimer en électron-volt ($1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) ou sous la forme d'une énergie molaire d'ionisation, en kJ.mol^{-1} .

Le potentiel d'ionisation est l'énergie d'ionisation divisée par e, il s'exprime en volt par les mêmes chiffres que celle-ci.

Exemple : $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$ $I = 5,1 \text{ eV}$ ou 491 kJ.mol^{-1} .

L'énergie d'ionisation est ***toujours positive***. Plus elle est petite, plus le cation se forme facilement.

Dans chaque période, l'énergie d'ionisation croît avec Z.

Plus exactement, elle croît jusqu'à la fin de la série de transition, puis chute brutalement, puis croît à nouveau jusqu'au gaz noble qui termine la période.

Dans une même famille d'éléments, l'énergie d'ionisation décroît, de plus en plus faiblement, quand Z croît. C'est donc pour les gaz nobles que les énergies d'ionisation sont les plus élevées. Elle est encore très grande pour les halogènes, les chalcogènes, la famille de l'azote, les non métaux en général. On a aussi des maxima secondaires pour Zn, Cd et surtout Hg.

Elle est très faible pour les alcalins et les alcalino-terreux, elle reste faible pour les métaux en général.

Exemples : énergies de première ionisation des éléments de la deuxième période et des alcalins :

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
I en eV	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4	21,6

I en eV	Li	Na	K	Rb	Cs
	5,4	5,1	4,3	4,2	3,9

Les énergies de deuxième et de troisième ionisation correspondent aux réactions :

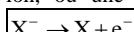


L'énergie de deuxième ionisation est notamment faible pour les alcalino-terreux et Zn, Cd, Hg, elle est aussi assez faible pour la plupart des métaux de transition?

L'énergie de troisième ionisation est minimale pour la famille du bore.

6-2 L'affinité électronique

L'affinité électronique est l'énergie libérée lors de la capture d'un électron par un atome (ou un ion, ou une molécule), isolé. Pour un atome, c'est donc l'énergie de la réaction à l'état gazeux :



Elle est positive ou négative suivant les cas. Plus elle est grande, plus l'anion se forme facilement.

Ses variations avec Z sont complexes. On retiendra seulement quelques faits essentiels

C'est pour les halogènes que l'affinité électronique est la plus élevée, puis pour les chalcogènes.

Elle est très négative pour les alcalino-terreux et encore nettement négative pour les gaz nobles (sous couches saturées).

Exemples : affinités électroniques des éléments de la deuxième période :

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
A en eV	0,59	-0,68	0,16	1,25	-0,32	1,47	3,45	-1,03

L'addition d'un électron sur O est exothermique, elle libère $A_1 = 1,47 \text{ eV}$, mais l'addition d'un deuxième électron est endothermique; elle libère $A_2 = -8,27 \text{ eV}$. Globalement, la réaction $\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ a une énergie de $-(A_1 + A_2) = 6,80 \text{ eV}$, elle est endothermique. L'énergie nécessaire à la formation de l'ion O^{2-} dans les oxydes métalliques est compensée par l'énergie réticulaire qui est très élevée.

6-3 Les échelles d'électronégativité

L'électronégativité est difficile à définir, d'où la multiplicité des échelles d'électronégativité. Ce n'est pas une propriété intrinsèque d'un élément mais une propriété relative.

L'électronégativité caractérise le pouvoir d'un élément engagé dans une combinaison chimique d'attirer à lui les électrons de liaison. Elle permet donc de prévoir la polarité des liaisons.

- L'échelle de Pauling

Dans cette échelle, qui reste la plus employée, la différence d'électronégativité ($\chi_A - \chi_B$) entre deux

$$\text{éléments A et B est définie par } (\chi_A - \chi_B)^2 = \frac{D(AB) - \frac{D(AA) + D(BB)}{2}}{96,5 \text{ kJ.mol}^{-1}}.$$

$D(AB)$, $D(AA)$ et $D(BB)$ représentent respectivement les énergies de liaison pour $A-B$, $A-A$ et $B-B$ en kilojoules par mole. (C'est-à-dire les énergies nécessaires pour rompre ces liaisons).

On pose de plus $\chi_F = 3,98$. Le fluor étant le plus électronégatif de tous les éléments chimiques.

On ne peut pratiquement pas la définir pour les gaz nobles car ils ne se lient pas aux autres éléments.
Exemples de valeurs du coefficient d'électronégativité de Pauling :

H 2,20							
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	
K 0,82	Ca 1,00	Ga 2,01	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	
Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	

On voit que :

- *L'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut dans le tableau de la classification périodique.*

- Les séries de transition échappent à cette règle

Sc 1,35	Ti 1,5	V 1,8	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,65	Zn 1,8
------------	-----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	------------	-----------

- L'échelle de Mulliken

Le coefficient d'électronégativité de Mulliken est défini par : $\chi_X = \frac{I_X + A_X}{2 \text{ eV}}$. L'énergie de première ionisation I_X et l'affinité électronique A_X étant exprimées en eV.

Ses prédictions sur la polarité des liaisons sont parfois fausses. C'est pourquoi lorsque A_X est négative, on prend la valeur 0.

- Les autres échelles d'électronégativité, celle de Sanderson et celle d'Allred et Rochow conduisent aux mêmes conclusions que celle de Pauling, tout en reposant sur d'autres principes de calcul.

7. Le caractère métallique

Un corps simple métallique présente un pouvoir réflecteur élevé ("éclat métallique"), des conductivités électrique et thermique élevées... Ces propriétés sont liées à l'existence d'électrons libres. L'ensemble des électrons libres assure la liaison métallique entre tous les atomes d'un même cristal métallique.

