

CHAPITRE 3 : ATOMES OU IONS POLYÉLECTRONIQUES. CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Pré-requis de cours :

Notion de configuration électronique (ou structure électronique) d'un atome ou ion.

Principes et règles pour déterminer la configuration électronique d'un atome ou ion : principe de stabilité, Pauli, règles de Klechkowski, Hund.

Couche de valence, couche de cœur ; couche saturée, couche insaturée.

Modèle de Slater : but et principe du modèle. Formule de calcul de la charge nucléaire effective en fonction des constantes d'écran exercées par les électrons écrantants. Formule de calcul de l'énergie d'un électron. Formule de calcul de l'énergie d'un atome.

Classification périodique des éléments : principes de construction. Définition de période, de famille et de bloc.

Propriétés atomiques des éléments : définition de la charge nucléaire effective Z_{eff} , du rayon atomique, de l'énergie de première ionisation EI (puis $n^{\text{ième}}$), de l'affinité électronique (AE), de l'électronégativité χ .

Travail préparatoire (à faire impérativement sur les feuilles des travaux préparatoires) :

1. Configuration électronique (= structure électronique)

- Donner la définition d'une configuration électronique.
- Énoncer les 3 règles de remplissage nécessaires à la détermination de la configuration électronique fondamentale d'un atome.

2. Modèle de Slater

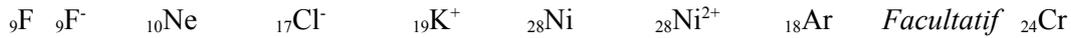
- Rappeler les hypothèses et approximations du modèle de Slater. Définir la notion d'écrantage.
- Donner les définitions de Z , Z_{eff} et de la constante d'écran σ_i ressentie par un électron (i).
- Donner l'expression de l'énergie E_i d'un électron subissant un écrantage de constante σ_i .
- Donner l'expression de l'énergie totale $E(\text{atome})$ en fonction des énergies E_i des électrons.

3. Classification périodique

- Quels sont les principes de construction de la classification périodique ?
- Comment définit-on conventionnellement le rayon atomique ?
- Rappeler la définition de l'énergie d'ionisation (EI), de l'affinité électronique (AE), en indiquant la « réaction » à laquelle est associée chacune de ces énergies.
- Donner la définition qualitative de l'électronégativité χ . Quelle(s) échelle(s) d'électronégativité connaissez-vous ?
- Comment évoluent ces grandeurs (EI , AE , χ) dans la classification ?

1. CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES

1. Soient les espèces chimiques suivantes :



- Donner la configuration électronique fondamentale de chaque espèce, *in extenso* puis avec la notation condensée des couches de cœur.⁴
 - Représenter le cortège électronique de la couche de valence de ces espèces en employant des cases quantiques. En déduire le spin de chaque espèce.
 - Quelles sont les espèces iso-électroniques (i.e. possédant le même nombre d'électrons) ?
 - Quelles sont les espèces qui appartiennent à la même famille d'éléments de la classification périodique ? Pourquoi ?
2. On considère les atomes à l'état fondamental ayant les configurations électroniques de valence suivantes :
- $5s^1$ $2s^2 2p^3$ $3d^8 4s^2$ $4d^1 5s^2$ *Facultatif* : $3s^2 3p^5$
- Dire à quelle famille et à quelle période appartiennent ces atomes, et les identifier.
 - Dire si ces éléments sont paramagnétiques ou diamagnétiques.
3. A l'aide d'un diagramme de niveaux d'énergie, représenter la configuration électronique de l'atome ${}_{15}\text{P}$. On figurera les sous-couches et OA pertinentes et les électrons (flèches représentant leur spin).

