

# CHAPITRE III

## CONFIGURATION ELECTRONIQUE. CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

### A) EDIFICATION DU CORTEGE ELECTRONIQUE D'UN ATOME

La structure électronique d'un atome est régie par quatre facteurs:

#### a) Principe de stabilité:

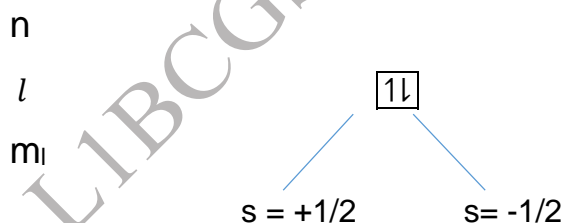
« A l'état fondamental, les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas, pour conférer à l'atome une stabilité maximale ».

**Exemple:** atome d'hydrogène ( $Z=1$ ). L'électron occupe l'orbitale 1s.

#### b) Principe d'exclusion de PAULI :

Dans un atome donné, deux électrons ne peuvent exister dans un même état quantique ». Si  $n$ ,  $l$  et  $m_l$  sont identiques pour deux électrons, on a alors  $s=+1/2$  pour le premier et  $s=-1/2$  pour le deuxième.

**Exemple :** une case quantique est caractérisée par :



3 cas sont possibles :



case vide

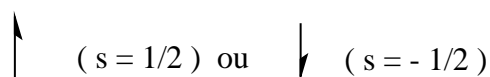


un électron célibataire



un doublet électronique

Le spin est caractérisé par une flèche :



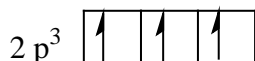
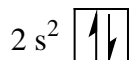
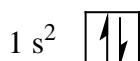
**c) Règle de HUND :**

Lorsqu'une sous-couche n'est pas pleine, les électrons occupent le maximum d'orbitales atomiques définies par le nombre quantique ( $l$ ) avant de saturer totalement par 2 spins opposés chaque orbitale.

**Exemple :** pour une sous-couche p



Azote N ( $Z = 7$ )



**d) Règle de KLECHKOWSKY:**

L'ordre de remplissage des sous-couches énergétiques est celui des  $(n + l)$  croissants.

$n$  = nombre quantique principal

$l$  = nombre quantique secondaire

Pour un  $(n+l)$  donné, le niveau d'énergie le plus bas est celui correspondant à la valeur de  $(n)$  la plus faible.

**Exemple:**

Couche M :  $n = 3$

$3s$  :  $n = 3$  et  $l = 0$  d'où  $n + l = 3$

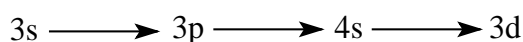
$3p$   $n = 3$  et  $l = 1$  ;  $n + l = 3 + 1 = 4$

$3d$   $n = 3$  et  $l = 2$  ;  $n + l = 3 + 2 = 5$

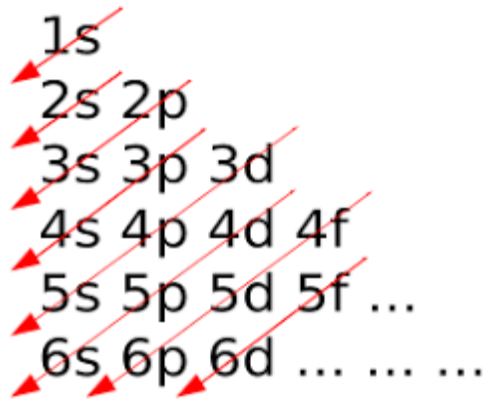
Couche N :  $n = 4$

$4s$   $n = 4$  et  $l = 0$ ; d'où  $n + l = 4 + 0 = 4$

D'où l'ordre de remplissage :



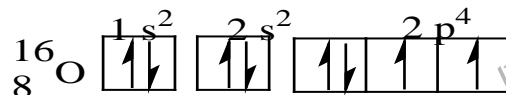
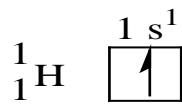
D'une manière générale l'ordre de remplissage est donné par le graphique suivant :



sous-couches

Application à quelques atomes :

Atome      configuration



Les électrons de la couche périphérique sont appelés: électrons de valence.

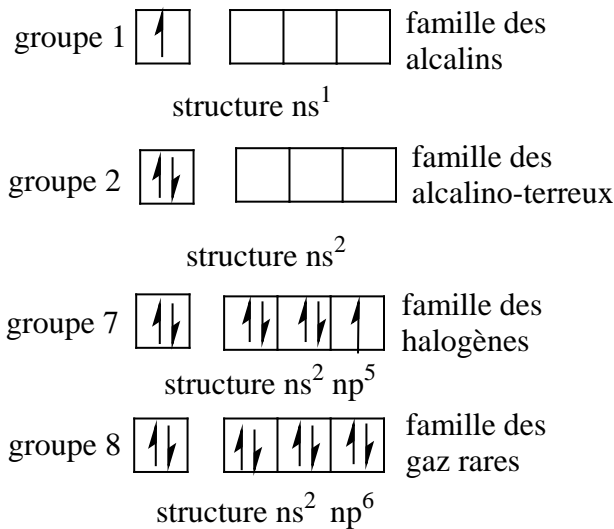
## B) CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS:

### a) Généralités:

En 1869 le chimiste russe Mendeleïev proposa une classification des éléments. Il les disposa dans un tableau formé de lignes (périodes) et de colonnes (groupes) en les rangeant par masses atomiques croissantes de manière à retrouver dans chaque colonne des éléments ayant des propriétés chimiques semblables.

