

Chapitre

Systemes polyélectroniques

3.1 Notation de la configuration électronique fondamentale (CEF)

3.1.1 Règles fondamentales

π Théorème 1.1 : Règles de remplissage

- *Principe d'exclusion de Pauli* : 2 électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir les 4 nombres quantiques identiques : Une OA ne peut donc décrire que 2 électrons
- *Règles de Hund* : Lors du remplissage d'une sous-couche, la configuration électronique la plus stable est obtenue lorsqu'un maximum d'électron on un m_s de même signe.
- *Principe de construction* : Les orbitales sont remplies par ordre d'énergie croissante. Cet ordre est obtenu en considérant les valeurs de $n + l$.



Si 2 couches ont une valeur $n + l$ identique, c'est celle avec le n le plus faible qui est remplie en premier. Ainsi, la sous-couche 3d est occupée avant la 4p.

1s
2s 2p
3s 3p 3d
4s 4p 4d 4f
5s 5p 5d 5f ...
6s 6p 6d

FIG. 3.1 Règle de Klechkowski/Madelung

La sous-couche 4s (4+0) est occupée avant la sous-couche 3d (3+2).

3.1.2 Exceptions à la CEF

Pour la couche d, on a un gain de stabilité supplémentaire quand elle est demi-remplie ou remplie, c'est pourquoi un électron de la couche 4s du Cuivre et du Chrome se placent en 3d pour avoir 5 ou 10 électrons dans cette sous-couche.

- ${}_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$
- ${}_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$:
- ${}_{29}\text{Cu}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^{10}$



Groupe 6 et 11

Les exceptions de remplissage de CEF du Cu et du Cr pour avoir 5 ou 10 électrons dans la couche d sont valables pour tout leur groupe :

On ajoute donc : ${}_{24}\text{Cr}, {}_{42}\text{Mo}, {}_{74}\text{W}, {}_{106}\text{Sg}$ et ${}_{29}\text{Cu}, {}_{47}\text{Ag}, {}_{79}\text{Au}, {}_{111}\text{Rg}$.

3.2 Vocabulaire

3.2.1 Généralités



Vocabulaire

2 électrons décrits par la même OA sont dites apariés et forcément de m_s opposé, sinon ils sont dits célibataires.

2 éléments avec la même configuration électronique sont dits isoélectroniques.

3.2.2 Electrons de Valences

- Électrons de Valence : Ils interviennent dans les liaisons chimiques que font les atomes. ✗
- Ce sont les électrons sur la dernière couche, partiellement ou totalement remplie. Cette couche à le n le plus élevé. ✗

✗ Difficulté

Le nombre d'électrons de valence ne dit rien de la capacité d'ionisation. Le Fer en a 8, mais on ne peut le ioniser 8 fois ou faire 8 liaisons chimiques.

✗ Difficulté

Pour trouver cette couche, il faut réordonner la CEF par n croissant!



Sous couche non remplie

Pour les éléments qui présentent un ion/neutre pour lequel une sous-couche (n-1)d n'est pas remplie, il faut aussi décompter les électrons de cette sous-couche.

Ce qui n'est pas électron de valence est électron de cœur.

3.2.3 Propriétés magnétiques

Propriété	Face à un C. magn.	Électrons
Diamagnétique	repoussé	tous appariés
Paramagnétique	attiré	au moins un célibataire

Tout atome avec un nombre impair d'électrons est paramagnétique. ✗

✗ Difficulté

Cependant, ceux qui en contiennent un nombre pair peuvent être diamagnétiques ou paramagnétiques.

3.2.4 Le tableau

Ligne = période Colonne = groupe

Groupe 18 : Gaz nobles

La couche de Valence respecte la règle du duet ou de l'octet : La couche de valence a donc 8 électrons ou 2 pour l'He.



Nouvelle écriture de la CEF

Pour écrire la CEF, on remplace tout par le gaz noble le plus proche : tout élément d'une période n possède la configuration électronique de cœur du gaz rare qui le précède → notation abrégée des CEF

Exemple : Xe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ devient Xe : $[_{36}Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^6$



Gaz nobles

Il faut apprendre par cœur les gaz nobles et leur Z :

${}_2He, {}_{10}Ne, {}_{18}Ar, {}_{36}Kr, {}_{54}Xe, {}_{86}Rn, {}_{118}Og$

Groupe 1 et 2 : Alcalins et Alcalino-terreux

Ils ont tous une CEF pouvant être résumée $[_Z X]ns^1$ pour les alcalins et $[_Z X]ns^2$ pour les Alcalino-terreux.