2. MODÈLE DE SLATER⁵

1. Énergies du lithium (${}_{3}\text{Li}$)

Le lithium ($Z=3$) est un élément peu abondant dans l'univers. Il a 3 isotopes dont 2 stables : 6 et 7 (majoritaire 92,5%). Dans l'écorce terrestre, il se classe 25^e avec une teneur moyenne de 20 mg/kg (soit 0,002%). On l'extrait de roches et dépôts salins par électrolyse. Le lithium est le métal le moins dense (masse volumique $0,534 \text{ g/cm}^3$) : il flotte même dans l'huile. Le lithium fait partie de la famille des alcalins. Comme tous les alcalins c'est un réducteur : cette propriété est utilisée dans les piles et les batteries au lithium. Ces batteries équipent les téléphones mobiles, les tablettes, les ordinateurs portables (batteries « lithium-ion-polymère ») et les voitures électriques (batteries « lithium-ion ») et ont servi par exemple à stocker l'énergie solaire photovoltaïque dans la mission Mars Exploration Rover de la NASA en 2004. En effet ces batteries possèdent la plus grande énergie spécifique (énergie/kg) et densité énergétique (énergie /volume). Par ailleurs le deutériure de lithium 6 (un isotope du lithium) ${}^6\text{LiD}$ est le combustible de fusion de la bombe H.

a. État fondamental

i) Les énergies d'ionisation expérimentales successives du lithium sont (en eV) : 5,4 ; 76,2 ; 122,4

A quoi correspondent ces énergies ? (répondre en écrivant la « réaction » correspondante et en traçant un diagramme d'énergie des espèces concernées). Commenter les valeurs relatives de E_{I_1} , E_{I_2} et E_{I_3} .

ii) Déterminer l'énergie électronique totale expérimentale du lithium à l'état fondamental à partir des énergies d'ionisation.

iii) Calculer l'énergie électronique totale du lithium à l'état fondamental dans le cadre du modèle des électrons indépendants, c'est-à-dire en supposant qu'il n'y a pas d'interaction entre les électrons (chaque électron ne subit que l'attraction du noyau). Commenter : ce modèle est-il acceptable ?

iv) Calculer l'énergie électronique totale du lithium dans son état fondamental dans le cadre du modèle de Slater. Commenter.

v) De quel atome neutre l'ion Li^{2+} est-il iso-électronique ? Calculer en eV l'énergie de l'ion Li^{2+} dans son état fondamental. En déduire par le calcul E_{I_3} et commenter.

⁴Il est conseillé d'écrire d'abord celle de l'atome avant celle de l'ion.

⁵cf tableau 3.4 page 20 pour les constantes d'écran de Slater.

vi) Calculer l'énergie de première ionisation E_{I_1} du lithium et comparer avec la valeur expérimentale de 5,4 eV. Commenter.

b. Etat excité

On trouve expérimentalement que l'énergie d'excitation nécessaire pour faire passer le lithium de l'état fondamental à l'état excité $1s^2 2p^1$ est 2,18 eV. Calculer cette énergie d'excitation en appliquant le modèle de Slater. Commenter.

2. Étude du soufre par le modèle de Slater

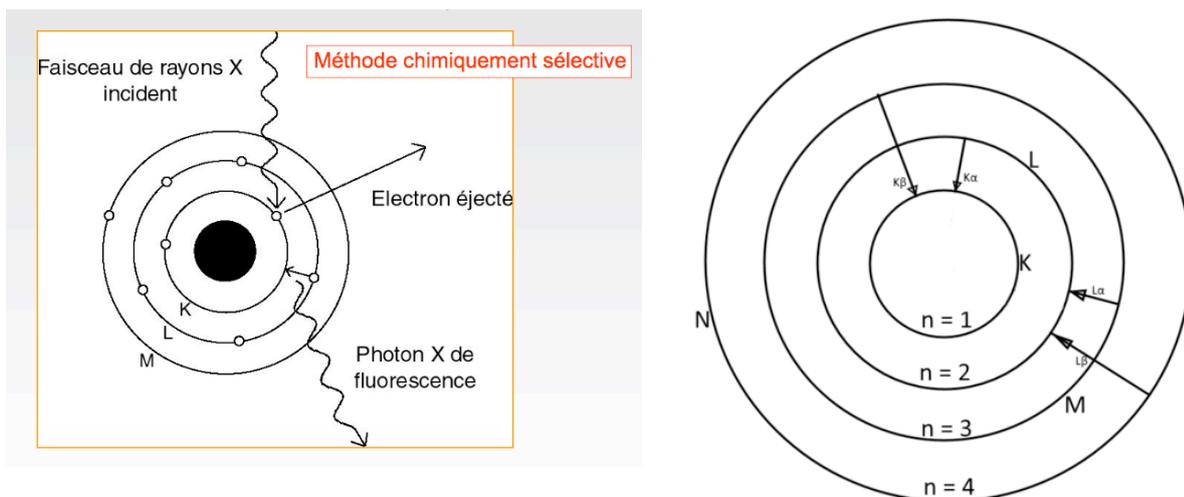
Le soufre ($Z = 16$) a pour isotope majoritaire ^{32}S . Le soufre est un élément moyennement abondant dans la croûte terrestre (17^e position). On le trouve sous forme native (cristaux jaunes, molécule S_8) par exemple sur les volcans ou sulfatares, ou sous forme de sulfures dans les roches (ex. pyrite : FeS , sulfure de fer). L'acide sulfurique H_2SO_4 est l'un des dérivés du soufre les plus importants industriellement.

