



C12 – Atomes polyélectroniques



- Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoatomique à l'état fondamental.
- Associer position dans le tableau périodique et configuration électronique.
- Citer et justifier l'évolution de propriétés atomiques dans le tableau périodique.

Le système étudié dans ce chapitre reste monoatomique, mais comporte plusieurs électrons autour du noyau. La présence de plusieurs électrons augmente le nombre d'interactions à prendre en compte, ce qui empêche toute **résolution analytique** exacte de l'équation de Schrödinger. Seule une **résolution approchée** peut être envisagée, utilisant les résultats littéraires déjà obtenus pour les systèmes hydrogénoïdes.

	Hydrogénoïde	Polyélectronique ($N e^-$)
Interaction électron-noyau	1 seule	N
Interaction électron-électron	Aucune	C_N^2

1. Approximation orbitalaire

1.1. APPROCHE MATHÉMATIQUE

L'état quantique d'un atome polyélectronique est associé à une fonction d'onde globale ψ qui :

- Rend compte de l'état quantique des N électrons,
- Dépend des coordonnées des N électrons ($e_1, e_2, e_3, \dots, e_N$) (c'est donc une fonction à $3N$ variables !),
- Est solution de l'équation de Schrödinger $H(\Psi) = E \cdot \Psi$, où E représente l'énergie du système des N électrons.

Mais l'expression de ψ est inaccessible en raison de la complexité de l'équation de Schrödinger, induite par les termes de répulsion entre électrons.

Négliger ces termes de répulsion électron-électron permet de résoudre l'équation de Schrödinger puisqu'en les supprimant, on se ramène à l'étude de systèmes hydrogénoïdes, pour lesquels les fonctions d'onde sont connues.

Ceci est réalisé au moyen de l'**approximation orbitalaire** qui introduit des fonctions d'onde monoélectroniques, notées χ_i et appelées *orbitales atomiques OA*. La valeur de chaque OA ne dépend alors plus que de l'état d'un unique électron e_i de l'atome.

$$\Psi(e_1, e_2, \dots, e_N) = \chi_1(e_1) \cdot \chi_2(e_2) \dots \chi_N(e_N) = \prod_i \chi_i(e_i)$$

Fonction d'onde globale polyélectronique

Produit de fonctions d'onde monoélectroniques

Chacune des orbitales atomiques monoélectroniques χ_i est solution de l'équation de Schrödinger écrite pour un électron : $H(\chi_i) = E_i \cdot \chi_i$ où E_i représente cette fois l'énergie associée à un électron. L'énergie électronique totale est alors la somme des énergies de chacun des électrons.



Comment justifier l'utilisation d'un produit de fonctions d'onde monoélectroniques ?

1.2. APPROCHE PHYSIQUE

Négliger totalement les répulsions entre électrons est trop drastique et conduit à des prévisions trop écartées des résultats expérimentaux. De plus, une telle approximation reviendrait à considérer que les positions des électrons sont indépendantes les unes des autres.

Pour que la fonction d'onde conserve un sens physique, il est nécessaire d'introduire une grandeur qui prenne en compte les interactions entre électrons.



Charge effective Z_i^*

Représente la charge du noyau fictif auquel paraît soumis l'électron étudié e_i lorsque l'on moyenne et rassemble les effets d'attraction du noyau et de répulsion des autres électrons de l'atome.

La charge effective est obtenue en retranchant à la « charge » du noyau (en réalité, son numéro atomique), une grandeur nommée **constante d'écran** σ_i qui rend compte d'un effet des autres électrons sur l'électron étudié.

$$Z_i^* = Z - \sigma_i$$
$$Z_i^* = Z - \sum_j \sigma_{ij}$$

Où σ_{ij} représente l'effet d'écrantage électrostatique exercé par l'électron e_j sur l'électron e_i .

2. Orbitales atomiques dans les atomes polyélectroniques

2.1. ASPECT SPATIAL

Dans l'approximation orbitale, l'électron est traité comme s'il appartenait à un **système hydrogénoïde**. Il n'y est soumis qu'à l'action d'un noyau de charge effective Z_i^* .

Adaptation des fonctions d'onde

Les résultats obtenus pour les OA des hydrogénoïdes se transposent alors aux atomes polyélectroniques à condition de remplacer le numéro atomique Z par la « charge effective » Z_i^* dans les expressions des fonctions d'onde.



Conséquences sur les parties radiale et angulaire

Les parties radiales des OA sont désormais modulées par la charge effective : plus celle-ci est élevée, plus les OA sont contractées.

