

Structure électronique des atomes

1. Quantification de l'énergie dans l'atome

1.1. Observations expérimentales

L'atome est formé d'un noyau chargé positivement et d'un nuage d'électrons chargé négativement. Il y a interaction entre les particules : le système formé possède une énergie W_0 . Si, à la suite d'un apport extérieur, l'énergie de l'atome augmente, on dit que l'atome se trouve dans un état excité. Cet état est instable, c'est-à-dire que sa durée d'existence est très brève : l'atome excité revient dans l'état stable d'énergie la plus basse, appelé état fondamental. La majeure partie de l'énergie reçue au cours de l'excitation sera réémise, par exemple sous forme de radiation lumineuse (rayonnement électromagnétique). La fréquence de ce rayonnement est liée à l'énergie fournie par le système revenant dans un état plus stable par la relation d'EINSTEIN : $W - W_0 = h\nu$ où ν est la fréquence du rayonnement émis, exprimée en Hertz ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$), h la constante de Planck ($= 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.}$), W l'énergie de l'atome dans l'état excité (en J), et W_0 l'énergie de l'atome dans l'état fondamental.

L'énergie d'un atome ou d'un système de particules ne peut varier de façon continue. Chaque variation énergétique est définie; elle correspond à la différence des énergies des deux états du système.

Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

Expérimentalement, le spectre de l'atome d'hydrogène est obtenu en plaçant devant la fente d'un spectrographe un tube scellé contenant de l'hydrogène sous faible pression et dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge dissocie les molécules et excite les atomes d'hydrogène. Lors du retour des atomes des divers états excités vers les états d'énergie inférieure, il y a émission de rayonnement électromagnétique. Ces spectres ont été découverts par LYMAN (UV), BALMER (visible), PASCHEN, BRACKETT et PFUND (IR). Ils ont montré que les longueurs d'onde des raies émises vérifiaient la relation suivante, appelée "règle de RITZ" :

$$k = 1096776 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Le nombre 10967776 (en m^{-1}) est la constante de RYDBERG, k est le nombre d'onde de l'onde émise $\left(k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \right)$, λ la longueur d'onde, n_1 et n_2 deux nombres entiers positifs tels que $n_2 > n_1$. Pour $n_1 = 1$, on aura une série de raies appelée la Série de LYMAN ; $n_1 = 2$, la Série de BALMER, etc...

1.2. Rappel de la Théorie de BOHR.

Jean PERRIN eut l'idée de comparer l'atome à un système planétaire. BOHR (1913) puis SOMMERFELD (1917) précisèrent cette idée. Les électrons se répartissent (dans ce modèle) autour du noyau sur des orbites circulaires telles que l'énergie de l'atome soit minimum : c'est l'état fondamental de l'atome. SOMMERFELD utilisa des orbites elliptiques.

BOHR étudia l'atome d'hydrogène. L'unique électron se déplace sur une orbite circulaire centrée sur le noyau qui est supposé immobile. Le système est stable. Il y a application du Principe Fondamental de la Dynamique : $\sum \vec{f} = m \cdot \vec{a}$. Ici $a = \frac{v^2}{r}$ (I), où v est la vitesse de l'électron.

La force est la force électrostatique de COULOMB :

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{q \cdot q'}{r^2}, \text{ avec } q = +e \text{ et } q' = -e \Rightarrow f = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (\text{II})$$

$$\begin{aligned} \text{(I)} \ \& \ \text{(II)} \Rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} &= \frac{mv^2}{r} \\ \Leftrightarrow v^2 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mr} \quad (\text{III}) \end{aligned}$$

Pour définir les diverses orbitales, BOHR a introduit arbitrairement la quantification du moment cinétique orbital, sur le seul fait que cela donnait de bons résultats. Soit σ le moment cinétique orbital de l'électron ; BOHR pose : $\sigma = mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$ (IV) où n est un entier positif (un nombre "quantique").

$$\text{(IV)} \Rightarrow v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \quad (\text{V})$$

$$\text{(III)} \ \& \ \text{(V)} \Rightarrow r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \quad (\text{VI})$$

Pour $n = 1$ (première couche électronique de H : état fondamental), avec $\epsilon_0 = (36\pi \cdot 10^9)^{-1}$, $m = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, on trouve $r_B = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

Calcul de l'énergie de l'électron.