1. Donner la configuration électronique du soufre S à l'état fondamental. Quels sont les électrons de coeur et ceux de valence ?
2. Indiquer où se trouve l'atome de soufre dans la classification périodique. Citer un élément possédant des propriétés chimiques voisines de celles du soufre.
3. Définir l'énergie de première ionisation de l'atome de soufre S (par une phrase et une écriture de type « réaction »). Donner ensuite la configuration de l'ion S^+ résultant, à l'état fondamental.
4. Calculer, à l'aide du modèle de Slater, l'énergie de première ionisation du soufre en eV.
5. On considère la configuration excitée du soufre suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^5$. Le modèle de Slater permet-il de rendre compte de la différence d'énergie entre cette configuration et celle de l'état fondamental ? Justifier votre réponse.
6. Spectroscopie d'absorption des rayons X et fluorescence X.

Ces techniques sont basées sur l'ionisation d'atomes consistant à arracher un électron d'une couche interne (K, L...), à l'aide d'un rayonnement X approprié pour l'élément étudié.

Ainsi il est possible d'éjecter un électron 1s (couche K) d'un atome. L'ion créé est instable, et il se produit des réarrangements dans la distribution électronique pour atteindre une configuration plus stable. En particulier, un électron 2p (couche L) peut venir combler la lacune en couche K.

On enregistre alors le spectre d'émission issu de ces réarrangements.



i) Donner la configuration électronique de l'ion du soufre produit par arrachement d'un électron 1s. (On le notera S^+_{1s}). Calculer son énergie $E(\text{S}^+_{1s}) = E_{K^+}$ à l'aide du modèle de Slater.

ii) Un électron 2p de la couche L vient sur la couche K. Donner la configuration électronique de ce nouvel ion (qu'on notera S^+_{2p}) et calculer son énergie $E(\text{S}^+_{2p}) = E_{L^+}$ à l'aide du modèle de Slater.

iii) En déduire l'énergie et la longueur d'onde du photon émis permettant d'assurer la conservation de l'énergie. Comparer aux valeurs des tables : Raie $K\alpha : = 5,573 \text{ \AA}$

3. LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE : PROPRIÉTÉS ATOMIQUES ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ÉLÉMENTS

1. Rayon atomique et rayon ionique

- *Expliquer l'évolution du *rayon atomique* le long d'une période (cf. fig. 3.1).
- Justifier la formule approchée donnant le *rayon moyen* d'un atome :

$$\bar{r} = \langle r \rangle = \frac{n(n + 0,5)a_0}{Z_{eff}}$$

où n est le nombre quantique principal et Z_{eff} la charge effective ressentie par un électron de valence⁶.

