

IV.1. Les approximations pour déterminer les O.A.

Atome **monoélectronique** (hydrogène et hydrogénoïdes)

⇔

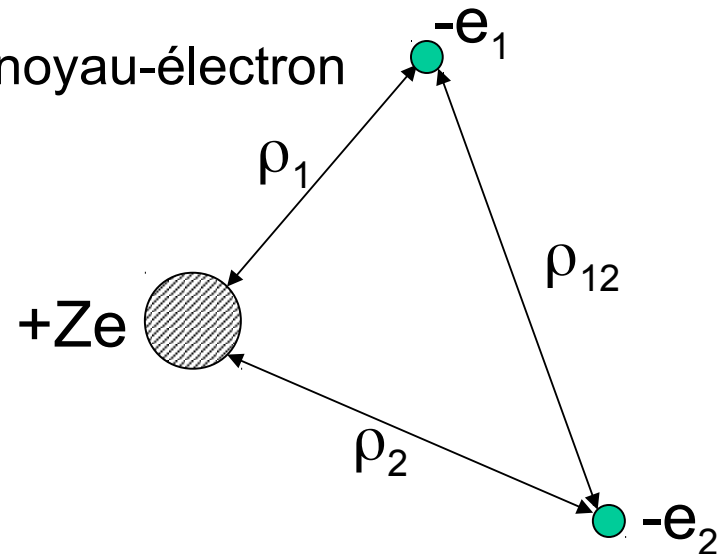
Solutions mathématiques de l'équation de Schrödinger

Le problème devient mathématiquement
insoluble dans le cas des atomes **polyélectroniques**

Problème : atome à Z électrons

-Interactions électrostatiques attractives noyau-électron

-Interactions répulsives électron-électron



Mais moyennant certaines approximations on peut résoudre le problème

IV.1.a. Les approximations

- ✦ **Approximation de Born-Oppenheimer** : le noyau est supposé immobile.
- ✦ **Approximation monoélectronique** : on néglige les interactions entre les électrons (Z systèmes monoélectroniques).