L'énergie totale d'un système est égale à la somme des énergies cinétique et potentielle (ici électrostatique).

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \text{ \& (III)} \Rightarrow E_c = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{VII})$$

$$E_p = E_{\text{electrostatique}} = \int_{\infty}^r \vec{f} \cdot d\vec{r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{VIII})$$

$$\left. \begin{array}{l} (\text{VII}) \\ (\text{VIII}) \end{array} \right\} \Rightarrow E_{\text{mec tot}} = E_c + E_p = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{IX})$$

$$\left. \begin{array}{l} (\text{VII}) \\ (\text{IX}) \end{array} \right\} \Rightarrow E_t = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \times \frac{1}{n^2} \quad (\text{X})$$

Application au spectre de l'atome d'hydrogène.

Calculons l'énergie correspondante à la transition d'un électron de l'état énergétique correspondant au nombre quantique n_1 à l'état correspondant au nombre quantique n_2 , avec $n_2 > n_1$.

$$\Delta W = E_{t_1} - E_{t_2} = \frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \times \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (\text{XI})$$

On identifie facilement cette relation avec la formule de RITZ. Le calcul de la constante effectué par la formule (XI) donne :

$$k = \frac{\Delta W}{hc} = \frac{me^4}{8h^3c\epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_y \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$R_y = \frac{me^4}{8h^3c\epsilon_0^2} \quad \text{A.N. : } R_y = 10973740 \text{ m}^{-1}$$

Cette valeur est proche de la valeur expérimentale. Si on étudie le mouvement autour du véritable centre de gravité, on est amené à remplacer m par μ , la masse réduite du système, telle que $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{\text{noyau}}} + \frac{1}{m_{\text{électron}}}$. On trouve alors $R_y = 10967770 \text{ m}^{-1}$, très proche de la valeur expérimentale.

1.3. Insuffisance du modèle de BOHR.

BOHR ne considère que des orbites circulaires définies par un nombre quantique n . Or, lorsqu'on place l'atome d'hydrogène dans un champ extérieur (électrique ou magnétique), on observe des déplacements, ou même des nouvelles raies, non prévisibles par la théorie de BOHR (effets STARK et ZEEMAN). SOMMERFELD interpréta ce nouveau phénomène en définissant pour chaque valeur de n , un ensemble d'orbites elliptiques ; il introduisit ainsi, pour repérer l'état énergétique de l'électron dans l'atome, des nombres quantiques supplémentaires, l et m .

La théorie de BOHR, même complétée par celle de SOMMERFELD, ne parvient pas à

interpréter les spectres des atomes lourds. Ce modèle est maintenant dépassé mais permet de retrouver par le calcul certaines relations très utiles.

2. Représentation de l'électron dans l'atome.

2.1. Notion de fonction d'onde.

Les concepts intuitifs du monde macroscopique se révélèrent totalement erronés à l'échelle atomique. On ne peut prévoir de manière univoque l'avenir d'une particule élémentaire, comme on prévoit à coup sûr la trajectoire d'un caillou que l'on lance. Le comportement de l'atome est incompréhensible dans le cadre de la mécanique classique. DE BROGLIE, en 1924, a l'idée d'associer à toute particule élémentaire une onde telle que : $\lambda = \frac{h}{p}$, où p est la quantité de mouvement de la particule. Cette onde a les caractéristiques mathématiques d'un mouvement périodique, mais n'a pas de réalité physique, et ne transporte pas d'énergie, à l'inverse de l'onde électromagnétique.

En effet, les particules élémentaires se comportent dans plusieurs expériences comme une onde :

- en 1927, DAVISSON et GERMER réalisent la diffraction des électrons sur un cristal de nickel.