Les parties angulaires sont identiques à celles des systèmes hydrogénoïdes : les OA des atomes polyélectroniques ont les mêmes « formes » que celles de l'atome d'hydrogène.

2.2. ASPECT ENERGETIQUE

Levée de dégénérescence partielle

Les atomes polyélectroniques présentent une levée de dégénérescence partielle par rapport aux systèmes hydrogénoïdes. Les sous-couches (n, ℓ) d'une même couche (n) ont des énergies différentes, mais les OA (n, ℓ, m) d'une même sous-couche (n, ℓ) restent dégénérées.

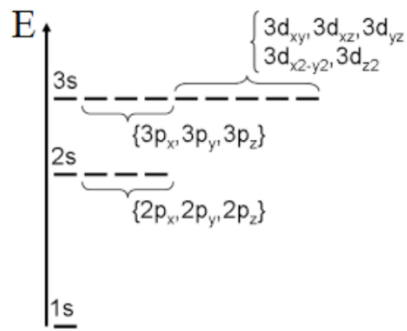
	Hydrogénoïde	Polyélectronique
Nombres quantiques dont dépend l'énergie d'un électron	n	n et ℓ

- Au sein d'une couche (n) , les sous-couches (n, ℓ) sont rangées par ordre croissant du nombre quantique secondaire ℓ :

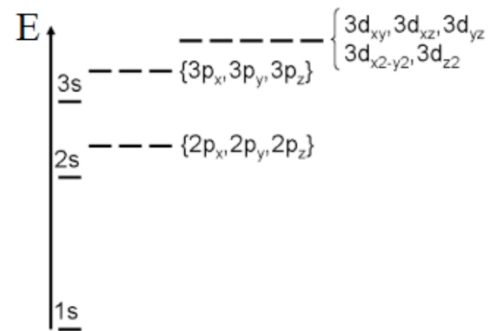
$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf} \quad (\text{couche } n)$$

- Au sein d'une famille de sous-couches (n, ℓ) , celles-ci sont rangées par ordre croissant du nombre quantique principal n :

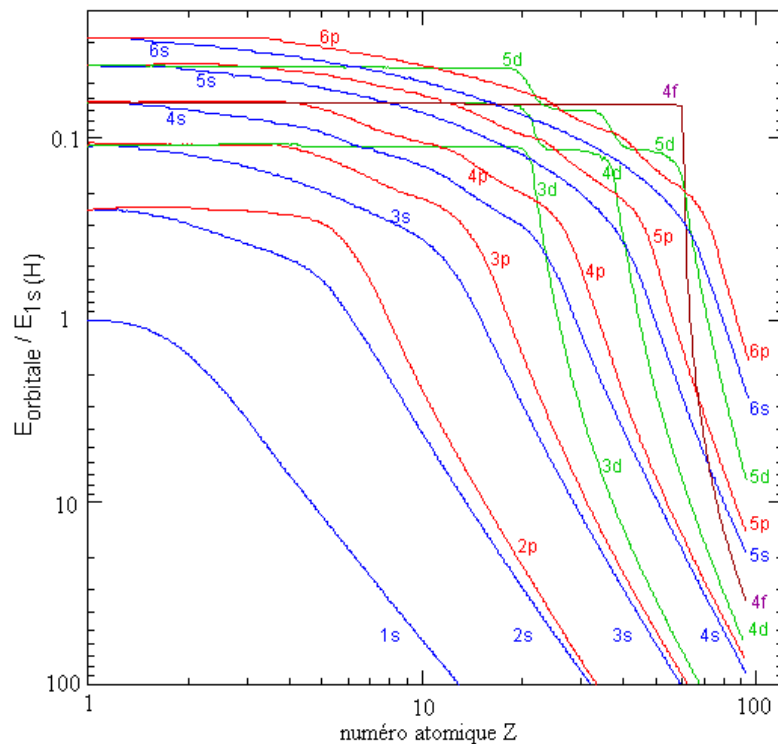
$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s} \quad (\text{exemple du type "s"})$$



Systèmes hydrogénoïdes



Atomes polyélectroniques



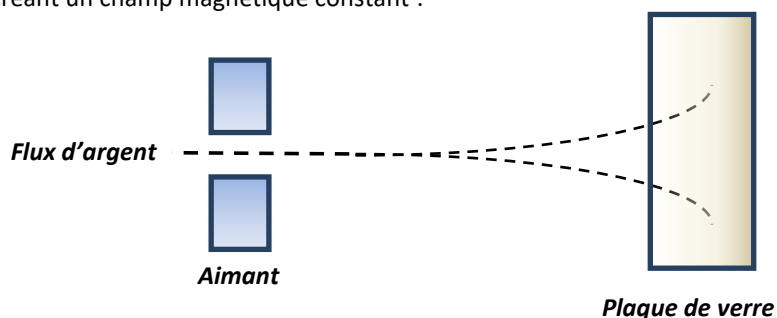
3. Configuration d'un atome à l'état fondamental

Établir la configuration électronique d'un élément consiste à décrire le mode d'occupation des couches, sous-couches et orbitales atomiques par les électrons de l'atome.