Groupe 16 et 17 : Chalcogènes et Halogènes

Chalcogènes : $[_Z X]ns^2np^4$ ou $[_Z X](n-1)d^{10}ns^2np^4$

Halogènes : $[_Z X]ns^2np^5$ ou $[_Z X](n-1)d^{10}ns^2np^5$

Groupes 3-11 : Métaux de transition



Théorème 2.1 : Métal de transition

Un métal de transition est élément à sous couche d incomplète ou qui donne un/des ion(s) à sous couche d incomplète

Lanthanide et Actinide

Le lanthanide et Actinide font partie du groupe 3, mais pas les autres

3.2.5 Déterminer le nombre d'électrons de Valence

Éléments des groupes 3 à 11 : Électrons du niveau n le plus élevé + électrons $(n-1)d$

Les autres groupes : Électrons du niveau n le plus élevé (électrons ns ou électrons $ns + np$)

3.2.6 Les métaux



Théorème 2.2 :

Tous les éléments dont le nombre d'électrons de valence $s + p$ est \leq au nombre quantique principal n de la couche de valence sont des métaux.

Les métalloïdes sont à l'interface entre métaux et non métaux : Propriétés physiques et chimiques entre celles d'un métal et d'un non métal. Ils font des cations ou des anions.

3.2.7 Modèle de Slater

Écrantage

Théorème 2.3 : Définition de l'Écrantage

Capacité d'un électron à écranter (se mettre devant, bloquer) d'autres électrons. Les électrons les plus éloignés interagissent avec le noyau mais aussi avec les électrons placés entre lui et le noyau. Ils interagissent avec une charge effective, ressentie $Z_{eff} = Z - \sigma_j$, avec σ_j l'écrantage. $\sigma_j = \sum \sigma_i$, avec σ_j l'électron étudié et σ_i les autres électrons.

On obtient donc, dans le modèle de Bhor : $-\frac{13.6 \times Z_{eff}^2}{n^2}$. Chaque électron d'un atome à un Z_{eff} . Ceux des électrons de Valence sont les plus importants. ⁱ

Info

Sur une même sous-couche, tous les Z_{eff} sont les même. Des électrons d'une même sous-couche s'écrantent aussi.

Évolution de Zeff

- Quand on descend dans une colonne/groupe, Z_{eff} reste constant ou augmente faiblement
- Plus on va à droite dans la période, plus Z_{eff} augmente

Pour une OA donnée, quand Z_{eff} augmente, l'énergie de cette OA diminue. En effet, Z augmente mais σ reste stable.

3.3 Propriétés des éléments

3.3.1 Rayon atomique

Différentes définitions

- Rayon atomique : Frontière du nuage électronique (obtenu par simulations numériques, dans le cadre du modèle de Shrodinger). Pas de mesure, mais calcul.
- Rayon covalent : Rayon d'un atome engagé dans une liaison covalente entre 2 même atomes. C'est une mesure. [?]
- Rayon métalliques : défini d'après la distance entre deux atomes liés par une liaison métallique.
- Rayon de van der Waals : gaz rares (nobles) et autres éléments qui ne feraient ni une liaison métallique, ni une liaison covalente. Souvent entre molécules (exemple I₂)

Astuce

On mesure la distance entre les 2 noyaux et on divise par 2. On utilise la diffraction : on envoie un rayon lumineux dans un petit espace. Dans un cristal (répétition d'un motif unitaire). Cela donne un spectre de diffraction de la distance entre atome.

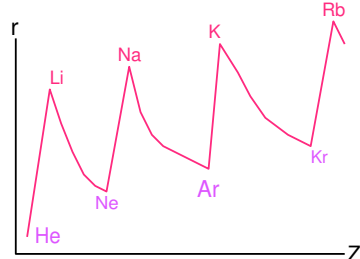
On ne peut pas savoir à l'avance quelle définition utiliser : La forme d'un élément ne dit rien de la nature de ses liaisons internes.