Quand le caractère ondulatoire de la particule s'affermirait, l'aspect corpusculaire s'estomperait et vice-versa. Il n'y a pas actuellement de théorie mathématique complète qui puisse tenir compte des deux aspects. On travaillera soit sur une onde (mécanique ondulatoire), soit sur une particule (mécanique classique).

On ne peut prédire avec certitude en quel point de l'espace les particules élémentaires vont se manifester lorsque l'on cherche à les détecter. On ne peut donner que la *probabilité* d'un tel événement. L'onde associée à la particule est telle que le carré du module de son amplitude est proportionnel, en chaque point de l'espace, à la *densité de probabilité de présence* de cette particule en ce point.

L'état d'un électron est caractérisé, à l'instant t , en chaque point de l'espace, par une grandeur complexe ($\hat{I} C$) : la fonction d'onde de la particule. L'évolution au cours du temps et dans l'espace de cette fonction d'onde, est régie par une équation aux dérivées partielles, l'équation de SCHRÖDINGER. Soit $\psi = f(x, y, z, t)$ la fonction d'onde de la particule, $|\psi|^2 = \psi \cdot \psi^*$ = densité de probabilité de présence de l'électron à t, x, y, z . ψ^* est l'imaginaire conjugué de ψ .

La probabilité de trouver l'électron en un point de volume $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ est $dP = \psi \cdot \psi^* d\tau$. Son intégrale sur tout l'espace doit être égale à 1 ($\int_{\text{espace}} dP = 1$)

2.2. Principe d'incertitude d'HEISENBERG

La fonction d'onde permet également d'évaluer la dispersion des valeurs possibles de la vitesse de l'électron. Si la dispersion sur la position est de plus en plus faible, la dispersion sur la vitesse devient de plus en plus grande. Cela nous interdit d'attribuer à l'électron une position et une vitesse simultanément bien définies. Les erreurs moyennes sur la position (Δq) et sur la quantité de mouvement (Δp) vérifient la

$$\text{relation d'inégalité : } \Delta p \cdot \Delta q \geq \hbar = \frac{h}{2\pi} \text{ (XII)}$$

Cette inégalité constitue le PRINCIPE D'INCERTITUDE D' HEISENBERG

Exemple : Le modèle de BOHR permet d'attribuer à l'électron une vitesse fonction de n :

$$v = \frac{n\hbar}{mr} \text{ , soit } v = \frac{nh\pi me^2}{2\pi mn^2h^2\varepsilon_0} = \frac{e^2}{2nh\varepsilon_0}$$

A.N. : $v = 2,2 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ pour $n = 1$

Supposons le rayon connu à 0,005 nm près (soit une précision de 10%, on obtient à partir de (XII) : $\Delta p \geq \frac{\hbar}{\Delta q}$, soit, comme $p = mv$, $\Delta v \geq \frac{\hbar}{m\Delta q}$

$$\text{A.N. : } \Delta v \geq 2,32 \cdot 10^7 \text{ m.s}^{-1}$$

On trouve une incertitude sur la vitesse au moins cinq fois plus grande que la vitesse à mesurer elle-même, d'où l'insuffisance du modèle de BOHR. L'énergie et le temps suivent une relation semblable.

2.3. Équation de SCHRÖDINGER

Schrödinger a précisé en 1926 que la fonction d'onde biélectronique ψ était solution d'une équation aux dérivées partielles, admise comme un postulat de la mécanique ondulatoire (ou quantique), tout comme $F = mg$ est celui de la mécanique classique.

Dans le cas d'un atome à un seul électron, quelque soit son numéro atomique, la fonction d'onde associée ψ suit la variation donnée par la relation suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \psi = E\psi$$

où r est la distance électron-noyau.

Cette équation traduit la conservation de l'énergie du système. On la simplifie en

remplaçant $-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ par la lettre H , qui représente l'opérateur hamiltonien, qui est l'opérateur énergie totale. Cela donne : $H\psi = E\psi$. Cette équation n'a été résolue que pour des systèmes simples à un électron. Le plus souvent on se contente de solutions approchées qui sont celles obtenues pour l'atome d'hydrogène.

