

Problème III-1 : La classification périodique.

I- Structure de la classification périodique.

- 1- Rappeler la règle de Klechkowsky.
- 2- Pourquoi les 4 premières lignes de la classification périodique sont-elles constituées de 2 colonnes puis de 10 colonnes (pas nécessairement occupées) et enfin de 6 colonnes.
- 3- Quelle est la particularité chimique des éléments de la dernière colonne ? Comment la justifie-t-on ?
- 4- Quelle est la particularité des éléments dont les numéros atomiques sont compris entre 58 et 71 ? Comment les appelle-t-on ?

II- Evolution des propriétés au cours de la période.

Une période est constituée des éléments d'une ligne de la classification périodique. Nous allons nous intéresser à la seconde période comprenant les éléments suivants : Li, Be, B, C, N, O, F, Ne. Toutes les questions qui suivent ne concernent que ces éléments.

- 1- Justifier le terme de période.
- 2- Evolution de l'énergie des orbitales dans une période.
 - 2a- Exprimer la charge effective Z^* "ressentie" par un électron 1s en fonction de Z . Comment évolue-t-elle au cours de la période ?
 - 2b- Exprimer la charge effective Z^* "ressentie" par un électron (2s ou 2p) en fonction de Z . Comment évolue-t-elle au cours de la période ?
 - 2c- En déduire l'énergie d'un électron 1s et celle d'un électron (2s ou 2p). Comment évoluent-elles ?
 - 2d- Exprimer en fonction de Z l'énergie totale de ces éléments.
- 3- Evolution des potentiels d'ionisation (P.I.) des éléments d'une période.
 - 3a- Rappeler la définition d'un potentiel d'ionisation ? Quel est son signe ? Son unité ?
 - 3b- En suivant la même démarche qu'au 2), calculer l'énergie, en fonction de Z , d'un cation A^+ des éléments de la 2nde période.
 - 3c- En déduire l'expression du P.I.
 - 3d- Représenter sur une même courbe d'énergie des éléments A , de leur cation A^+ et du P.I. en fonction de Z . L'évolution ainsi obtenue est-elle en accord avec les résultats expérimentaux donnés en cours ?

3e- En réalité une anomalie se produit au niveau de l'azote et de l'oxygène, anomalie ne pouvant être expliquée par le modèle simple de Slater. Pour en rendre compte, on admettra qu'une couche 1s, 2s ou 2p à moitié remplie confère à l'élément une stabilité supplémentaire. Pouvez-vous expliquer l'anomalie ?

3f- Comment expliquez-vous l'anomalie au niveau du Be ?

4- Evolutions des affinités électroniques (A.E.) des éléments d'une période.

4a- Rappeler la définition de l'A.E. Quel est son signe en général ?

4b- On constate que l'A.E. augmente lorsque l'on parcourt de gauche à droite une période. Une telle évolution est-elle physiquement prévisible ?

4c- En réalité, les résultats précis de l'A.E. présentent une anomalie au niveau du carbone et de l'azote. Pouvez-vous l'expliquer simplement ?

Remarque : On ne vous demande dans cette question aucun nouveau calcul mais un raisonnement physique fondé sur la définition de l'A.E. et des calculs déjà effectués.

5- Evolution des électronégativités (E.N.) des éléments d'une période.

5a- A quelle situation physique correspond un fort P.I. ? Est-il normal qu'un élément ayant un fort P.I. ait une forte E.N. ?

5b- A quelle situation physique correspond une forte affinité électronique ? Est-il normal qu'un élément ayant une forte A.E. ait une forte E.N. ?

5c- Mulliken proposa de définir E.N. par la formule suivante :

$$E.N.(A) = k[P.I.(A) + A.E.(A) + cste]$$

où k est une constante homogène à l'inverse d'une énergie.

Une telle définition est-elle, eu égard aux questions 5a et 5b justifiable ?

5d- Connaissant l'évolution des P.I. et A.E. au cours d'une période, comment évolue l'E.N. ?

6- Evolution de la taille des orbitales.

6a- Représenter sur un même graphe, la dépendance radiale des orbitales 1s et 2s de l'atome de fluor sachant que :

$$1s = [Z_1^3 / (\pi a_0^3)]^{1/2} \exp(-Z_1^* r / a_0)$$

$$2s = [Z_2^3 / (32\pi a_0^3)]^{1/2} [2 - (Z_2^* r) / a_0] \exp(-Z_2^* r / 2a_0)$$

6b- Pour quelles raisons une orbitale 2s est-elle beaucoup plus diffuse qu'une orbitale 1s ?

- 6c-** Sachant qu'une liaison chimique correspond au "partage" de 2 électrons par 2 atomes et que la distance séparant 2 atomes de fluor dans la molécule vaut environ $2a_0$, quel type d'électrons (1s ou 2s) peut participer à cette liaison ?
- 6d-** On peut estimer le caractère plus ou moins diffus d'une orbitale en définissant le rayon d'une orbitale comme la ρ pour laquelle la densité de probabilité radiale associée à un électron le plus externe possible est maximale.
Comment évolue ρ pour l'orbitale 2s lorsqu'on parcourt le 2nde période ?
- 6e-** Les tendances générales devraient-elles être modifiées si l'on s'intéressait à la 3^{ième} période de la classification périodique ?

Données : Constantes de Slater :

groupe de l'électron étudié	Contribution des autres électrons						
	couches n-2, n-3	couche n-1	autres électrons de niveau n				couches supérieures
			1s	s et p	d	f	
1s	-	-	0,30				0
s et p	1,00	0,85		0,35	0	0	0
d	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
f	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0