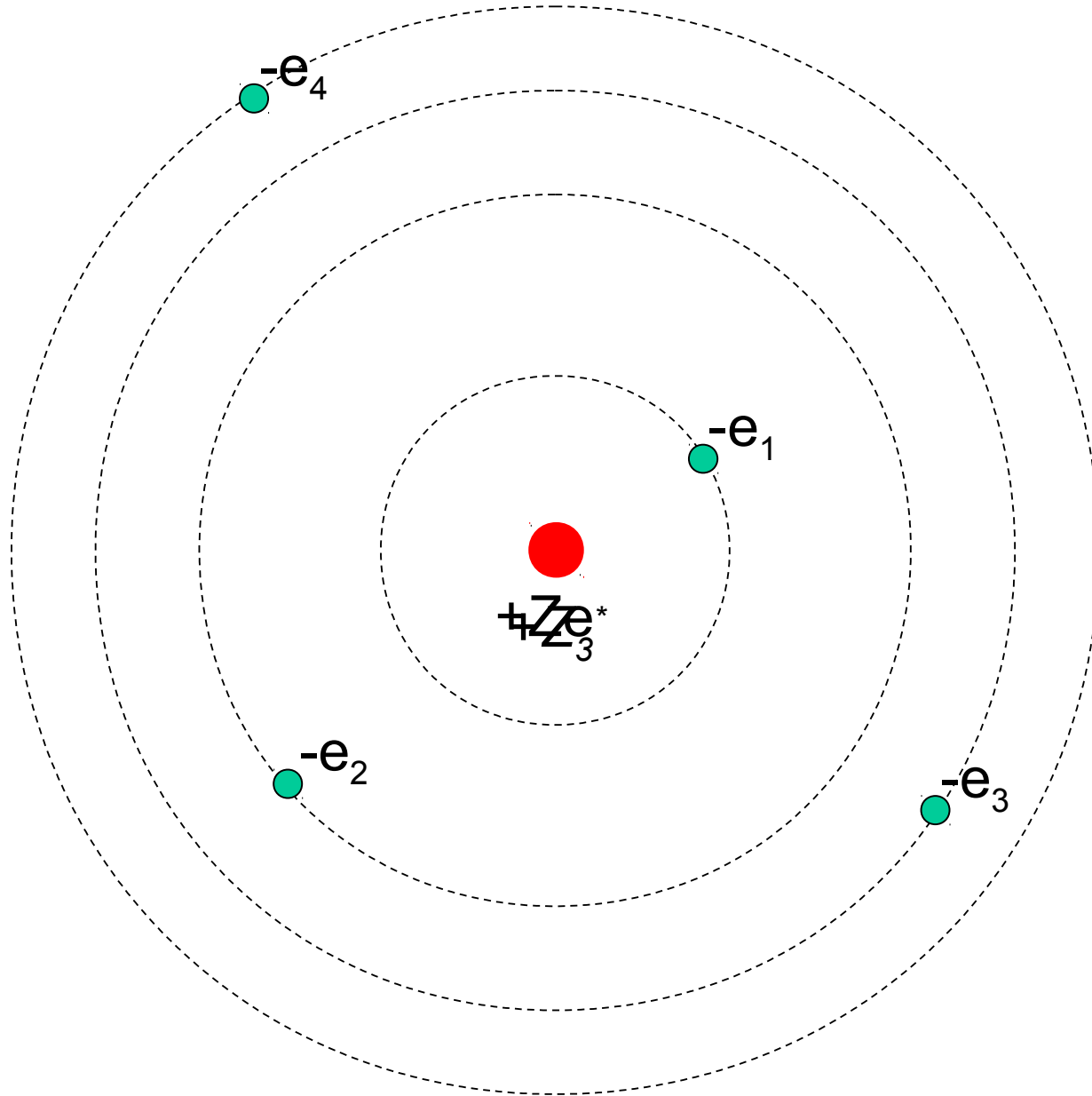
$$\psi = \prod_{i=1}^Z \psi_i$$

- ✦ **L'énergie totale E** du système est prise égale à la somme des énergies E_i de chaque système monoélectronique :

$$E = \sum_{i=1}^Z E_i$$

IV.1.b. Amélioration du modèle

Modèle dit de **SLATER** : L'idée est de moyenner (plutôt que de négliger) les répulsions interélectroniques.



IV.2. Résultats obtenus moyennant ces approximations

- ★ E_i dépend de n et de ℓ , les sous-couches (s , p), d et f pour un même nombre quantique principal n , n'ont pas la même énergie (dans le cas de l'atome d'hydrogène l'énergie était fonction de n uniquement).
- ★ A chaque électron correspond une fonction d'onde Ψ (O.A.) qui fait intervenir les mêmes nombres quantiques $\{n, \ell, m_\ell\}$:
 - la partie angulaire $Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi)$ est identique à celle déterminée pour les hydrogéoïdes ;
 - la partie radiale $R_{n, \ell}(\rho)$ est modifiée par rapport aux hydrogéoïdes pour tenir compte de la charge effective du noyau atomique.

IV.3. Les règles du remplissage électronique des niveaux d'énergies

IV.3.a. Les règles du remplissage

Un atome (numéro atomique Z) : Z électrons

A chaque électron \Rightarrow 4 nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ et m_s

 Une O.A. ψ_{n,ℓ,m_ℓ} et une spin O.A. ψ_{n,ℓ,m_ℓ,m_s} .

Règle 1 : Le principe d'exclusion de PAULI

Dans un atome il est impossible de trouver


2 électrons qui possèdent les **4** mêmes nombres quantiques.

Conséquence : Un état défini par le triplet $\{n, \ell, m_\ell\}$ caractérise

une O.A.. Dans cette O.A. 2 électrons peuvent prendre place :

un électron avec $m_s = +\frac{1}{2}$ et un électron avec $m_s = -\frac{1}{2}$

On a 2 spin-O.A.

On représente schématiquement une O.A. par une case quantique, un carré :  pouvant contenir :

- soit un électron célibataire : 

- soit 2 électrons appariés de spins opposés (anti-parallèles) : 

Un niveau n est donc saturé à $2n^2$ électrons.

Règle 2 : Le principe de stabilité et règle de KLECHKOWSKY

Les électrons occupent les O.A. par ordre d'énergie croissante en commençant par l'O.A. de plus basse énergie. Cela confère à l'atome le maximum de stabilité car une énergie totale minimale.

Les énergies E_i des électrons dépendent de n et de ℓ (mais pas de m_ℓ).