Addenda

2.4. Résultats pour l'atome d'hydrogène

La résolution de l'équation de SCHRÖDINGER pour l'atome d'hydrogène fournit les valeurs des énergies du système électron-noyau. Le calcul de ces énergies impose certaines formes mathématiques aux fonctions d'onde relatives à ces valeurs de l'énergie. On trouve :

$$E_n = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2n^2}$$

L'énergie ne dépend que du nombre entier positif $n \in \mathbb{N}^*$ que l'on nomme nombre quantique principal.

L'expression mathématique de la fonction d'onde ψ solution de l'équation de SCHRÖDINGER pour l'énergie E_n est également paramétrée par deux autres nombres quantiques ℓ et m , tous deux entiers, appelés nombres quantiques azimuthal et magnétique. Chaque triplet de paramètres (n, ℓ, m) va définir une fonction d'onde biélectronique particulière. On voit donc que pour une même valeur de l'énergie, plusieurs fonctions d'onde pourront être représentatives de l'électron. On dit que la valeur de l'énergie correspondante est dégénérée.

On peut les dénombrer facilement, car les nombres quantiques sont soumis à trois inégalités :

$$\begin{aligned} n &\geq 0 \\ n-1 &\geq \ell \geq 0 \\ \ell &\geq m \geq -\ell \end{aligned}$$

Cette fonction $\psi_{n,\ell,m}$ caractérise deux électrons. La fonction monoélectronique est obtenue en multipliant ψ par la fonction de spin $S_s(\sigma)$. Elle s'écrit donc :

$$\Phi_{n,\ell,m,s}(x,y,z,\sigma) = \Psi_{n,\ell,m}(x,y,z) \cdot S_s(\sigma)$$

Addenda

2.5. Description des orbitales atomiques.

Il n'est pas possible de représenter la variation de ψ ou de son carré ψ^2 (égal à la densité de probabilité de présence de l'électron) dans un espace à trois dimensions. Tout au plus peut-on représenter les surfaces d'isodensité pour chaque fonction d'onde. Par exemple, pour déterminer un volume où l'électron a 95 chances sur 100 de se trouver, on limitera ce volume par une surface d'isodensité où $\psi^2 = 0,01$.

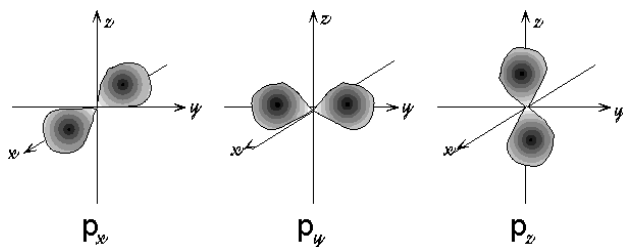
On appellera ce volume une "orbitale atomique". Donc :

$$\iiint_V \psi^2 d\tau = 0,95$$

Les nombres quantiques l et m déterminent la géométrie de cette orbitale atomique, donc du nuage électronique.

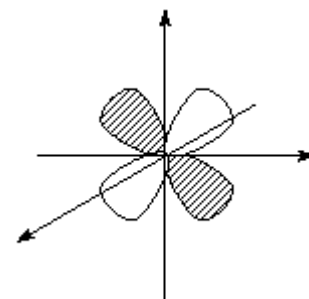
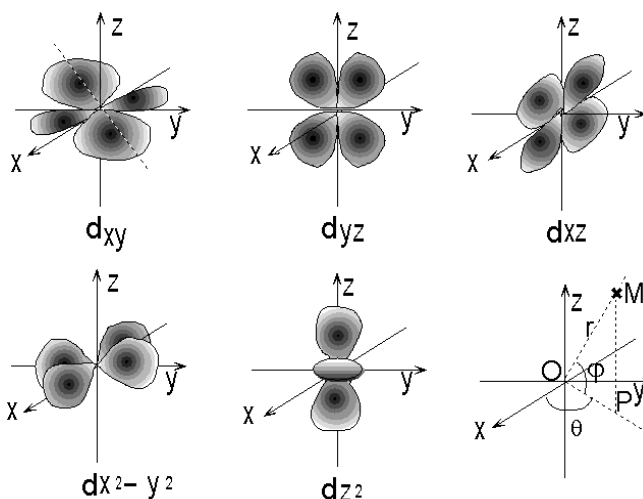
À $l = 0$ correspond une orbitale de type s dont la distribution électronique est sphérique autour du noyau. Il y a des orbitales $1s, 2s, 3s$, etc... correspondant à $n = 1, 2, 3$, etc... On les représente par des sphères centrées sur le noyau.