Le caractère métallique est parfois défini de la façon suivante.

Un élément métallique forme au moins un hydroxyde basique ou amphotère en solution aqueuse.

Ainsi, le bore dont l'hydroxyde $B(OH)_3$ ne présente qu'un caractère acide (acide borique) n'est pas un élément métallique, alors que l'aluminium, dont l'hydroxyde $Al(OH)_3$ est à la fois acide et basique, est un élément métallique.

Seuls les éléments métalliques se rencontrent sous forme de cations simples. Ils ne forment pas d'anions simples (sauf les alcalins, exceptionnellement), ni de liaisons covalentes stables entre eux.

Seuls les éléments placés en haut et à droite de la classification périodique sont "non métalliques".

Les éléments de caractère métallique peu marqué, nommés "éléments semi-métalliques" ou métalloïdes forment la frontière entre les éléments métalliques et les éléments non métalliques.

X : élément non métallique **X** : élément semi-métallique

H						He
B	C	N	O	F	Ne	
	Si	P	S	Cl	Ar	
	Ge	As	Se	Br	Kr	
	Sn	Sb	Te	I	Xe	
			Po	At	Rn	

Une même colonne peut donc comporter des éléments non métalliques et des éléments métalliques. C'est le cas en particulier de la famille du carbone dans laquelle les premiers éléments, non métalliques ou semi-métalliques, forment des corps simples covalents isolants (diamant), faiblement conducteurs (graphite) ou semi-conducteurs (silicium, germanium, étain gris), les éléments suivants sont métalliques; les corps simples qu'ils forment sont des métaux (étain blanc, plomb).

8. Exemples de familles d'éléments chimiques

8-1 Les halogènes : fluor, chlore, brome, iodé, astate

Le mot halogène signifie : qui engendre les sels. Ceci est dû à leur forte électronégativité. Ils captent facilement un électron, leur affinité électronique étant nettement positive. Les ions halogénures ont la même structure électronique que les gaz nobles, et une grande stabilité chimique. Le caractère ionique des liaisons qu'ils forment avec les métaux est plus ou moins marqué suivant l'électropositivité du métal et la taille de l'ion correspondant. (Bien que Al soit très électropositif, les halogénures d'aluminium ont un caractère covalent assez marqué).

L'électronégativité décroît du fluor à l'iode, en même temps que la polarité (ou le caractère ionique) des liaisons qu'ils forment. Mais du fluor à l'iode les atomes sont de plus en plus gros et leurs nuages électroniques se déforment de plus en plus facilement dans le champ créé par leur environnement. Il en résulte une polarisabilité de plus en plus grande des atomes, des ions et des liaisons qu'ils forment.

Les corps simples correspondants sont des dihalogènes : F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . Leurs molécules sont stables, elles sont cependant légèrement dissociées thermiquement ou par absorption de photons d'énergie suffisante suivant : $X_2 \rightarrow 2 X^*$.

C'est à cette absorption, dans le domaine visible, qu'est due la couleur des dihalogènes : à l'état gazeux, F_2 et Cl_2 sont vert jaune, Br_2 orangé, I_2 pourpre. Ceci correspond à des énergies de photons absorbés de plus en plus basses, donc à une énergie de liaison de plus en plus faible entre les deux atomes.

Les températures de fusion et d'ébullition normale croissent de F_2 à I_2 . Dans les conditions habituelles, F_2 et Cl_2 sont gazeux, Br_2 est liquide (brun rouge) et I_2 est solide (gris).

Ils forment avec H des molécules diatomiques d'halogénures d'hydrogène, gaz incolores, très solubles dans l'eau, présentant un caractère acide marqué, de plus en plus fort, dans l'eau, de HF à HI . A l'exception de HF , ce sont des acides forts.

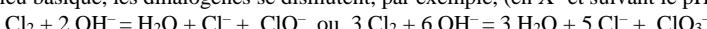
Le fluor ne présente que la valence 1, c'est-à-dire qu'il ne forme qu'une seule liaison de covalence.

Son nombre d'oxydation ne peut prendre que les valeurs -1 et 0. F_2 est un oxydant extrêmement puissant à l'état gazeux comme en solution.

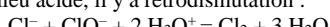
Les autres halogènes, grâce aux 7 électrons de leur couche périphérique peuvent présenter les valences 1; 3; 5 et 7 et les nombres d'oxydation -1; 0; 1; 3; 5 et 7.

Il existe par exemple des ions ClO^- (hypochlorite), ClO_2^- (chlorite), ClO_3^- (chlorate) et ClO_4^- (perchlorate). Les "oxacides" stables sont $HClO$ (acide hypochloreux), $HClO_3$ (acide chlorique), $HClO_4$ (acide perchlorique, acide fort).

En milieu basique, les dihalogènes se dismutent, par exemple, (en X^- et suivant le pH en XO_3^-).



En milieu acide, il y a rétrodismutation :



Le tableau suivant permet la comparaison de quelques propriétés. (Voir les tableaux précédents pour les rayons atomiques ou ioniques, le potentiel de première ionisation, l'affinité électronique, l'électronégativité selon Pauling).

symbole	Z	F 9	Cl 17	Br 35	I 53
T _{Fusion} de X ₂ en °C	-219,6	-101,0	-7,2	113,7	
T _{Ébullition} de X ₂ en °C	-188,2	-34,7	58	183	
T _{Ébullition} de HX en °C	19,5	-85	-67	-35	
E ⁰ de X ₂ / X ⁻ en V à 25 °C	2,87	1,36	1,07	0,54	
Énergie de liaison en kJ.mol ⁻¹ de X-X	153	239	190	148	
" de H-X	617	430	365	199	
" de C-X	485	340	284	213	
moment dipolaire de HX en debye	1,9	1,04	0,79	0,38	
pK _A de HX dans l'eau	3,2	< 0	< 0	< 0	

(La notion de moment dipolaire sera précisée ultérieurement).