On note les niveaux d'énergie des électrons : $n(\text{code de } \ell)$

Pour une même valeur de ℓ , E_i augmente avec n ; par exemple $E_{1s} < E_{2s}$

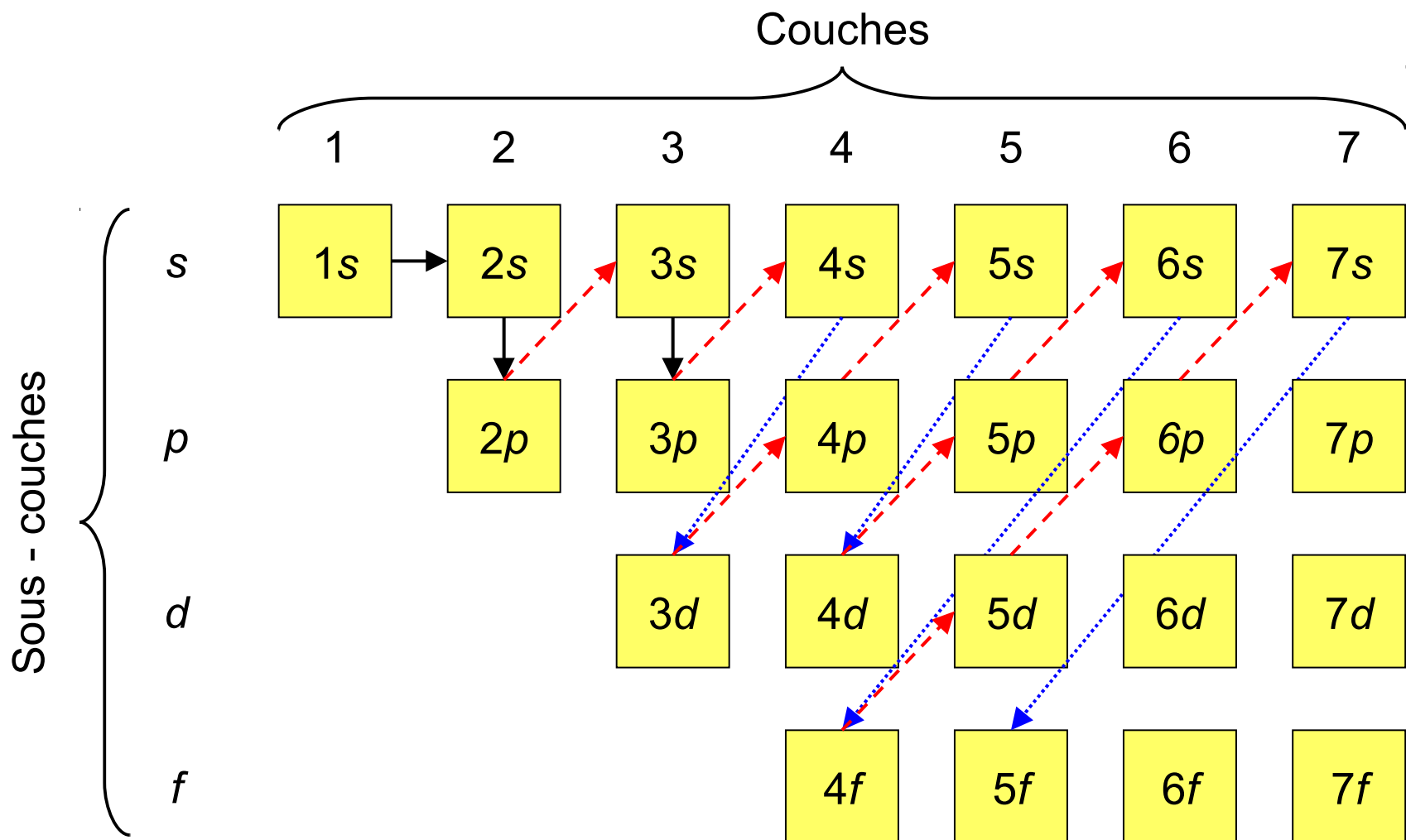
Pour une même valeur de n , E_i augmente avec ℓ ; par exemple $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$

 Des chevauchements interviennent à partir de **3d**, on a ainsi $E_{4s} < E_{3d}$.

Règle générale :

- L'ordre énergétique des orbitales correspond aux valeurs croissantes de $(n + \ell)$.
- Pour une même valeur de $(n + \ell)$, on remplit par n croissant.

La règle graphique de **KLECHKOWSKY** permet de retenir aisément l'ordre des niveaux d'énergie.