À $l = 1$ correspondent trois types d'orbitales de type p ($m = 1, m = -1, m = 0$), soit p_1, p_0, p_{-1} . Les fonctions équivalentes obtenues par combinaisons linéaires des fonctions précédentes sont appelées p_x, p_y, p_z , et sont représentées par des volumes constitués de deux lobes symétriques par rapport au noyau et dirigés le long de l'axe correspondant.



Les représentations ci-contre sont obtenues à partir de ψ^2 . Il est parfois intéressant d'inscrire dans chaque lobe le signe de la fonction ψ même. En effet, les valeurs que prend la fonction sont antisymétriques par rapport au noyau,

c'est à dire que, (par exemple) pour une p_x : $p_x(-x) = -p_x(x)$



À $l = 2$ correspondent 5 orbitales de type d ($m = -2, -1, 0, +1$ et $+2$). Ci-contre les représentations habituelles des fonctions équivalentes utilisées

habituellement :

Le dernier schéma indique comment exprimer les coordonnées polaires :

$$\vec{r} = \vec{OM} ; \theta = \angle \hat{O}P ; \varphi = \angle \hat{P}OM$$

N.B: La fonction ψ , en coordonnées polaires r, θ, φ (voir schéma ci-dessous), peut se décomposer en un produit d'une fonction radiale $R(r)$, d'une fonction azimuthale $\Theta(\theta)$ et d'une fonction de phase $\Phi(\varphi)$. On montre que $R(r)$ n'est paramétré (ou quantifié) que par "n", $\Theta(\theta)$ par "l" et $\Phi(\varphi)$ par "m". En réalité les schémas d'orbitales sont obtenus à partir des fonctions $\Theta(\theta)$ et $\Phi(\varphi)$, dont le produit forme la partie angulaire $A(\theta, \varphi)$ de la fonction d'onde.

Voici l'expression en coordonnées polaires de $A(\theta, \varphi)$ pour diverses fonctions d'onde :

pour la fonction s : $A(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$

pour p_z : $A(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$

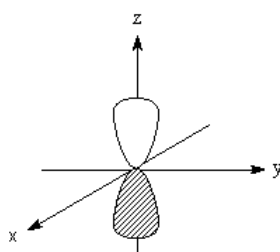
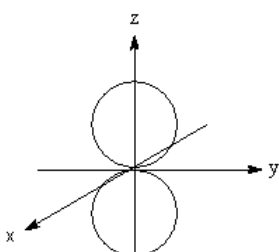
pour p_x : $A(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$

pour p_y : $A(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$

On peut ainsi tracer, pour $R(r) = \text{constante} = R_0$, la courbe en coordonnées polaires

$\rho = R_0 \cdot A(\theta, \varphi)$, avec $A(\theta, \varphi) = \text{constante}$ (orbitale s), on voit que $\rho = \text{constante}$, surface qui dans l'espace est une sphère de centre O (noyau).

De même, $\rho(p_z) = K \cdot \cos \theta$, est une surface formée de deux sphères tangentes en O, centrées sur l'axe Oz, et on peut vérifier que pour $-\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq +\frac{\pi}{2}$, r est positif, et pour $+\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq +\frac{3\pi}{2}$, r est négatif, d'où l'antisymétrie de p_z par rapport à xOy .