La configuration électronique à l'état fondamental est la configuration associée à l'énergie totale la plus faible. Son obtention répond aux règles de l'Aufbau (qui signifie « construction » en allemand) qui seront décrites dans cette sous-partie.

3.1. SPIN DE L'ÉLECTRON

Stern et Gerlach réalisent, en 1922, une expérience qui consiste à envoyer un flux d'atomes d'argent gazeux dans l'entrefer d'un aimant créant un champ magnétique constant :



Résultat

- En l'absence de champ magnétique, point d'impact unique.
- En présence du champ magnétique, deux points d'impact.

Interprétation

L'électron célibataire de l'argent dispose d'un moment magnétique ne pouvant prendre que 2 valeurs.

Conséquences

- Introduction d'un 4^{ème} nombre quantique m_s (**nombre quantique magnétique de spin**) pour décrire les électrons dans les édifices polyélectroniques.
- m_s ne peut prendre que deux valeurs: $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $m_s = -\frac{1}{2}$.
- La description d'un électron au sein d'un édifice polyatomique nécessite désormais un quadruplet de nombres quantiques : (n, ℓ, m_ℓ, m_s)

3.2. PRINCIPE D'EXCLUSION DE PAULI

Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent être décrits par le même quadruplet de nombres quantiques.

Conséquence

Dans la mesure où une orbitale atomique est déjà caractérisée par un triplet de nombres quantiques (n, ℓ, m) , deux électrons appartenant à une même OA diffèrent par la valeur prise par le nombre quantique magnétique de spin.

Comme le nombre quantique magnétique de spin ne peut prendre que deux valeurs, alors une OA ne peut donc pas accueillir plus de deux électrons.

Population maximale des différentes sous-couches

Type de sous-couche	s	p	d	f
Nombre d'OA de la sous-couche	1	3	5	7
Nombre maximum d'électrons	2	6	10	14

3.3. REGLE DE KLECHKOWSKI

La règle de Klechkowski est un moyen mnémotechnique permettant de retrouver l'ordre habituel de remplissage des sous-couches en vue d'établir la configuration électronique à l'état fondamental.

Règle de Klechkowski

Les sous-couches se remplissent par ordre croissant de la somme $(n + \ell)$. En cas d'égalité, c'est la sous-couche de nombre quantique n minimal qui accueille des électrons en premier.

Cette règle conduit au diagramme suivant :

7	7s	7p			
6	6s	6p	6d		
5	5s	5p	5d	5f	
4	4s	4p	4d	4f	
3	3s	3p	3d		
2	2s	2p			
1	1s				
n / ℓ	0	1	2	3	4

Une sous-couche n'est utilisée que lorsque la précédente a été totalement remplie.

Électrons de valence

On appelle électrons de valence les électrons peuplant les sous-couches de nombre quantique principal maximal, ainsi que les électrons appartenant aux sous-couches non entièrement remplies.

Les OA accueillant les électrons de valence sont appelées OA de valence.

Les autres électrons sont appelés électrons de cœur. Ils n'interviennent pas dans la réactivité chimique.



Déterminer les configurations électroniques à l'état fondamental des éléments suivants.
Identifier les électrons de valence.

$_{7}\text{N}$

$_{17}\text{Cl}$

$_{19}\text{K}$

$_{26}\text{Fe}$

$_{35}\text{Br}$

$_{80}\text{Hg}$

Conséquence sur l'organisation du tableau périodique

- Le tableau périodique est organisé en 4 blocs, chaque bloc correspondant à la sous-couche de valence en cours de remplissage.
- Deux éléments appartenant à une même famille chimique (même colonne) ont la même configuration électronique de valence (même nombre d'électrons de valence, répartis de façon similaire dans des sous-couches de valence).
- Toute période débute par le remplissage d'une sous-couche ns et se termine par celui d'une sous-couche np .
- Le nombre de colonnes d'un bloc correspond au nombre d'électrons que peut accueillir une sous-couche ($s \rightarrow 2$ électrons $\rightarrow 2$ colonnes ; $p \rightarrow 6$ électrons $\rightarrow 6$ colonnes ; etc...)
- L'organisation en blocs reprend l'ordre de remplissage des sous-couches tel que donné par la règle de Klechkowski, puisqu'en parcourant le tableau périodique, ligne après ligne, on obtient l'ordre :