Évolution des rayons atomiques dans le tableau périodique

Dans une période, Z_{eff} augmente donc les électrons sont plus liés au noyau (contraction du nuage électronique) donc le rayon diminue.

Dans un groupe, n augmente à chaque période donc les OA sont de plus en plus diffuses : Le

rayon augmente dans le groupe.



Rayon ionique

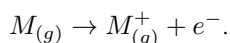
Si en formant l'ion on vide une couche, la taille de l'ion est très différente de l'élément neutre.

Cas des cations : pour un élément donné, Z_{eff} augmente lorsque l'on arrache un ou plusieurs électrons. : $R^+ \ll R_{cov}$

Cas des anions : pour un élément donné, Z_{eff} diminue lorsque l'on ajoute un ou plusieurs électrons. : $R_{cov} \ll R^-$

3.3.2 Énergie de première ionisation

C'est l'énergie à fournir à un atome en phase gaz (moins d'interactions avec des éléments extérieurs) et pris dans son état fondamental pour lui arracher un électron et former un cation. ✗



Plus z_{eff} augmente, plus l'énergie de première ionisation augmente. Dans un groupe, elle va diminuer car z augmente mais σ reste constant.

Ce sont les règles de stabilité de Hund qui créent les discontinuités.

Exemples : Be : $1s^2s^2$ et B : $1s^22s^22p^1$. et ${}_6O/{}_7N$ ✗ Il est plus facile d'arracher un électron célibataire que des électrons appariés. Ce sont les défauts de remplissage de Hund qui provoquent ces défauts.

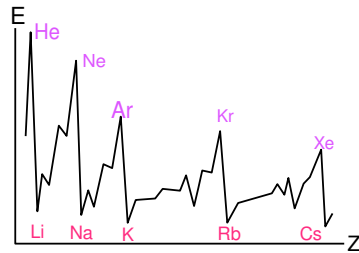
Évolution

E_{i1} diminue de haut en bas dans un groupe : quand Z augmente, on rajoute des couches; il y a de plus en plus d'électrons, les or-

bitales sont de plus en plus diffuses.

Cependant, E_{i1} augmente globa-

lement avec la charge effective du noyau Z_{eff} dans un groupe car on a une attraction de plus en plus forte des électrons de valence et de cœur par le noyau.



✗ Difficulté

Ce n'est pas juste l'énergie de la couche où j'ai pris l'électron. Il faut aussi prendre en compte la réorganisation du nuage électronique.

✗ Difficulté

Exemples à connaître!



Conséquences

Les gaz-rares présentent les énergies de première ionisation les plus élevées.

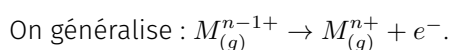
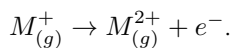
Les alcalins présentent les énergies de première ionisation les plus faibles.

Théorème de Koopmans

L'énergie de première ionisation est environ égale, au signe près, à l'énergie de l'orbitale occupée la plus haute en énergie. C'est correct sauf pour les exceptions. C'est une approximation.

Énergie de deuxième ionisation

Ce n'est pas l'énergie pour arracher 2 électrons. C'est l'énergie à fournir pour ioniser une deuxième fois un élément déjà ionisé.



Pour un élément donné, $E_{i2} > E_{i1}$.

Attention, $E_{i2}(\text{alcalin}) > E_{i2}(\text{alcalino} - \text{terreux})$

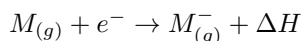


Lien avec les ions présents naturellement

L'énergie de ionisation ne dit rien de la facilité à créer naturellement les ions mentionnés : Il ne faut pas confondre les propriétés atomiques avec ce qui se passe dans un environnement réel.

3.3.3 Affinité électronique

C'est la quantité d'énergie dégagée à la suite de la perte d'un électron par un anion à l'état gazeux, i.e., c'est l'opposé de l'énergie dégagée lors de la réaction suivante :



$$E_{AE} = -\Delta H$$

Si $E_{AE} > 0$ de l'énergie est libérée lors de la fixation de l'électron : L'ion créée est stable

Si $E_{AE} < 0$ de l'énergie est requise pour la fixer l'électron : L'ion créée est instable

Les plus grosses affinités sont pour les non métaux, et donc vont faire des anions plus facilement. Les autres vont avoir plus de mal.