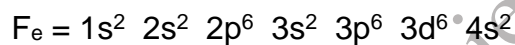
Actuellement la classification périodique des éléments est basée sur le numéro atomique Z croissant et sur la répartition des électrons autour du noyau. Les atomes appartenant à un même groupe ont une même structure au niveau de la couche extérieure. Ils forment donc une famille d'éléments de propriétés chimiques voisines.

Nous pouvons citer quelques familles:



Un métal de transition est un élément qui a une sous couche électronique (d) en cours de remplissage ou qui donne naissance à un ou plusieurs cations ayant une sous-couche (d) incomplète.

**Exemple :** Structure électronique du fer ( $Z = 26$ )

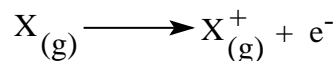


## **b) Evolution des propriétés des atomes dans la classification périodique:**

### **1. Energie d'ionisation (1<sup>ère</sup> ionisation):**

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron externe à l'atome neutre pour donner le cation correspondant.

**Exemple :**



Cette énergie est toujours positive.

- Première ionisation ( $E_{i1}$ )

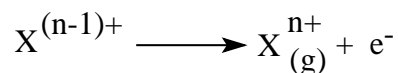
$$E_{i1} = E_{X^+} - E_X$$

$E_{X^+}$  : énergie totale de l'ion  $X^+$

$E_X$  : énergie totale de X.

- N<sup>ième</sup> ionisation ( $E_{in}$ ).

On appelle énergie de nième ionisation l'énergie mise en jeu lors de la réaction suivante:



Pour un atome donné:

$$E_i(1) < E_i(2) < E_i(3) \text{ etc...}$$

• Dans une période l'énergie d'ionisation  $E_i$  augmente (à quelques anomalies près) lorsque le numéro atomique  $Z$  croit.

**Exemple:** Energie de première ionisation des éléments de la deuxième période.

Elément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$E_i$ (eV)	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4	21,50

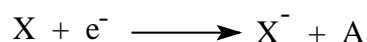
• Dans un groupe quelconque,  $E_i$  diminue lorsque le numéro atomique  $Z$  augmente. Ce phénomène est dû à l'augmentation de la distance de l'électron au noyau.

**Exemple:** Energie d'ionisation des éléments de la première colonne.

Elément	Li	Na	K	Rb	Cs	
$E_i$ (eV)	5,4	5,1	4,3	4,2	3,9	

## 2. Affinité électronique : (symbole A)

L'affinité électronique correspond à l'énergie associée à la formation d'un anion, par exemple au cours de la réaction:



L'anion des halogènes a une structure de gaz rare ( $ns^2 np^6$ ), son énergie sera plus basse : l'affinité électronique sera positive. Toutefois les éléments qui présentent des couches sous-couches complètes ont des affinités électroniques négatives.

Nous donnons dans le tableau ci-dessus le sens de variation de l'affinité électronique.

- . Dans une période, A augmente lorsque Z augmente.
- . Dans une colonne, A diminue lorsque Z augmente.

### 3. L'électronégativité (symbole $\chi$ ):

L'électronégativité est une grandeur qui mesure la tendance d'un atome lié à attirer les électrons lorsqu'il est engagé dans un ou des liaisons avec un ou plusieurs atomes.

Diverses échelles d'électronégativités ont été utilisées :

#### - Echelle de Millikan

Selon Millikan, l'électronégativité est une moyenne arithmétique de l'énergie d'ionisation  $E_i$  et de l'affinité électronique A.

$$\chi = \frac{1}{2} (E_i + A)$$

#### - Echelle de Pauling

L'électronégativité est calculée à partir des énergies de liaison. Le tableau ci-dessous schématise les variations de l'électronégativité selon Pauling de quelques éléments.

H 2,2							
Li 1,0	Be 1,6		B 2	C 2,5	N 3	O 3,4	F 4
Na 0,9	Mg 1,3		Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2

L'électronégativité varie suivant les lignes et les colonnes comme l'énergie d'ionisation.

### 4. Rayon atomique (ou covalent)

Le rayon atomique d'un élément est défini comme étant la moitié de la distance entre les noyaux des deux atomes liés par une liaison covalente simple (nous préciseront la notion de covalence au chapitre VIII).

. Dans une période le rayon atomique diminue lorsque le numéro atomique augmente.

**Exemple :**

Elément	Li	Be	B	C	N	O
Rayon atomiques (Å)	1,23	0,89	0,80	0,77	0,66	0,64

- Dans un groupe, le rayon atomique augmente lorsque le numéro atomique Z augmente.

**Exemple :**

Elément	Li	Na	K	Rb	Cs
Rayon (Å)	1,23	1,57	2,03	2,16	2,35

### 5. **Rayon ionique:**

Le rayon des cations du type  $M^{n+}$  est toujours plus faible que celui de l'atome neutre. Par contre les ions de type  $X^{n-}$  sont plus gros que les atomes neutres.

**Remarque :** Lorsque des ions possèdent une même configuration électronique (ex :  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  ) leur rayon diminue lorsque le numéro atomique Z augmente.