$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow \text{etc...}$

Le bloc d ne débute qu'à la 4^{ème} période puisque la sous-couche $3d$ est utilisée une fois la sous-couche $4s$ remplie.

bloc s												bloc p						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
ns^1												$ns^2 np^6$						
1 H $1s^1$																	2 He $1s^2$	
ns^2		bloc d												$ns^2 np^1$				$ns^2 np^2$
3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$											5 B $2s^2 2p^1$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$	
11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$											13 Al $3s^2 3p^1$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$	
19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $4s^2 3d^1$	22 Ti $4s^2 3d^2$	23 V $4s^2 3d^3$	24 Cr $4s^1 3d^5$	25 Mn $4s^2 3d^5$	26 Fe $4s^2 3d^6$	27 Co $4s^2 3d^7$	28 Ni $4s^2 3d^8$	29 Cu $4s^1 3d^{10}$	30 Zn $4s^2 3d^{10}$	31 Ga $4s^2 4p^1$	32 Ge $4s^2 4p^2$	33 As $4s^2 4p^3$	34 Se $4s^2 4p^4$	35 Br $4s^2 4p^5$	36 Kr $4s^2 4p^6$	
37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $5s^2 4d^1$	40 Zr $5s^2 4d^2$	41 Nb $5s^1 4d^4$	42 Mo $5s^1 4d^5$	43 Tc $5s^2 4d^5$	44 Ru $5s^1 4d^7$	45 Rh $5s^1 4d^8$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $5s^1 4d^{10}$	48 Cd $5s^2 4d^{10}$	49 In $5s^2 5p^1$	50 Sn $5s^2 5p^2$	51 Sb $5s^2 5p^3$	52 Te $5s^2 5p^4$	53 I $5s^2 5p^5$	54 Xe $5s^2 5p^6$	
55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57-71 Série des lanthanides	72 Hf $6s^2 5d^2$	73 Ta $6s^2 5d^3$	74 W $6s^2 5d^4$	75 Re $6s^2 5d^5$	76 Os $6s^2 5d^6$	77 Ir $6s^2 5d^7$	78 Pt $6s^1 5d^9$	79 Au $6s^1 5d^{10}$	80 Hg $6s^2 5d^{10}$	81 Tl $6s^2 6p^1$	82 Pb $6s^2 6p^2$	83 Bi $6s^2 6p^3$	84 Po $6s^2 6p^4$	85 At $6s^2 6p^5$	86 Rn $6s^2 6p^6$	
87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89-103 Série des actinides	104 Rf $7s^2 6d^2$	105 Db $7s^2 6d^3$	106 Sg $7s^2 6d^4$	107 Bh $7s^2 6d^5$	108 Hs $7s^2 6d^6$	109 Mt $7s^2 6d^7$	110 Ds $7s^1 6d^9$	111 Rg $7s^1 6d^{10}$	112 Cn $7s^2 6d^{10}$	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo	

Série des lanthanides

57 La $6s^2 5d^1$	58 Ce $6s^2 5d^1 4f^1$	59 Pr $6s^2 4f^3$	60 Nd $6s^2 4f^4$	61 Pm $6s^2 4f^5$	62 Sm $6s^2 4f^6$	63 Eu $6s^2 4f^7$	64 Gd $6s^2 5d^1 4f^7$	65 Tb $6s^2 4f^9$	66 Dy $6s^2 4f^{10}$	67 Ho $6s^2 4f^{11}$	68 Er $6s^2 4f^{12}$	69 Tm $6s^2 4f^{13}$	70 Yb $6s^2 4f^{14}$	71 Lu $6s^2 5d^1 4f^{14}$
--------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	--

bloc f

Série des actinides

89 Ac $7s^2 6d^1$	90 Th $7s^2 6d^2$	91 Pa $7s^2 6d^1 5f^2$	92 U $7s^2 6d^1 5f^3$	93 Np $7s^2 6d^1 5f^4$	94 Pu $7s^2 5f^6$	95 Am $7s^2 5f^7$	96 Cm $7s^2 6d^1 5f^7$	97 Bk $7s^2 5f^9$	98 Cf $7s^2 5f^{10}$	99 Es $7s^2 5f^{11}$	100 Fm $7s^2 5f^{12}$	101 Md $7s^2 5f^{13}$	102 No $7s^2 5f^{14}$	103 Lr $7s^2 6d^1 5f^{14}$
--------------------------------	--------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---



Déterminer la position de l'élément de configuration de valence $6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

Déterminer la configuration de l'élément appartenant à la 5^{ème} période et à la 14^{ème} colonne.