8-2 Les alcalins : lithium, sodium, potassium, rubidium, césum

Leur électronégativité est très faible. Leur affinité électronique est faible mais positive. Leur énergie de première ionisation est faible, de plus en plus faible du lithium au césum. Ils forment donc facilement des ions positifs A⁺, ceux-ci ont la même structure électronique que le gaz inerte qui les précède dans la classification périodique. C'est sous cette forme qu'on les trouve dans la nature. Les liaisons qu'ils forment sont essentiellement ioniques.

Les corps simples correspondants sont des métaux mous, légers, facilement fusibles, qui s'oxydent facilement à l'air, une inflammation spontanée est même possible. Ils réduisent l'eau violemment à la température ordinaire avec dégagement de dihydrogène : M + H₂O = M⁺ + OH⁻ + 1/2 H₂.

Ils forment avec H des hydrures ioniques LiH, NaH ... soit (M⁺H⁻). Ceux-ci sont hydrolysés à la température ordinaire, l'ion hydrure étant une base extrêmement forte



Ils ne forment pratiquement pas de complexes.

Les plus lourds, K, Rb, Cs, Fr ont des propriétés très voisines. Na et surtout Li s'en distinguent en raison de leurs rayons atomiques et ioniques plus faibles. Li en particulier a une certaine tendance à la covalence. Les composés de Li et Na peuvent cristalliser sous forme hydratée contrairement aux autres.

Le tableau suivant permet la comparaison de quelques propriétés. (Voir les tableaux précédents pour les rayons atomiques ou ioniques, le potentiel de première ionisation, l'affinité électronique, l'électronégativité selon Pauling).

symbole	Z	Li 3	Na 11	K 19	Rb 37	Cs 55
T _{Fusion} du métal en °C	180	97,8	63	39	29	
T _{Ébullition} du métal en °C	1330	892	760	696	690	
densité du métal	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	
E ⁰ de M / M ⁺ en V à 25 °C	- 3,02	-2,71	-2,95	-2,99	-3,02	

CHAPITRE 2 : L'ATOME D'HYDROGÈNE

I. Les niveaux d'énergie électronique de l'atome d'hydrogène

1.1 Le spectre atomique de ${}^1\text{H}$

On obtient le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène léger ${}^1\text{H}$ avec un tube de Geissler contenant de la vapeur d'eau sous très faible pression (de l'ordre de 100 Pa) et non du dihydrogène dont peu de molécules se dissocieraient sous l'action des décharges électriques.

Ce spectre est formé de 4 raies lumineuses formant la *série de Balmer*. Cette série se prolonge dans l'ultraviolet proche.

Les longueurs d'onde dans le vide de ces 4 raies sont :

$$\lambda / \text{nm} \quad \begin{matrix} 410,2 \\ (\text{violet})\delta \end{matrix} \quad \begin{matrix} 434,0 \\ (\text{indigo})\gamma \end{matrix} \quad \begin{matrix} 486,1 \\ (\text{bleu})\beta \end{matrix} \quad \begin{matrix} 656,3 \\ (\text{rouge})\alpha \end{matrix}$$

Les nombres d'onde dans le vide (inverses des longueurs d'onde), de la série de Balmer vérifient la *relation de Balmer* $\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ avec $m \in \mathbb{N}$ et $m > 2$. R_H est la *constante de Rydberg* de l'hydrogène léger $R_H = 1,09677 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

La longueur d'onde de la raie limite de la série de Balmer est : $\lambda = \frac{2^2}{R_H} = 364,7 \text{ nm}$, elle se situe dans l'ultraviolet proche.

D'autres séries de raies ont été découvertes plus tard dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge. Elles vérifient toutes la *formule de Balmer généralisée* (1908) :

$$\sigma_{m,p} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ avec } m \neq p \in \mathbb{N} \text{ et } m > p$$

réries	Lyman	Balmer	Paschen	Brackett	Pfund	Humphreys
p	1	2	3	4	5	6
domaines	ultra-violet	visible		infra-rouge		

1.2 Spectres des autres atomes

Les spectres des atomes et ions *hydrogénoides*, c'est-à-dire qui n'ont qu'*un seul électron* comme ${}^2\text{H}$ (hydrogène lourd ou deutérium), ${}^3\text{H}$ (tritium), ${}^3_2\text{He}^+$, ${}^4_2\text{He}^+$, ${}^6_3\text{Li}^{2+}$..., sont simples et suivent la même loi que celui de ${}^1\text{H}$: $\sigma_{m,p} = \frac{1}{\lambda} = Z^2 R_x \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ avec $m \neq p \in \mathbb{N}$ et $m > p$

He : $Z = 2$ et Li : $Z = 3$. R_x est la constante de Rydberg correspondante et $R_x = {}^2 R_H$.

Pour des atomes à plusieurs électrons, les spectres sont nettement plus complexes, mais il s'agit toujours de spectres de raies.

Pour les alcalins, $\sigma = \frac{1}{\lambda} = Z^2 R_x \left(\frac{1}{(m-a)^2} - \frac{1}{(p-b)^2} \right)$ a et b varient d'une série de raies à une autre.

1.3 L'énergie électronique, sa quantification

L'énergie d'un photon correspondant à une radiation de fréquence ν est donnée par la *formule d'Einstein* $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\sigma$ dans laquelle h est la *constante de Planck* : $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$.