3.3.4 Forme ionique des éléments

Nom	Groupe	Forme ionique
Alcalin	1	+1
Alcalino-terreux	2	2+
Chalcogènes	16	2-
Halogènes	17	1-

Chaque ion a la CEF d'un gaz noble, c'est à dire 8 électrons dans la plus haute couche occupée. ✓

✓ Exemple

C'est pourquoi l'aluminium fait toujours 3+.

3.3.5 Électronégativité

Grandeur traduisant la faculté d'un atome à attirer les électrons vers lui lorsqu'il est engagé dans une liaison chimique. ✗ On le note $\chi(A)$, avec une unité ou non selon l'échelle utilisée.

✗ Difficulté

Ce n'est pas une grandeur absolue, mais relative à 2 éléments.

3 cas de figure :

- $\chi(A) \simeq \chi(B)$: Liaison covalente : Apolaire, atomes neutre
- $\chi(A) > \chi(B)$: Liaison iono-covalente : Une partie du nuage électronique de B est déplacé vers A
- $\chi(A) \gg \chi(B)$: Liaison ionique : Transfert de charge (d'électrons) de B vers A : Déformation des OA autour des atomes

Échelles de Mulliken

C'est la moyenne de l'affinité électronique et de l'énergie de première ionisation : $X(A) = \frac{E_{i1}(A) + E_{AE}(A)}{2}$

Échelle de Pauling

Une liaison covalente entre A et B est plus forte que la moyenne des liaisons A-A et B-B. L'origine de cette différence est la différence d'électronégativité.

Elle est basée sur la mesure des énergies de dissociation de molécules diatomiques. On fait une moyenne ⁱ

- Si l'électronégativité est la même : $D_{AB} = \frac{D_{AA} + D_{BB}}{2}$
- Si A et B n'ont pas la même : $D_{AB} > \frac{D_{AA} + D_{BB}}{2}$

i Info

Les valeurs peuvent différer selon le type de moyenne, arithmétique ou géométrique.

On a donc :

$$X_p(A) - X_p(B) = \frac{1}{\sqrt{eV}} (D_{AB} - \frac{1}{2}(D_{AA} + D_{BB}))^{0.5}$$

On prend comme référence $X_p(H) = 2.2$.

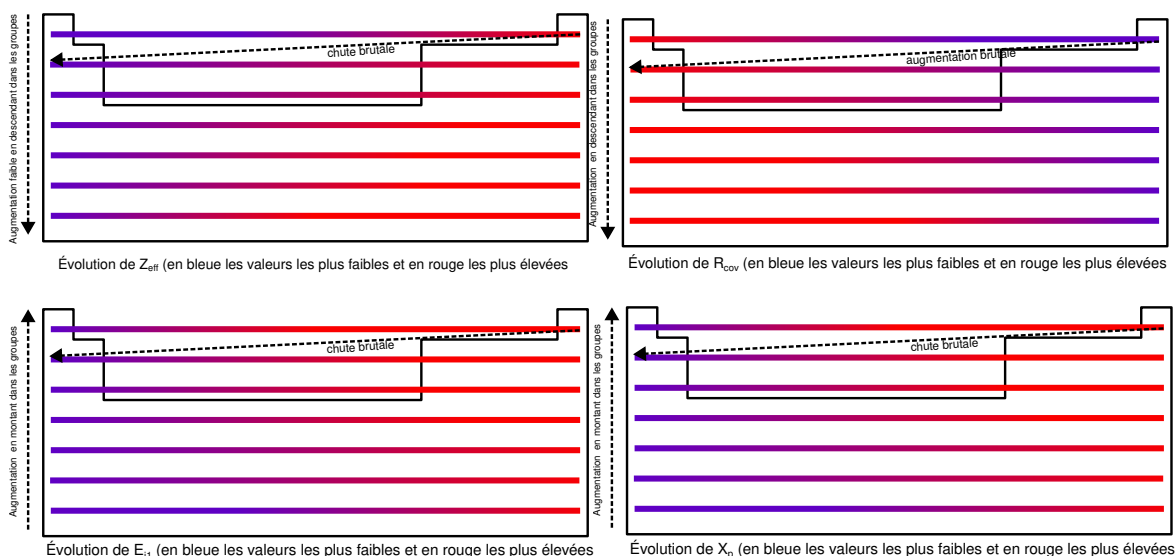
Avec ce mode de calcul, aucune valeur ne dépasse 3.88, car c'est l'électronégativité du Fluor, qui est l'élément le plus électronégatif. ^x Le moins électronégatif est le Francium.