3.4. CONFIGURATION ELECTRONIQUE D'UN ION MONOATOMIQUE

Configuration électronique d'un ion monoatomique

La configuration électronique d'un ion à l'état fondamental s'obtient à partir de celle de l'atome.

- **Pour un anion** : en poursuivant l'ajout d'électrons en respectant la règle de Klechkowski,
- **Pour un cation** : en retirant un ou des électrons de valence, en commençant par les électrons peuplant les **OA de nombre quantique principal plus élevé**, car, en raison de leur caractère plus diffus, les électrons qu'elles contiennent sont moins soumis au champ attracteur du noyau.



Déterminer les configurations électroniques à l'état fondamental des ions suivants :

F	[He] $2s^2 2p^5$		F⁻	[He]
Na	[Ne] $3s^1$		Na⁺	[Ne]
Ni	[Ar] $4s^2 3d^8$	→	Ni²⁺	[Ar]
Ni	[Ar] $4s^2 3d^8$	→	Ni³⁺	[Ar]
Hg	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10}$		Hg²⁺	[Xe]

3.5. REGLE DE HUND

Cette règle permet de déterminer le mode d'occupation d'une sous-couche non saturée présentant des OA dégénérées.

Règle de Hund

À l'état fondamental, les électrons appartenant à une **sous-couche non saturée** d'OA dégénérées se répartissent de manière à rendre le spin total maximal, le spin total correspondant à la valeur absolue de la somme des moments magnétiques de spin m_s des électrons.

La répartition des électrons au sein de la sous-couche peut être représentée en utilisant des flèches \uparrow (*up*) et \downarrow (*down*) pour distinguer les spins des électrons ($m_s = \pm \frac{1}{2}$).



Représenter la répartition des électrons au sein des sous-couches 2s et 2p des éléments chimiques suivants.

	2s	2p
B	<input type="text"/>	<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
C	<input type="text"/>	<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
N	<input type="text"/>	<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
O	<input type="text"/>	<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
Ne	<input type="text"/>	<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>

Exceptions à la règle de Klechkowski

Si elle constitue un moyen mnémotechnique pratique, la règle de Klechkowski souffre d'un grand nombre d'exceptions, d'autant plus fréquentes que le numéro atomique augmente. En effet, plus le nombre quantique principal est élevé, plus les niveaux d'énergie accessibles sont proches ce qui peut conduire à des répartitions alternatives plus basses en énergie.

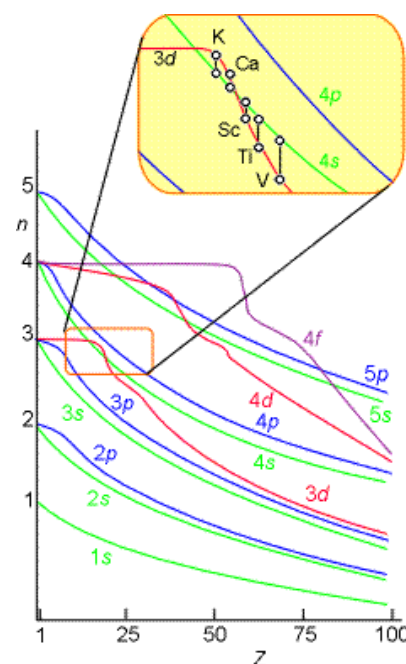
Ces exceptions peuvent notamment présenter une dernière sous-couche à demi-remplie ou totalement remplie. La mécanique quantique justifie la prévalence de ces configurations par un terme stabilisant d'échange qui l'emporte sur les répulsions induites par l'occupation simultanée d'une OA par deux électrons.

Il n'est pas question ici de chercher à prévoir les exceptions à la règle de Klechkowski. On se souviendra simplement du rôle principalement mnémotechnique de cette règle.