Lorsqu'un photon est émis par un atome dans les domaines visible, infrarouge ou ultraviolet, c'est que l'atome perd de l'*énergie électronique*. Alors que les photons X, correspondant à des énergies plus élevées, peuvent correspondre à une perte d'énergie électronique ou nucléaire et les photons γ , d'énergie encore plus élevée correspondent toujours à une perte d'énergie nucléaire.

L'énergie électronique de l'atome est la somme des énergies cinétiques des électrons et de l'énergie

potentielle électrique des électrons dans le champ du noyau.

Dans son état stable l'atome est dans son état d'énergie électronique le plus bas, nommé encore "état fondamental".

Sous l'effet des décharges électriques dans un tube de Geissler, des atomes isolés gagnent de l'énergie électronique; ils passent dans des états excités.

L'atome peut être excité, c'est-à-dire passer à des niveaux d'énergie électronique plus élevés, dans lesquels il reste pendant des temps très courts (de l'ordre de quelques ns). Il revient à son état fondamental, directement ou en cascade, en expulsant son énergie d'excitation sous la forme d'un ou de plusieurs photons.

Le passage d'un niveau d'énergie électronique à un autre est une **transition électronique**.

Le fait que les spectres atomiques soient des spectres de raies et non des spectres continus montre que **les niveaux d'énergie électronique d'un atome sont "quantifiés"**, ce qui signifie que l'énergie électronique ne peut prendre que certaines valeurs.

1.4 Interprétation du spectre d'émission de ${}^1\text{H}$

Soit E_1 l'énergie électronique de l'atome ${}^1\text{H}$ dans son état fondamental et $E_2, E_3, \dots, E_n, \dots, E_\infty$ les énergies électronique de cet atome dans ses états excités. **n est le nombre quantique principal.**

Lors de la transition électronique qui fait passer l'atome ${}^1\text{H}$ de E_p à E_m (avec $p > m$), celui-ci émet un photon d'énergie $E_p - E_m = h c \sigma_{m,p} = hcR_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{p^2} \right)$. On en déduit que $E_n = -\frac{hcR_H}{n^2} + C^{te}$.

La présence de C^{te} dans cette expression est due à ce que l'énergie potentielle électrique est définie à une constante près. Quand n croît, E_n croît et on peut démontrer que cette croissance de E_n correspond à une distance moyenne de l'électron au noyau croissante. En choisissant $E_\infty = 0$ (absence d'énergie électronique de l'atome ayant perdu son électron, c'est à dire de ${}^1\text{H}^+$), on obtient $C^{te} = 0$.

L'énergie électronique de l'atome d'hydrogène pour la valeur n de son nombre quantique principal est donc :
$$E_n = -\frac{hcR_H}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

L'énergie électronique dans l'état fondamental est $E_1 = -h c R_H = 2,17872,10^{-18} \text{ J} = -13,5984 \text{ eV}$.

On ne retiendra que l'approximation suivante :
$$E_1 = -13,6 \text{ eV}, E_n = \frac{-13,6 \text{ eV}}{n^2}$$
.

Le spectre d'émission de l'atome contient les raies correspondant à toutes les transitions électroniques (mais il n'y en a que 4 dans le domaine visible) car l'atome peut passer par absorption d'énergie dans n'importe quel état excité et revient à son état fondamental directement ou à la suite de plusieurs transition (désexcitation en cascade).

1.5 Spectre d'absorption, énergie d'ionisation de ${}^1\text{H}$

Le spectre d'absorption d'un atome est obtenu en irradiant la vapeur monoatomique avec l'ensemble des radiations correspondant au domaine étudié, donc en lumière blanche pour obtenir le spectre d'absorption dans le domaine visible. Il est constitué par des raies noires sur le fond coloré.

Le spectre d'absorption de ${}^1\text{H}$ ne contient pratiquement que les raies correspondant aux transitions de l'état fondamental vers des états excités. Ceci est dû à ce que la durée de vie d'un état excité est très faible; un atome absorbant un photon est donc pratiquement toujours un atome dans son état fondamental.

Les raies du spectre d'absorption de ${}^1\text{H}$ suivent donc la formule de Balmer généralisée, mais avec $m = 1$; ce sont les raies de la série de Lyman (toutes dans l'ultraviolet).

Lorsqu'un atome ${}^1\text{H}$ absorbe un photon d'énergie $13,5984 \text{ eV}$ ($\lambda_0 = 91,2 \text{ nm}$), il passe dans l'état $n = \infty$, son électron est donc arraché, il est ionisé.

L'énergie d'ionisation de ${}^1\text{H}$ est donc $I = -E_1 = 13,6 \text{ eV}$.

L'énergie molaire d'ionisation de ${}^1\text{H}$ est donc $\mathcal{N}I = 1,31 \cdot 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Latome ${}^1\text{H}$ dans son état fondamental n'absorbe un photon que si celui-ci a exactement l'énergie nécessaire pour le faire passer dans un état excité ou s'il a une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation. L'énergie excédentaire du photon se retrouve alors sous forme d'énergie cinétique de l'électron arraché (celle-ci n'étant pas quantifiée). Il en résulte que le spectre d'absorption de ${}^1\text{H}$ se prolonge par un spectre continu en dessous de $\lambda_0 = 91,2 \text{ nm}$.

1.6 Cas des autres atomes

Pour les atomes et ions hydrogénoides, le même raisonnement conduit à $E_n = -Z^2 \frac{hcR}{n^2}$. L'énergie électronique ne dépend donc encore que du nombre quantique principal n correspondant à l'état électronique de l'électron unique de l'atome.