- Classer par ordre croissant du rayon, en justifiant la réponse, les espèces de chaque paire suivante :
i) H et ${}^2\text{He}^+$; ii) ${}^9\text{F}^-$ et ${}^9\text{F}$; iii) ${}^{19}\text{K}^+$ et ${}^{19}\text{K}$; iv) ${}^{16}\text{S}^{2-}$ et ${}^{17}\text{Cl}^-$

2. Energie d'ionisation

- *Commenter l'évolution de l'énergie de première ionisation le long d'une période (tableau 3.1, fig. 3.2).
- Pourquoi le béryllium a-t-il une énergie d'ionisation plus élevée que le bore ?
- Expliquer l'augmentation de l'énergie d'ionisation au niveau de l'azote et du phosphore.

3. Affinité électronique

- *Commenter l'évolution de l'affinité électronique le long d'une période. (cf. tableau 3.2, fig. 3. 3).
- Quelle famille d'éléments possède les plus grandes affinités électroniques ? Indiquer leur anion le plus stable.

4. Electronegativité

- Quel élément est le plus électro-négatif ? Le plus électro-positif ?
- Que peut-on dire du pouvoir oxydant d'un élément par rapport à son électro-négativité ? Même question concernant le pouvoir réducteur. Citer 2 éléments en précisant leur corps simple, l'un oxydant, l'autre réducteur.

5. Ion le plus stable d'un élément

Justifier la stœchiométrie des espèces suivantes en explicitant les ions dont elles sont constituées :

Na_2O (oxyde de sodium), MgO (oxyde de magnésium ou magnésie), Al_2O_3 (oxyde d'aluminium : alumine), NaCl (chlorure de sodium)

Facultatif : ZnS sulfure de zinc (blende ou wurtzite), oxydes de fer Fe_2O_3 (hématite), Fe_3O_4 (magnétite).

4. CONTRÔLE CONTINU SOUS WIMS : FEUILLE SLATER

Vous trouverez des exercices d'entraînement en autonomie dans la feuille d'exercices "Modèle de Slater (entraînement)".

Vous devrez être capable de :

- donner la configuration électronique à l'état fondamental d'un atome,
- calculer, à l'aide du modèle de Slater :
 - la charge effective ressentie par un électron d'un atome polyélectronique,
 - l'énergie totale d'un atome ou ion polyélectronique,
 - et l'énergie d'ionisation d'un atome.

Ensuite, vous devrez résoudre au moins un exercice de la feuille d'exercice « Modèle de Slater : contrôle continu », avec enregistrement de note dans Wims.

⁶On ne demande pas de démonstration.

Tableau 3.1. Energies de première et deuxième ionisation en eV/atome (en kJ/mol)

H 13,6 (1310)							He 24,6 (2370) 54,5 (5250)
Li 5,4 (519) 75,8 (7300)	Be 9,3 (900) 18,2 (1760)	B 8,3 (799) 25,1 (2420)	C 11,3 (1090) 24,4 (2350)	N 14,5 (1400) 29,7 (2860)	O 13,6 (1310) 35,2 (3390)	F 17,4 (1680) 35,0 (3370)	Ne 21,6 (2080) 41,0 (3950)
Na 5,1 (494) 47,3 (4560)	Mg 7,6 (736) 15,0 (1450)	Al 6,0 (577) 18,9 (1820)	Si 8,2 (786) 16,4 (1577)	P 11,0 (1060) 19,7 (1900)	S 10,4 (1000) 23,4 (2251)	Cl 13,1 (1260) 23,8 (2297)	Ar 15,8 (1520) 27,7 (2665)
K 4,3 (418) 31,9 (3070)	Ca 6,1 (590) 11,8 (1137)	Ga 6,0 (577) 20,5 (1979)	Ge 7,9 (762) 16,0 (1537)	As 10,0 (966) 18,7 (1798)	Se 9,8 (941) 21,2 (2044)	Br 11,8 (1140) 21,8 (2104)	Kr 14,0 (1350) 24,4 (2350)
Rb 4,2 (402) 27,5 (2650)	Sr 5,7 (548) 11,0 (1060)	In 5,77 (556) 18,9 (1820)	Sn 7,3 (707) 14,6 (1412)	Sb 8,6 (833) 18,6 (1794)	Te 9,0 (870) 18,6 (1795)	I 10,5 (1010) 19,2 (1846)	Xe 12,1 (1170) 21,2 (2046)
Cs 3,9 (376) 25,1 (2420)	Ba 5,2 (502) 10,0 (966)	Tl 6,1 (590) 20,4 (1971)	Pb 7,4 (716) 15,0 (1450)	Bi 7,3 (703) 16,7 (1610)	Po 8,4 (812)	At 9,6 (920)	Rn 10,8 (1040)