Expl.: chrome ($Z = 24$) :

	Configuration expérimentales	Configuration prévue																								
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$																								
Occupation des sous-couches	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td>\uparrow</td></tr> <tr><td>4s</td></tr> </table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td>\uparrow</td><td>\uparrow</td><td>\uparrow</td><td>\uparrow</td><td>\uparrow</td></tr> <tr><td colspan="5">3d</td></tr> </table>	\uparrow	4s	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	3d					<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td>$\uparrow\downarrow$</td></tr> <tr><td>4s</td></tr> </table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td>\uparrow</td><td>\uparrow</td><td>\uparrow</td><td>\uparrow</td><td></td></tr> <tr><td colspan="5">3d</td></tr> </table>	$\uparrow\downarrow$	4s	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow		3d				
\uparrow																										
4s																										
\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow																						
3d																										
$\uparrow\downarrow$																										
4s																										
\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow																							
3d																										

La configuration expérimentale présente une stabilisation particulière due à l'énergie d'échange mise en jeu dans la configuration de spin maximal. La différence entre les deux configurations vient de la promotion d'un électron de la sous-couche 4s vers la sous-couche 3d, qui est rendue possible par le très faible écart d'énergie entre ces deux niveaux.



Complément : Paramagnétisme/Diamagnétisme

Le moment magnétique de l'atome a deux composantes :

- le moment magnétique orbital (induit par le déplacement des électrons autour du noyau),
- et le moment magnétique de spin (intrinsèque).

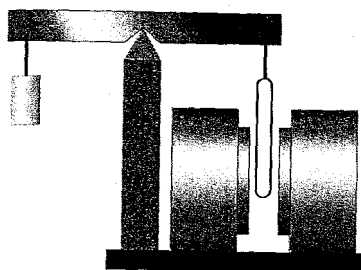
Les matériaux dia et paramagnétiques ne possèdent pas d'aimantation permanente en absence de champ magnétique extérieur. En effet, dans ces conditions, le moment magnétique de chaque atome est orienté au hasard et la somme de ces moments magnétiques (micro-aimants) est nulle à l'échelle macroscopique : la substance n'est pas aimantée.

Lorsqu'on introduit de la matière diamagnétique dans un lieu où règne un champ magnétique élevé, ce dernier influence les mouvements électroniques par un phénomène classique d'induction. Ces mouvements créent un champ magnétique induit, proportionnel au champ magnétique appliqué, qui s'oppose à ce dernier. Le champ résultant est d'intensité inférieure au champ appliqué. **Les matériaux diamagnétiques sont repoussés par les champs forts.**

Lorsqu'on introduit de la matière paramagnétique dans un lieu où règne un champ magnétique élevé, elle acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que le champ d'excitation. Dans les matériaux paramagnétiques, les moments magnétiques de spin dominant sur les moments magnétiques orbitaux. **Les matériaux paramagnétiques sont attirés par les champs forts.**

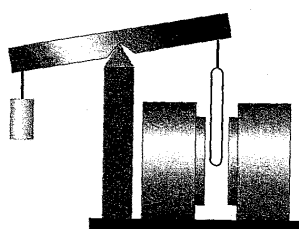
Cette aimantation disparaît lorsque le champ d'excitation est coupé.

Expérimentalement, on peut déterminer si un matériau est dia ou paramagnétique à l'aide d'une balance de Gouy (méthode ancienne) : on suspend un échantillon long et mince au plateau d'une balance et on le place entre les pôles d'un électro-aimant. Lorsque l'électro-aimant est mis en route, un échantillon diamagnétique a tendance à se déplacer vers le haut en sortant du champ, et il semble alors moins « lourd » qu'en absence de champ, alors qu'un échantillon paramagnétique a tendance à se déplacer vers le bas, il semble alors plus « lourd » qu'en absence de champ.

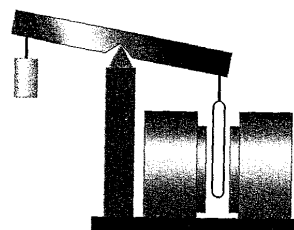


En absence de champ magnétique, on équilibre la balance.

En présence du champ magnétique :



substance diamagnétique



substance paramagnétique

Complément : Modèle de Slater

Slater propose, en 1930, un modèle permettant d'évaluer la constante d'écran pour un électron de la structure.

Ce modèle, plutôt simpliste, permet d'obtenir une première estimation des énergies des OA. Il fournit des tendances conformes aux observations.

En proposant une méthode pour calculer la constante d'écran « subie » générée par les électrons de la structure sur l'électron étudié, ce modèle permet d'accéder à des ordres de grandeur assez corrects du rayon d'une orbitale atomique et de l'énergie d'un électron la peuplant.