Pour les autres atomes ou ions simples, l'énergie électronique dépend de la valeur de n pour chaque électron et au moins, pour chaque électron, d'un deuxième nombre quantique l : le nombre quantique secondaire (ou azimutal).

2. L'atome ${}^1\text{H}$ en mécanique quantique

2.1 Description de l'électron dans un atome hydrogénoidé

L'approximation de la mécanique classique ou celle de la mécanique relativiste ne conviennent pas pour un électron dans un atome, alors qu'un électron arraché peut être décrit correctement par la mécanique classique, ou par la mécanique relativiste si sa vitesse est très grande. Il faut tenir compte de sa double nature, corpusculaire et ondulatoire, c'est-à-dire utiliser la physique quantique. On ne peut pas préciser sa trajectoire mais seulement sa probabilité de présence dans un volume donné.

L'électron est décrit, comme toute particule par une **fonction d'onde** qui est une fonction complexe de ses coordonnées de position et de la date : $\Phi(x, y, z, t)$. La fonction d'onde est solution de l'**équation de Schrödinger** qui joue en mécanique quantique un rôle analogue celui de la deuxième loi de Newton en mécanique classique.

La signification physique de la fonction d'onde est la suivante :

La probabilité de présence de la particule dans le volume élémentaire $d\tau$ autour du point de coordonnées x, y, z à la date t est donnée par : $dP(x, y, z, t) = \Phi \Phi^* d\tau$

Pour une particule placée dans un champ stationnaire, la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme $\Phi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) \exp(-i\omega t)$ donc $\Phi^* = \Psi \exp(i\omega t)$ et la probabilité de présence dans $d\tau$ est bien indépendante du temps : $dP(x, y, z) = \Phi \Phi^* d\tau = \Psi \Psi^* d\tau$. C'est le cas pour l'électron d'un atome hydrogénoidé sauf pendant une transition électronique, il est en effet soumis au champ électrostatique créé par le noyau d'expression $V = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}$, r étant sa distance au noyau.

$\Psi(x, y, z)$ est appelé **fonction d'onde stationnaire** (en fait on utilise les coordonnées sphériques, plus pratiques) et la probabilité élémentaire de présence de l'électron dans le volume $d\tau$ est donc donnée par $dP = \Psi\Psi^* d\tau$, avec (condition de normation) $\iiint \Psi\Psi^* d\tau = 1$, \mathcal{E} représentant tout l'espace.

Chacune des fonctions d'onde stationnaires Ψ solution de l'équation de Schrödinger représente donc une certaine répartition de la probabilité de présence de l'électron, donc une certaine forme du volume dans lequel la probabilité de présence est, par exemple, de 90 %. On appelle **orbitale** la description géométrique de la probabilité de présence de l'électron. Les orbitales les plus simples sont à symétrie sphérique, centrées sur le noyau.

À chaque fonction d'onde stationnaire correspond donc une orbitale et une certaine énergie électronique.

Plusieurs orbitales différentes (donc Ψ différentes) peuvent correspondre à une même énergie électronique, on dit alors qu'il y a **dégénérescence des niveaux d'énergie**.

2.2 Les nombres quantiques de l'électron dans l'atome ${}^1\text{H}$

Les fonctions d'onde stationnaires de l'électron d'un atome ${}^1\text{H}$ font intervenir trois nombres quantiques notés n , l et m_l .

- **Le nombre quantique principal n :** $[n \in \mathbb{N}]$

C'est le seul qui intervienne dans l'expression de l'énergie électronique de ${}^1\text{H}$:
$$E_n = -\frac{hcR_H}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}.$$

On retiendra aussi que plus n est grand, plus l'orbitale s'étend loin du noyau (la distance la plus probable du noyau à l'électron croît).

- **Le nombre quantique azimutal (ou secondaire) l :**

Il peut prendre toutes les valeurs entières de 0 à $n - 1$, soit n valeurs possibles pour n donné.

Il intervient dans la quantification de la norme du moment cinétique orbital de l'électron. Avec O , position du noyau, m , masse de l'électron, M , sa position et \vec{v} , sa vitesse, on a :

$$, L_0 = \sqrt{l(l+1)} \frac{\hbar}{2\pi}.$$

Les fonctions d'onde correspondant à $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ sont nommées respectivement par les lettres : s, p, d, f, g, h, \dots

Par exemple, $n=2$ et $l=1$, l'électron est dans l'orbitale notée $2p$.

- **Le nombre quantique magnétique m_l :**

Il peut prendre toutes les valeurs entières de $-l$ à $+l$, soit $2l + 1$ valeurs possibles pour l donné.

Il intervient dans la quantification de la projection du moment cinétique orbital sur une direction ($z'z$) (par exemple, celle du champ magnétique) :
$$L_{0z} = m_l \frac{\hbar}{2\pi}.$$

Il n'intervient dans l'expression de l'énergie qu'en présence d'un champ magnétique extérieur, ce qui permet d'expliquer le dédoublement que subissent alors certaines raies (effet Zeeman).

Les dénominations des 3 orbitales p sont p_x, p_y et p_z , celles des 5 orbitales f sont $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}$ et $d_{x^2-y^2} \dots$ mais il n'existe qu'un seul type d'orbitale s .

Le nombre d'orbitales correspondant à une valeur de n est
$$\sum_0^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

- **Le spin de l'électron s :**

La norme du moment cinétique propre d'une particule (calculé au point où se trouve la particule) est quantifiée par son nombre de spin s , qui est toujours un multiple positif ou nul de $\frac{1}{2}$.
$$L_p = \sqrt{s(s+1)} \frac{\hbar}{2\pi}.$$

Pour l'électron
$$s = \frac{1}{2}$$
 et $L_p = \sqrt{3} \frac{\hbar}{4\pi}.$

- **le nombre quantique magnétique de spin m_s :**

Il peut prendre les valeurs $-\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2}$.