Bien entendu, les représentations classiques sont obtenues à partir de

$\psi^2 = \psi \psi^* = R^2(r) \times A^2(\theta, \varphi)$, les schémas représentant les volumes dans lesquels $\int_V R^2(r) = 0,95$, ce qui donne une valeur

tracé du graphe : $\rho' = R^2(r_0) \times \frac{3\pi}{4} \cos^2 \theta$ pour P_z . Attention, cette fonction est symétrique par rapport à xOy , mais, souvent, on note dans chaque lobe le signe correspondant de la fonction r .

La connaissance de $\psi(x,y,z)$ est insuffisante pour rendre compte de certaines propriétés (dédoublment des raies d'absorption des alcalins, etc...). En 1925, GOUDSMIT émet l'idée d'un mouvement de rotation de l'électron sur lui-même : le spin de l'électron : la fonction d'onde Ψ est représentative de deux électrons de spin opposés, c'est pour cela que l'on introduit une fonction d'onde monoélectronique ϕ quantifiée au moyen de 4 nombres quantiques : n , l , m , et σ , nombre quantique de spin qui ne peut prendre que les valeurs $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$.

Le potentiel agissant sur les électrons de l'atome comprend l'attraction de la charge nucléaire Ze sur chaque électron et la répulsion mutuelle des électrons deux à deux. Il est alors impossible de trouver une solution mathématique exacte de l'équation de SCHRÖDINGER correspondante, mais on peut en construire une solution approchée en utilisant les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène étudié précédemment. Mais dans le cas de l'atome polyélectronique, l'énergie de l'électron i dépend à la fois de la valeur de " n " et de celle de " l ". Empiriquement, SLATER a introduit un terme d'écran dans l'expression de l'énergie de l'électron de l'atome monoélectronique :

$$E_i = -hcR_y \left\{ Z - s_{ij} \right\}^2 \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

où s_{ij} est la constante d'écran créée sur l'électron i par l'électron j . Voici le tableau donnant ces constantes :

[illegible]

4p							0,30	0,30	1	1
4d									0,45	1
4f										0,45

Exemple : calcul de l'énergie d'un électron 2p de l'oxygène atomique : $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$

$$E = -h \times c \times R_y (8 - 2 \times 1 - 2 \times 0,35 - 3 \times 0,30)^2 \times \frac{1}{2^2}$$

$$= -4,84 h \times c \times R_y$$

Classification électronique des éléments

1. Règles de remplissage

1.1. Principe d'exclusion de PAULI

On montre que les fonctions d'onde monoélectroniques $\psi_{nlms}(x, y, z, \sigma)$ ne peuvent être identiques pour deux électrons différents. Donc une orbitale atomique ψ_{nlm} pourra "contenir" un ou deux électrons, qui ont dans ce dernier cas des spins différents. Ces deux électrons constituent un doublet électronique qui sature le niveau électronique correspondant. Par contre, dans deux orbitales différant par le nombre quantique "m", on pourra mettre deux électrons de même spin.

1.2. Principe d'énergie croissante ("Aufbau").

Le remplissage se fait en complétant d'abord les niveaux d'énergie les plus profonds.

1.3. Règle de Hund

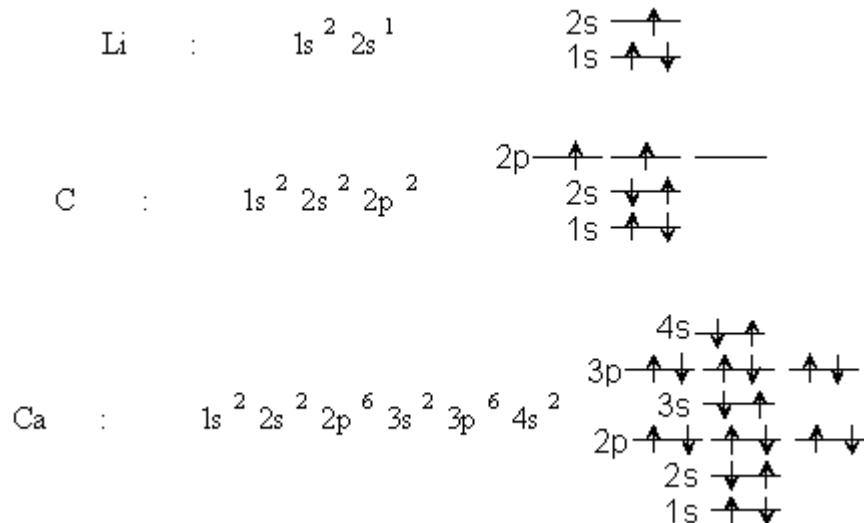
Dans l'état fondamental, lorsque plusieurs orbitales atomiques « dégénérées » (de même énergie) sont libres, les électrons se placent de façon à en occuper le plus grand nombre possible. Les électrons occupent ces orbitales dégénérées avec des spins identiques (ou parallèles) avant de se placer avec des spins contraires.