Les relations établies pour les systèmes hydrogénoïdes s'appliquent avec les valeurs calculées de la charge effective :

$$r_i = a_0 \cdot \frac{n_i^{*2}}{Z_i^*} \qquad E(eV) = -13,6 \cdot \left(\frac{Z_i^*}{n_i^*}\right)^2$$

avec : a_0 : rayon de Bohr (52,9 pm)

n_i^* : nombre quantique principal éventuellement corrigé pour mieux rendre compte des résultats expérimentaux (1→1 ; 2→2 ; 3→3 ; 4→3,7...)

Z_i^* : charge effective du noyau pour l'électron considéré.

Les contributions à la constante d'écran proposées par Slater sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Électron étudié	Contributions des autres électrons					
	Couches $n - 2, n - 3, \dots$	Couche $n - 1$	Couche n			Couches supérieures
			ns et np	nd	nf	
1s	–	–	0,30	–	–	0
ns et np	1,0	0,85	0,35	0	0	0
nd	1,0	1,0	1,0	0,35	0	0
nf	1,0	1,0	1,0	1,0	0,35	0

Le modèle de Slater conduit aux valeurs suivantes des charges effectives Z^* pour les électrons de valence des premiers éléments du tableau périodique :

H 1,00							He 1,70
Li 1,30	Be 1,95	B 2,60	C 3,25	N 3,90	O 4,55	F 5,20	Ne 5,85
Na 2,20	Mg 2,85	Al 3,50	Si 4,15	P 4,80	S 5,45	Cl 6,10	Ar 6,75
K 2,20	Ca 2,85	Ga 5,00	Ge 5,65	As 6,30	Se 6,95	Br 7,60	Kr 8,25

Le modèle pratique mais exagérément simplificateur reste critiquable, notamment parce qu'il ne permet pas de distinguer l'état des électrons appartenant aux sous-couches s et p d'un même couche.



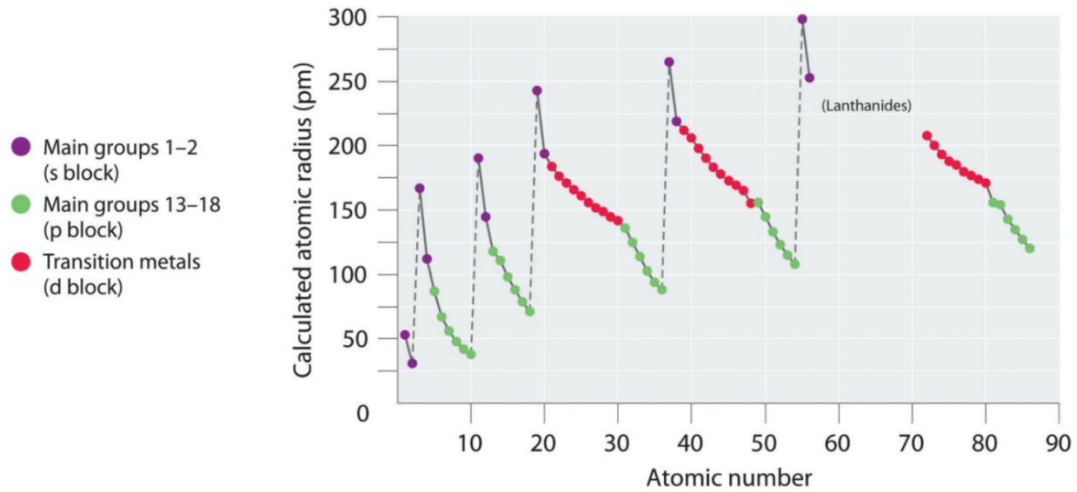
Évaluer la charge effective à laquelle est soumise un électron de valence du chlore : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.
En déduire les valeurs prévues par le modèle de Slater de l'énergie d'un électron de valence et le rayon des OA de valence du chlore.

Décrire et analyser l'évolution de la charge effective au sein d'une période et au sein d'une colonne.

4. Evolution du rayon atomique dans la classification périodique

Rayon atomique

Le rayon atomique est défini comme le rayon de l'orbitale atomique la plus externe.



Décrire et justifier au moyen de la notion de charge effective, l'évolution du rayon atomique au sein d'une période et au sein d'une colonne.