L'électronégativité varie comme l'énergie de Ionisation.

x Difficulté

Dans cette échelle il n'y a pas d'électronégativité pour les gaz nobles car ils ne font pas de liaison covalentes.

3.3.6 Évolution des caractéristiques dans le tableau (résumé)



3.4 Méthode

3.4.1 Écrire la CEF des Ions

On écrit d'abord le neutre, puis on enlève l'électron après avoir classé les couche par n croissant

3.4.2 Déterminer le groupe et la période à partir de la CEF

Dans le cas d'un ion on donne la période et le groupe de l'atome.

La période correspond au n le plus haut.

Le groupe correspond à la somme du nombre d'électrons de Valence. Si la période est ≤ 3 et que le groupe trouvé est ≥ 3 , alors on ajoute 10 au groupe. Faire méthode + pièges (+10, etc)

3.4.3 Calculer l'énergie de première ionisation d'un élément

On calcule l'énergie de l'atome puis celle de l'ion, et on les soustrait. Pour cela, on somme l'énergie de chaque électrons.

Pour les électrons de la sous-couche $1s$, on calcule leur énergie :

$$- \frac{Z_{eff}(1s)^2 \times 13.6}{1^2}.$$

On calcule l'écrantage en se rappelant que l'électron ne s'écrante pas lui même.

On multiplie par le nombre d'électrons de la sous-couche.

On réitère pour les couches $2s/2p$, $3s/3p$, $3d$, $4s/4d$

Exemple : Calculer l'énergie de ionisation du Beryllium

$$Be : 1s^2 2s^2$$

$$E(Be) = -2 \frac{Z_{eff}(1s)^2 \times 13.6}{1^2} - 2 \frac{Z_{eff}(2s/2p)^2 \times 13.6}{2^2}$$

On calcule les Z_{eff} :

$$Z_{eff}(1s) = 4 - 1 \times 0.31 = 3.69$$

$$Z_{eff}(2s/2p) = 4 - (2 \times 0.85 + 1 \times 0.35) = 1.95$$

$$\text{Donc } E(Be) = -2 \frac{(3.69)^2 \times 13.6}{1^2} - 2 \frac{(1.95)^2 \times 13.6}{2^2} = -396 eV$$

💡 Astuce

Le coefficient correspond au nombres d'électrons dans la/les sous-couches étudiée(s).

✗ Difficulté

Il ne faut pas oublier d'ajouter l'écrantage des électrons de la même couche. Cet écrantage est multiplié par le nombre d'électrons dans la couche - 1 car un électron ne s'écrante pas lui même.

On calcule ensuite $E(Be^+) = -2 \frac{Z_{eff}(1s)^2 \times 13.6}{1^2} - 1 \frac{Z_{eff}(2s/2p)^2 \times 13.6}{2^2}$

L'écrantage des électrons de coeur reste identique, on calcule celui de la couche 2s/2p : $Z_{eff}(2s/2p) = 4 - (2 \times 0.85 + 0 \times 0.35^{\times}) = 2.3$

$$\text{Donc } E(Be^+) = -2 \frac{(3.69)^2 \times 13.6}{1^2} - 2 \frac{(2.3)^2 \times 13.6}{2^2} = -388 \text{ eV}$$

$$\text{Donc } E_i = E(Be^+) - E(Be) = -388 + 396 = 8 \text{ eV.}$$

× Difficulté

Il n'y a plus qu'un seul électron en 2s, donc on ne compte que l'écrantage des électrons en couche 1s

3.4.4 Déterminer l'affinité électronique

On calcule l'énergie de l'atome, comme indiqué dans la méthode précédente et celle de l'anion. L'affinité électronique est : $-(E(A) - E(A^-))$