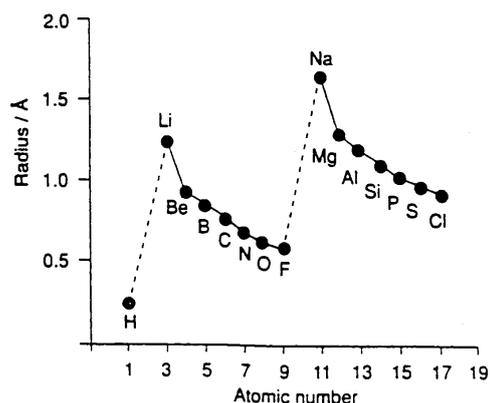


Figure 3.1. Rayon atomique (Å) des éléments des trois premières périodes en fonction du numéro atomique

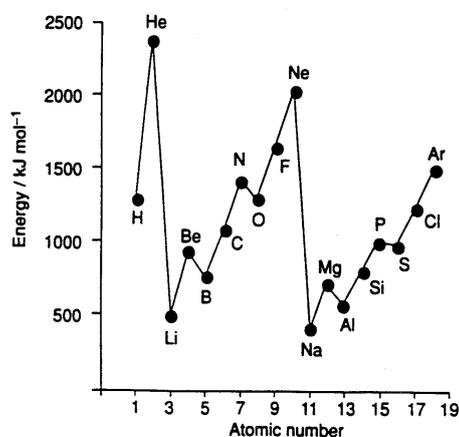


Figure 3.2. Energie de première ionisation (kJ/mol) des éléments des trois premières périodes en fonction du numéro atomique

Tableau 3.2. Affinité électronique en eV/atome (en kJ/mol)

H 0,75 (72)							He -0,22 (-21)
Li 0,61 (59)	Be -0,19 (-18)	B 0,29 (28)	C 1,27 (122)	N -0,07 (-7)	O 1,47 (142)	F 3,40 (328)	Ne -0,30 (-29)
Na 0,55 (53)	Mg -0,70 (-67)	Al 0,45 (44)	Si 1,40 (135)	P 0,75 (72)	S 2,07 (200)	Cl 3,62 (349)	Ar -0,36 (-35)
K 0,50 (48)	Ca -1,93 (-186)	Ga 0,30 (29)	Ge 1,21 (117)	As 0,80 (77)	Se 2,02 (195)	Br 3,37 (325)	Kr -0,40 (-39)
Rb 0,49 (47)	Sr 1,51 (-146)	In 0,30 (29)	Sn 1,26 (121)	Sb 1,04 (101)	Te 1,97 (190)	I 3,06 (295)	Xe -0,42 (-41)
Cs 0,48 (46)	Ba -0,48 (-46)	Tl 0,31 (30)	Pb 0,36 (35)	Bi 1,05 (101)	Po 1,93 (186)	At 2,80 (270)	Rn -0,42 (-41)

Tableau 3.3. Electronégativité (Echelle de Pauling)

H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2

Tableau 3.4. Constantes d'écran du modèle de Slater

Electron « écrané » i	Ecran dû à un électron j					
	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p	4d
1s	0,30					
2s, 2p	0,85	0,35				
3s, 3p	1	0,85	0,35			
3d	1	1	1	0,35		
4s, 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	
4d	1	1	1	1	1	0,35

Tableau 3.5. Nombres quantiques effectifs n* du modèle de Slater

nombre quantique principal n	1	2	3	4	5	6
nombre quantique effectif n*	1	2	3	3,7	4	4,2