Règle 3 : Le principe de HUND

Quand on dispose de cases quantiques de même niveau d'énergie, les électrons occupent d'abord le maximum de cases quantiques avec des électrons de spins parallèles (*spin up*), le cas échéant on ajoute des électrons avec des spins opposés (*spin down*) dans les cases simplement occupées.

IV.3.b. La configuration électronique des éléments

On appelle structure électronique, la répartition des électrons dans les différentes O.A. Selon KLECHKOWSKY

Si un niveau énergétique (n, ℓ) contient x électrons sa structure électronique se note: $n(\text{code de } \ell)^x$

Configuration électronique : une fois la structure électronique établie selon la règle de KLECHKOWSKY, on écrit la répartition dans l'ordre des n croissants

Exceptions : $(n-1)d^4 ns^2 \rightarrow (n-1)d^5 ns^1$ et $(n-1)d^9 ns^2 \rightarrow (n-1)d^{10} ns^1$

IV.4. Construction du tableau périodique

IV.4.a. Historique

Les triades de Döbereiner (1817) : Il suggéra l'existence de «triades» d'éléments semblables tels que le chlore, le brome et l'iode.

De Chancourtois (1862) : Mise en évidence d'une certaine répétition dans les propriétés des éléments.

Les octaves de Newlands (1863) : Classement sur un tableau périodique en mettant les éléments d'une même famille dans des colonnes. Tout élément a des propriétés semblables à celui qui se trouve 8 cases plus loin dans un tableau (périodique). Provoque l'hilarité générale car basé sur les octaves...

Mendeleïev (1869) : Éléments classés par masse atomique croissante mais avec des inversions, des cases manquantes... (63 éléments connus à cette époque). Il expliquait que les cases manquantes correspondaient à des atomes non encore découverts et il prédisait même les propriétés chimiques et physiques de trois d'entre eux en fonction de leur position dans son fameux tableau.



Rem : Ces éléments furent découverts quelques années après avec les propriétés envisagées par Mendeleïev... ce qui fit taire les critiques!

IV.4.b. La classification périodique actuelle

Elle se présente sous la forme d'un tableau périodique comprenant :

- **7 lignes** que l'on appelle aussi *périodes*.
- **18 colonnes** que l'on appelle aussi *groupes ou familles*;

Les éléments sont classés par numéro atomique Z croissant.

Chaque période (sauf la première) commence par un **alcalin** et se termine par un **gaz rare**.

Les périodes

La première période : remplissage progressif de la **sous-couche 1s** elle ne peut donc comporter que **2 éléments** : ${}_1\text{H} : 1s^1$, ${}_2\text{He} : 1s^2$.

La deuxième période : remplissage progressif des **sous-couches 2s et 2p**, elle ne peut donc comporter que **8 éléments** : de Li à Ne.

La troisième période : remplissage progressif des **sous-couches 3s et 3p**, elle ne peut donc comporter que **8 éléments** : de Na à Ar.

La quatrième période : remplissage progressif des **sous-couches 4s**, puis **3d** (éléments de transition), puis **4p**, soit **18 éléments**.

La cinquième période : remplissage progressif des **sous-couches 5s**, puis **4d**, puis **5p**, soit **18 éléments**.

La sixième période : remplissage progressif des **sous-couches 6s**, puis **4f** (série des lanthanides ou terres rares), puis **5d**, puis **6p**, soit **32 éléments**.

Les colonnes

Pour les éléments appartenant à une même colonne, la structure électronique externe est identique.

Colonne 1 (IA) : groupe des métaux alcalins, la structure électronique termine en ns^1

Colonne 2 (IIA) : groupe des métaux alcalino-terreux, la structure électronique termine en ns^2

Colonne 16 (VIA) : groupe des chalcogènes, la structure électronique termine en np^4

Colonne 17 (VIIA) : groupe des halogènes, la structure électronique termine en np^5

Colonne 18 (VIIIA) : groupe des gaz rares, la structure électronique termine en np^6

Détermination de la colonne :

Structure terminée par $ns^x \Rightarrow$ Numéro de la colonne = x

Structure terminée par $ns^x np^y \Rightarrow$ Numéro de la colonne = $x + y + 10$

Structure terminée par $(n - 1)d^y ns^x \Rightarrow$ Numéro de la colonne = $x + y$

Exceptions :