1.4. Règle de Klechkowski

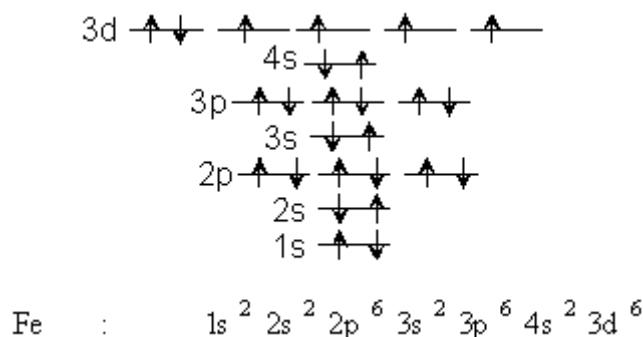
L'ordre d'énergie croissante des orbitales atomiques est régi par les règles suivantes : On classe les OA par $(n + \ell)$ croissant. Celles qui ont le même sont alors classés par n croissant.

2. Configuration électronique des atomes

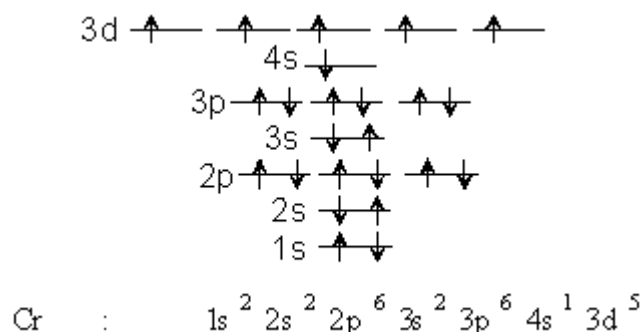
Appliquons les règles de remplissage précédentes à quelques exemples :



On s'aperçoit, lorsque le nombre d'électrons augmente, que les orbitales 3d ont une énergie supérieure à celle de l'orbitale 4s, qui va donc être occupée avant les OA 3d. De même la 5s sera occupée avant la 4d et la 6s avant la 4f précédant la 5d. Cependant l'évolution des niveaux 3d et 4s (ou 4d et 5s) n'est pas homogène. La différence d'énergie entre les deux s'amenuise au fur et à mesure que le niveau "d" se remplit, avec même une annulation de cette différence (ou une inversion) pour le niveau "d" à moitié rempli (ou totalement rempli).



mais pour le chrome :



De même pour le cuivre : Cu : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^1(3d)^{10}$

Le remplissage des orbitales "d" correspond aux séries des métaux de transition. Celui

N.B.: États spectroscopiques des atomes

Exemple : Quelle est la configuration la plus stable du fer ? $(3d)^6$

$\begin{cases} 2 \times \sum m + 1 = 2 \times 6 + 1 = 13 \\ 2 \times \sum s + 1 = 2 \times 0 + 1 = 1 \text{ (singulet)} \end{cases}$
 état 1^1

$$\begin{cases} 2 \times \sum m + 1 = 2 \times 5 + 1 = 11 \\ 2 \times \sum s + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3 \text{ (triplet)} \end{cases} \quad \text{état } ^3\text{H}$$

m
 2

1

0

-1

-2

$\begin{cases} 2 \times \sum m + 1 = 2 \times 2 + 1 = 5 \\ 2 \times \sum s + 1 = 2 \times 2 + 1 = 5 \text{ (quintuplet)} \end{cases}$
 état 5D