Il intervient dans la quantification de la projection du moment magnétique propre sur une direction ($z'z$) (celle du champ magnétique par exemple) :
$$L_{pz} = m_s \frac{\hbar}{2\pi}.$$

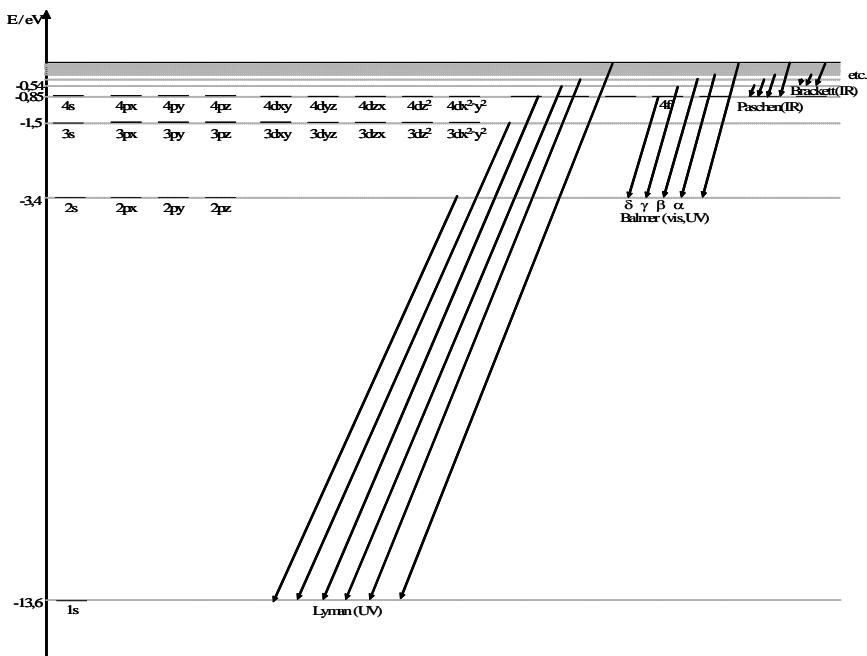
La valeur de m_s influe très légèrement sur l'énergie électronique, il en résulte un dédoublement de certaines raies, mais les deux raies sont alors très voisines (par exemple la raie α de ${}^1\text{H}$ est en fait formée de deux raies dont les longueurs d'onde ne diffèrent que de 0,01 nm); c'est la structure fine du spectre. Il existe aussi une structure hyperfine du spectre due à ce que le noyau de ${}^1\text{H}$ crée aussi un champ magnétique qui interagit avec l'électron.

2.3 Conclusion

Pour une valeur donnée de n , donc (en première approximation) pour une énergie électronique donnée de l'atome ${}^1\text{H}$, il y a donc n^2 orbitales différentes, c'est à dire n^2 répartitions possibles de la probabilité de présence de l'électron dans l'espace autour du noyau; mais il y a $2 n^2$ états différents possibles de l'électron, en tenant compte du spin : il y a $2 n^2$ "spin-orbitales".

Il en est de même pour tous les atomes et ions hydrogénoides : mais, avec l'approximation $R_X \approx R_H$, les niveaux d'énergie sont tous multipliés par Z^2 par rapport à ceux de ${}^1\text{H}$.

Niveaux d'énergie, orbitales et transitions électroniques pour ${}^1\text{H}$



L'ATOME POLYÉLECTRONIQUE

1. Approximation des fonctions d'onde monoélectroniques

Dans le cas d'un atome à plusieurs électrons, l'énergie potentielle d'un électron donné dans le champ du noyau et des autres électrons est fonction des coordonnées de tous les électrons. Il en résulte que *la résolution de l'équation de Schrödinger est inabordable sans approximation.*

En toute rigueur, on ne peut définir une fonction d'onde que pour l'ensemble des électrons, celle-ci est fonction de chaque coordonnée de chaque électron. La séparation des variables qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger possible, résulte d'une approximation. Cette approximation consiste à considérer pour chaque électron la moyenne des actions que peuvent exercer les autres électrons sur lui suivant l'endroit où ils se trouvent, ce qui permet de calculer le potentiel correspondant dans lequel se trouve placé chaque électron.

Dans le cadre de cette approximation, la fonction d'onde électronique de l'atome se met sous la forme d'un produit de fonctions d'onde, chacune ne concernant qu'un électron.

On n'oubliera pas qu'en réalité *les électrons sont indiscernables* ; seules l'énergie totale de l'atome et la fonction d'onde polyélectronique ont un véritable sens physique.

2. Édification du cortège électronique d'un atome

2-1. Nombres quantiques dont dépendent les fonctions d'onde monoélectroniques et les niveaux d'énergie correspondants

Les n^2 orbitales associées à une valeur n du nombre quantique principal n'ont, contrairement au cas des hydrogénoides, pas la même énergie; il y a une levée partielle de la dégénérescence des niveaux d'énergie.

En fait, le champ magnétique lié au mouvement orbital interagit avec le champ magnétique lié au spin de l'électron. Chaque niveau p, d, f est dédoublé, plus ou moins largement, du fait que le nombre quantique m_s peut prendre 2 valeurs différentes $1/2$ et $-1/2$.

Par contre, la levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie des orbitales ne différant que par leur nombre quantique m_l n'est obtenue qu'en présence d'un champ magnétique extérieur (effet Zeeman).