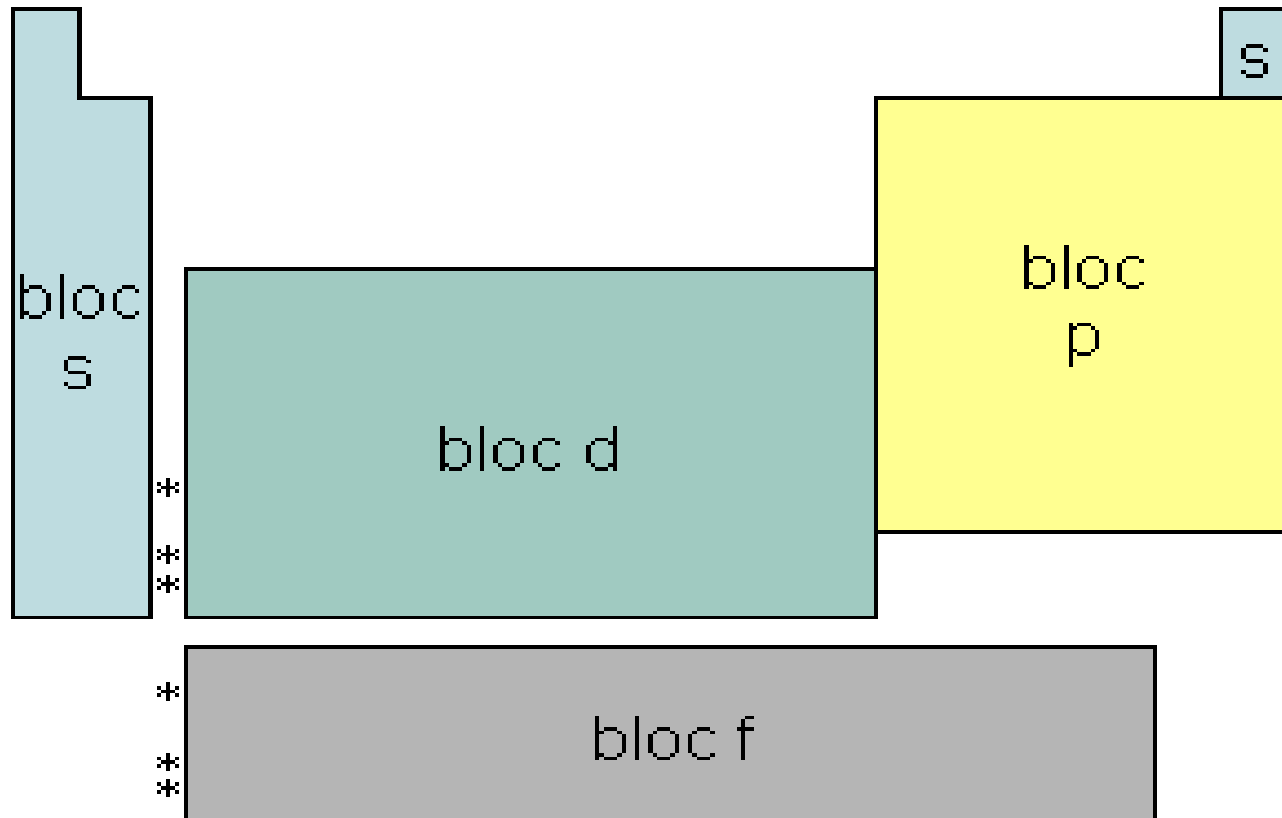
Structure $1s^2 \Rightarrow$ Numéro de la colonne = 18 (He)

Détermination de la période :

La période correspond à la valeur de n la plus élevée dans la configuration électronique

Les Blocs d'éléments

On observe dans le tableau des ***blocs d'éléments*** correspondant au remplissage des **sous-couches *s*, *p*, *d*, et *f***.



IV.4.c. Les éléments dits de transition

Un élément de transition est un élément qui possède une **sous-couche $(n - 1)d$ partiellement remplie** à l'état élémentaire ou dans un état d'oxydation stable. Les éléments des colonnes 11 et 12 ne sont donc pas formellement des éléments de transition.

Les éléments de transition internes sont ceux qui possèdent **une sous-couche $(n - 2)f$ partiellement remplie**, ils appartiennent à la famille des lanthanides et des actinides.

On constate une périodicité des propriétés, des analogies, une évolution régulière des propriétés physiques et chimiques des éléments le long des lignes et des colonnes du tableau périodique.