3. Périodicité des propriétés des éléments de la classification

Quelques propriétés sont étudiées dans les tableaux suivants :

H		
---	--	--

2,2	VOLUME ATOMIQUE (U.A.)																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
14	5											4		14		18	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
25	15											9		14		24	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
45	25	11	9	8	7	7	6	6	7	9	12	13		12		25	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
56	33	20	14	11	9	8	9	9	10	13	15	16		18		25	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
72	38	22	16	12	10	9	9	9	10	14	18	20		22			

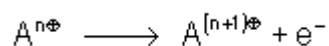
Le volume atomique et le rayon atomique, maximum pour les alcalins, minimum pour les éléments de transition (d'où leur masse volumique élevée)

Le rayon ionique, maximum pour les alcalins (faible solvatation en solution, faible énergie réticulaire dans les cristaux), faible pour les métaux de transitions (apparition de complexes très stables).

Li ⁺	Be ²⁺												C ⁴⁺
0,06	0,03												0,01
Na ⁺	Mg ²⁺											Al ³⁺	Si ⁴⁺
0,09	0,06											0,05	0,04
K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ³⁺	V ⁵⁺	Cr ⁶⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ga ³⁺	Ge ⁴⁺
0,13	0,10	0,08	0,07	0,06	0,05	0,08	0,06	0,07	0,07	0,10	0,07	0,06	0,05
Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Mo ⁶⁺		Ru ³⁺	Rh ²⁺	Pd ²⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	In ³⁺	Sn ⁴⁺
0,15	0,11	0,09	0,08	0,07	0,06		0,07	0,09	0,09	0,13	0,10	0,08	0,07
Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺			W ⁶⁺				Pt ²⁺	Au ⁺	Hg ²⁺	Tl ³⁺	Pb ⁴⁺
0,17	0,14	0,12			0,07				0,10	0,14	0,11	0,10	0,08

Les potentiels d'ionisation : ce sont les valeurs de l'énergie minimale qu'il est nécessaire de fournir à un atome pour lui arracher un électron. On aura ainsi les potentiels de première, deuxième, troisième, etc..., ionisation. On exprime ce potentiel en volts.

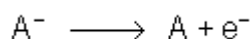
On trouve une valeur minimale de ce potentiel pour les alcalins, dont le degré d'oxydation +1 est très stable, et une valeur maximale pour les gaz rares, très difficiles à oxyder.

[illegible]

28																	19	21
40																	-	32
																	-	-

Potentils d'ionisations successifs (en électron-volts)

L'électroaffinité : C'est l'énergie mise en jeu pour retourner de l'ion négatif à l'atome \ neutre. C'est l'enthalpie libre de la réaction :



En général, cette enthalpie libre est négative, sauf pour les halogènes, pour lesquels X^- est plus stable que X.

L'échelle d'électronégativité essaye d'évaluer la capacité des éléments de gagner ou de perdre un ou plusieurs électrons. Quelle que soit l'échelle utilisée (Pauling, Mulliken, Allred-Rochow), on remarque qu'elle diminue de droite à gauche le long d'une ligne de la classification, et de haut en bas le long d'une colonne. (F : 4 ; Cs : 0,8).

H	Échelle d'Électronegativité selon Pauling																He
2,2																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1,0	1,6											2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0,9	1,3											1,6	1,9	2,2	2,6	3,1	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,8	1,0	1,4	1,5	1,6	1,7	1,5	1,8	1,9	1,9	2,0	1,7	1,8	2,0	2,2	2,5	2,9	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0,8	1,0	1,2	1,3	1,6	2,1	1,9	2,2	2,3	2,2	1,9	1,7	1,8	1,9	2,1	2,2	2,7	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	2,4	1,9	2,2	2,2	2,3	2,5	2,0	2,0	1,9	2,0	2,0	2,2	