En l'absence de champ magnétique extérieur (donc pour un atome isolé), le niveau d'énergie attribué à un électron donné ne dépend en première approximation que de 2 nombres quantiques : n , l . La fonction d'onde monoélectronique correspondante dépend, elle, de 3 nombres quantiques : n , l et m_s .

2-2. Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs 4 nombres quantiques n , l , m_l et m_s identiques. Il ne peut donc y avoir plus de deux électrons dans une même orbitale.

(C'est une propriété générale des fermions c'est-à-dire de toutes les particules de spin demi-entier comme les électrons ou les nucléons).

Il en résulte que deux électrons occupant une même orbitale (ou "*case quantique*") définie par n , l et m_l donnés, différent nécessairement par leur nombre quantique magnétique de spin : $m_s = 1/2$ pour l'un et $m_s = -1/2$ pour l'autre. On les schématisera respectivement par \uparrow et \downarrow .

Si une case quantique ne contient qu'un seul électron, $\boxed{\uparrow}$ on dit que cet électron est "*célibataire*" ou "*non apparié*" si elle contient deux électrons, ils forment une "*paire*" ou "*doublet*" (ils sont appariés), leurs spins sont "antiparallèles" : $\boxed{\uparrow\downarrow}$

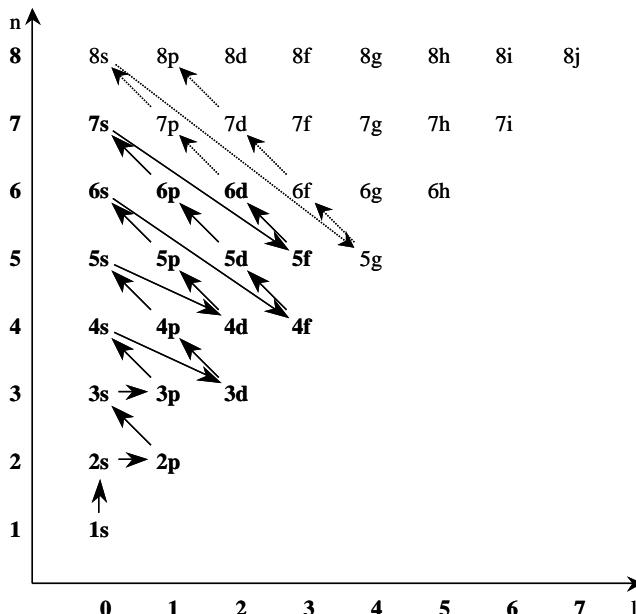
2-3. Règle de Klechkovsky : ordre de remplissage des niveaux d'énergie de l'atome neutre

Dans l'état fondamental de l'atome, son énergie électronique totale a la plus petite valeur possible. Les niveaux d'énergie sont donc remplis aux maximum, dans l'ordre croissant.

Pour obtenir l'ordre de remplissage des différents niveaux d'énergie électronique, il faut tenir compte de l'ordre croissant des valeurs de E correspondant aux fonctions d'onde monoélectronique pour les niveaux non encore occupés. Cet ordre est donné par la *règle de Klechkovsky* :

L'énergie d'un état (n,l) non encore occupé est, en première approximation, pour Z donné, une fonction croissante de $n+l$. Pour une même valeur de $n+l$, c'est une fonction croissante de n .

On peut symboliser cette règle par le schéma suivant :



- Exemples d'utilisation :

I (iode) $Z = 53$

soit, en rangeant par couches :

Fe (fer) $Z = 26$

soit, en rangeant par couches :

Zn (zinc) $Z = 30$

soit, en rangeant par couches :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$ ($K^2 L^8 M^{18} N^{18} O^7$)

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ($K^2 L^8 M^{14} N^2$)

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ ($K^2 L^8 M^{18} N^2$)

L'ionisation change l'ordre des niveaux d'énergie. Aussi, les électrons 4s partent-ils avant les électrons 3d lors de l'ionisation et *en général les électrons qui partent lors de l'ionisation sont ceux qui correspondent à la plus grande valeur de n et, à égalité, à la plus grande valeur de l* . L'intérêt de ranger les électrons par couches est donc que cela permet de voir quels électrons partiront les premiers lors de l'ionisation de l'atome.

Fe^{2+} (ion fer(II)) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ Fe^{3+} (ion fer(III)) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

Zn^{2+} (ion zinc(II)) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

- Les exceptions à la règle de Klechkovsky sont nombreuses.

On les rencontre seulement dans les séries de transition (remplissage des sous couches d ou f).

Un premier type d'anomalies s'interprète par la stabilisation particulière des niveaux d saturés ou à demi remplis (nd^{10} et nf^5 par exemple) :

Cr (chrome) $Z = 24$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

au lieu de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$

Pd (palladium) $Z = 46$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$

au lieu de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^8 5s^2$

Cu (cuivre) $Z = 29$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

au lieu de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$

La même anomalie que pour Cu, $(n-1)d^{10} ns^1$ au lieu de $(n-1)d^9 ns^2$, se retrouve pour les éléments de la même famille :

Ag (argent) $Z = 47 \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$
au lieu de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^9 5s^2$

Au (or) $Z = 79 \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$
au lieu de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9 6s^2$

Une autre anomalie a un caractère général : un niveau nd se remplit d'après la règle après le niveau $(n-1)f$, lorsqu'il existe; mais en fait *le niveau nd accueille d'abord un électron avant le remplissage de $(n-1)f$* . Ces deux niveaux sont très voisins et leurs remplissages se chevauchent... Cette exception intervient deux fois :

La (lanthane) $Z = 57 \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$
au lieu de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^9 4f^1 5s^2 5p^6 6s^2$

Ac (actinium) $Z = 89 \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
au lieu de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^1 6s^2 6p^6 7s^2$

Par contre l'élément qui suit le lanthane suit la règle de Klechkovsky :

Ce (cérium) $Z = 58 \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^9 5s^2 5p^6 6s^2$

Il y a encore de nombreuses autres exceptions non citées ici.