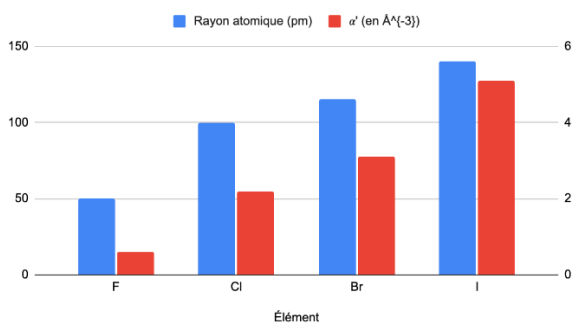
Polarisabilité et rayon atomique

La polarisabilité d'un élément caractérise la capacité de son cortège électronique à être déformé sous l'action d'un champ électrique extérieur. Elle s'exprime en $\text{J}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-2}$ dans le système international mais il est plus pratique d'utiliser la polarisabilité réduite ou volume de polarisabilité α' , qui s'exprime en m^3 , définie par :

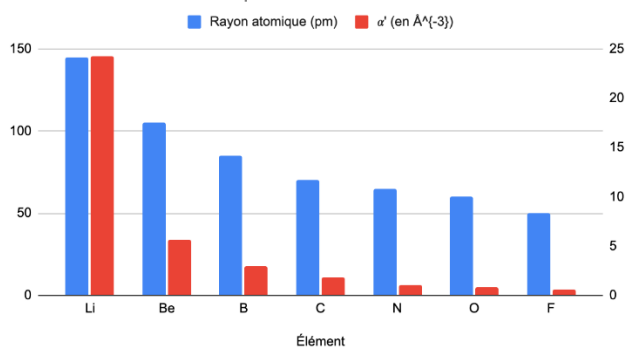
$$\alpha = 4\pi\epsilon_0\alpha'$$

En première approximation, la polarisabilité varie comme le rayon de l'atome.

Evolution au sein d'une colonne



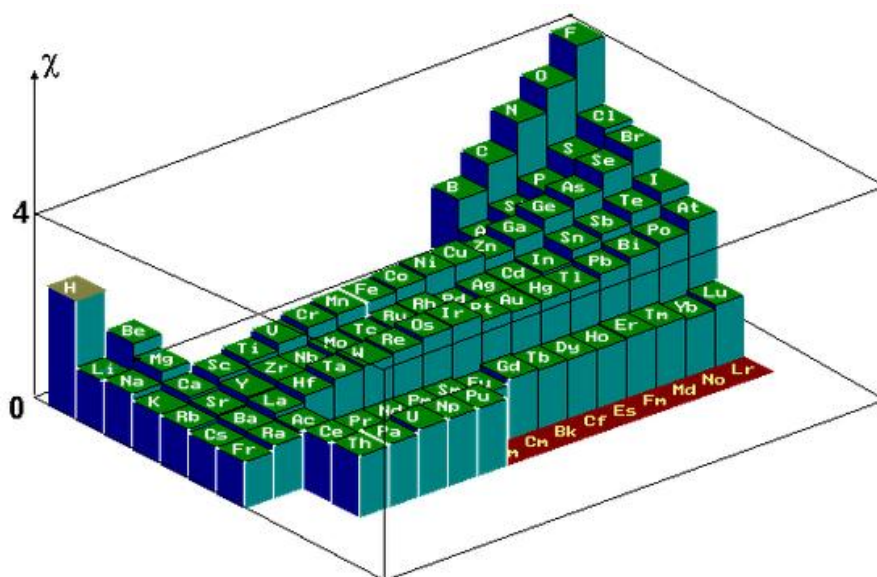
Evolution au sein d'une période



5. Energie associée à une orbitale atomique et électronégativité

Électronégativité

L'électronégativité caractérise la capacité d'un atome d'un élément chimique à attirer vers lui le doublet liant établi avec l'atome d'un autre élément.



B	2,0	→	Électronégativité (échelle de Pauling)
	-14,7	→	Énergie du niveau <i>ns</i> (eV)
	-5,7	→	Énergie du niveau <i>np</i> (eV)

H	2,2							He						
	-13,6							-24,6						
Li	1,0	Be	1,6	B	2,0	C	2,6	N	3,0	O	3,4	F	4,0	Ne
	-5,4		-9,4		-14,7		-19,4		-25,6		-32,4		-40,1	
	-		-		-5,7		-10,7		-12,9		-15,9		-18,6	
Na	0,9	Mg	1,3	Al	1,6	Si	1,9	P	2,2	S	2,6	Cl	3,2	Ar
	-5,2		-7,6		-11,3		-15,0		-18,4		-20,9		-25,3	
	-		-		-6,0		-7,8		-9,8		-11,7		-13,7	



L'évolution de l'électronégativité et des énergies de OA de valence sont-elles corrélées ?