2-4. Règle de Hund

Dans un même niveau d'énergie, les électrons occupent le maximum possible de cases quantiques.

Donc, pour n et l donnés, les électrons prennent le maximum possible de valeurs de m_l différentes.

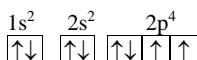
Cette règle est aussi appelée "*règle du spin maximal*" car pour une énergie électronique donnée, elle revient à dire que $\sum_i m_{si}$ prend la plus grande valeur possible.

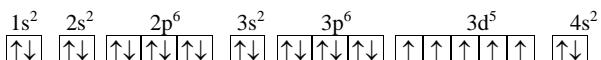
C'est aussi cette règle qui implique que lorsqu'un électron est non apparié $m_s = 1/2$ soit : 

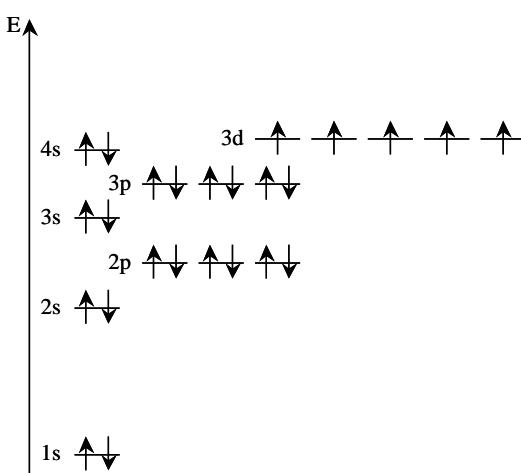
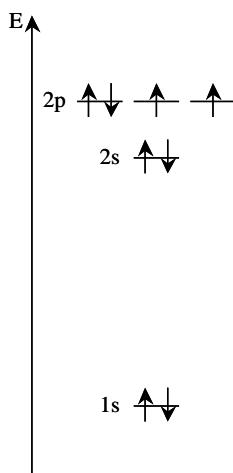
- Exemples d'utilisation :

O (oxygène) $Z = 8$

Mn (manganèse) $Z = 25$

$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^4$


$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^6 \quad 3d^5 \quad 4s^2$




3. Électrons de valence, électrons de cœur

3-1. Définitions

Les propriétés chimiques d'un élément chimique sont dues aux possibilités de mise en commun d'électrons (liaisons de covalence) et de perte ou de gain d'électrons (ionisation). Elles ne font intervenir que les électrons les moins liés au reste de l'atome dans son état fondamental, c'est à dire ceux de la "couche périphérique" (n le plus grand) et, éventuellement, ceux de la souche sous-jacente, plus exactement des sous couches d et f, si elles sont non saturées, de cette couche sous-jacente. Ces électrons sont appelés "**électrons de valence**". Les électrons des autres couches, saturées, sont fortement liées au noyau avec lequel ils forment un ensemble stable, ce sont les "**électrons de cœur**".

Par exemple, pour	O : Z = 8	1s ² 2s ² 2p ⁴	6 électrons de valence
	Ca : Z = 20	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ²	2 électrons de valence
	Mn : Z = 25	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵ 4s ²	7 électrons de valence
	Cl : Z = 17	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵	7 électrons de valence

3-2. Représentation de Lewis

Dans la représentation de Lewis d'un atome (ou d'un ion simple) on note autour du symbole de l'élément chimique les électrons de valence avec : un tiret — pour chaque doublet et un point • pour chaque électron célibataire.

Par exemple : . $\bar{\text{O}}$. | $\bar{\text{Cl}}$ |. | $\ddot{\text{Mn}}$. | $\bar{\text{N}}$. | $\bar{\text{O}}$ |²⁻

4. Retour sur la classification périodique

La connaissance de la structure électronique des atomes permet de justifier l'existence de familles d'éléments chimiques :

Les éléments d'une même famille d'éléments chimiques ont une structure électronique semblable pour leur couche périphérique (et éventuellement pour la sous-couche partiellement occupée de leur couche sous-jacente. C'est pourquoi leurs propriétés chimiques sont voisines.

En notant n le nombre quantique principal de la couche périphérique :

- Familles des colonnes principales (1, 2, 13, 14, 15, 16, 17, 18) avec (n-1)d¹⁰ si cette sous couche existe (c'est-à-dire si n > 4) :

Gaz nobles : ... ns² np⁶

Halogènes : ... ns² np⁵

Chalcogènes: ... ns² np⁴

Famille de l'azote : ... ns² np³

Famille du carbone : ... ns² np²

Famille du bore : ... ns² np¹

Alcalino-terreux : ... ns²

Alcalins : ... ns¹

- Autres familles (colonnes 3, 11, 12) avec n > 4 :

Famille du zinc : ... (n-1)d¹⁰ ns²

Famille du cuivre : ... (n-1)d¹⁰ ns¹

Famille du scandium : ... (n-1)d¹ ns²

La particularité des éléments de la famille des gaz nobles est d'avoir toutes leurs sous-couches non vides saturées et une couche périphérique saturée (provisoirement) de 8 électrons. Cette configuration électronique donne donc une grande stabilité à l'atome c'est-à-dire une quasi absence de réactivité chimique.

On peut remarquer que toutes les sous-couches non vides des éléments des familles du zinc et des alcalino-terreux sont aussi saturées mais qu'ils sont bien plus réactifs que les gaz nobles; ils n'ont pas 8 électrons sur leur couche périphérique.