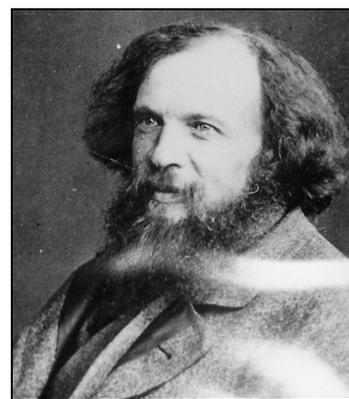


Chapitre 1

Structure électronique et classification périodique

Qui aurait pu penser que Dmitri **Mendeleïev**, dernier né d'une famille d'une quinzaine d'enfants, élevé au fin fond de la Sibérie, serait d'un apport fondamental à la science ? Seuls l'ont permis son génie et l'opiniâtreté de sa mère qui a tout fait pour que son fils poursuive des études. Elle en est morte d'épuisement avant qu'il ne les achève. La classification périodique des éléments était déjà dans l'air lorsqu'en 1869, puis en 1871 de façon plus complète, Dmitri Mendeleïev proposa le tableau que nous connaissons. Il y laissa des cases vides, parfaitement conscient que devaient exister des éléments non encore découverts mais dont on pouvait prévoir certaines propriétés physiques et chimiques. Par la suite, il se détourna de la recherche scientifique pure pour se consacrer au développement de l'industrie chimique de son pays.



Dmitri Mendeleïev
1834-1907

■■ Objectifs

■ Ce qu'il faut connaître

- ▷ La structure de la classification périodique
- ▷ L'évolution des propriétés chimiques dans la classification
- ▷ Les principales familles d'éléments (alcalins, alcalino-terreux, halogènes, gaz nobles) et quelques-unes de leurs propriétés
- ▷ La notion de niveaux d'énergie, et ceux de l'hydrogène
- ▷ Les quatre nombres quantiques décrivant l'état d'un électron dans un atome
- ▷ Le principe de Pauli, les règles de Hund et de Klechkowski

■ Ce qu'il faut savoir faire

- ▷ Interpréter les spectres d'émission et d'absorption des hydrogénoïdes
- ▷ Écrire la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental
- ▷ Justifier l'évolution de certaines propriétés atomiques à partir de la structure électronique

■ ■ Résumé de cours

■ Quantification de l'énergie de l'atome d'hydrogène

□ Description quantique

Le modèle de l'atome d'hydrogène proposé par Niels Bohr en 1913, pour tenter d'interpréter les spectres d'émission observés, n'était pas entièrement satisfaisant et n'a pas pu être généralisé aux atomes polyélectroniques, montrant ainsi les insuffisances de la physique classique.

Aux notions de trajectoire et de position d'une particule, la physique quantique substitue une description non déterministe : seule la **probabilité de présence** d'un électron dans une région de l'espace peut être calculée, et elle est liée à la notion de niveau d'énergie.

□ Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

L'énergie de l'atome d'hydrogène est quantifiée, et dépend d'un **nombre quantique** n , entier strictement positif ($n = 1, 2, 3, \dots, +\infty$) :

$$E_n = -\frac{E_{1,H}}{n^2} \text{ avec } E_{1,H} = 13,6 \text{ eV (1 eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J)}.$$

L'état de plus basse énergie, associé à la valeur $n=1$, est l'**état fondamental** de l'atome d'hydrogène. Les états d'énergie supérieure, tels que $n > 1$, sont des **états excités**.

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

Quand l'électron de l'atome d'hydrogène est placé dans un état excité, le retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un rayonnement. L'analyse de ce rayonnement constitue le **spectre d'émission** de l'atome d'hydrogène. Il est composé de **séries de raies**.

Une **transition** d'un niveau d'énergie E_p vers un niveau d'énergie E_n (avec $p > n$)

s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_p - E_n$

avec h la constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

c la célérité de la lumière dans le vide ($c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

λ la longueur d'onde du rayonnement émis (en mètres) et ν sa fréquence (en hertz)

E_p et E_n les valeurs des énergies (en joules).

On mesure donc $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$ avec $R_H = \frac{E_{1,H}}{hc} = 1,0957 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ (constante de Rydberg).

□ Niveaux d'énergie des ions hydrogénéoïdes

Un ion hydrogénéoïde est un ion ne possédant qu'un seul électron. L'énergie de l'électron d'un ion hydrogénéoïde, possédant un noyau de charge Ze (où Z est le numéro atomique de l'élément),

ne dépend que du nombre quantique n et vaut : $E_n = -\frac{E_{1,H} \cdot Z^2}{n^2}$.

■ Niveaux d'énergie d'un atome polyélectronique

□ Nombres quantiques

L'état quantique d'un électron d'un atome polyélectronique est décrit par la donnée de quatre nombres quantiques.

- **Nombre quantique principal** n (entier $n = 1, 2, 3, \dots, +\infty$)

La valeur de n caractérise une **couche électronique**.

- **Nombre quantique secondaire** l (entier $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$)

À chaque valeur de l est associée une lettre : s pour $l = 0$, p pour $l = 1$, d pour $l = 2$, f pour $l = 3$. Un couple (n, l) caractérise une **sous-couche électronique**.

- **Nombre quantique magnétique** (orbital) m_l (entier relatif tel que $-l \leq m_l \leq +l$)

Un triplet (n, l, m_l) caractérise une **orbitale atomique**.

- **Nombre quantique magnétique de spin** m_s (deux valeurs accessibles $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$)

Un quadruplet (n, l, m_l, m_s) caractérise l'**état quantique** d'un électron.

Remarque

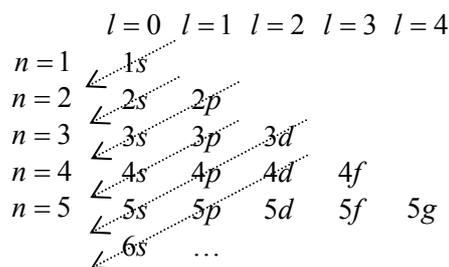
Le nombre quantique magnétique total de spin d'un atome M_s est égal à la somme des nombres quantiques magnétiques de spin de tous les électrons de l'atome, soit $M_s = \sum_{i, \text{électrons}} m_{s,i}$.

□ Niveaux d'énergie

L'énergie d'un atome polyélectronique est quantifiée : l'énergie d'un niveau électronique dépend des deux nombres quantiques n et l .

L'énergie des niveaux électroniques croît avec la somme $(n+l)$. Pour deux valeurs égales de $(n+l)$, l'énergie croît avec n .

L'ordre des niveaux d'énergie peut être retrouvé avec la représentation schématique ci-dessous :



Pour une valeur de l donnée, m_l peut prendre $(2l+1)$ valeurs. Une sous-couche est donc associée à $(2l+1)$ orbitales atomiques de même énergie : ces orbitales atomiques sont dites **dégénérées**.

■ Configuration électronique fondamentale d'un atome ou ion

□ Principe de Pauli

Dans un atome ou un ion, deux électrons ne peuvent posséder simultanément les mêmes nombres quantiques (n, l, m_l, m_s) .

Conséquence

Une orbitale atomique contient au maximum deux électrons, de nombres quantiques de spin opposés. Deux électrons occupant une même orbitale atomique sont dits appariés.

□ Règles de remplissage

Règle de Klechkowski

La configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental est obtenue en remplissant les niveaux d'énergie par ordre croissant d'énergie, donc selon les valeurs croissantes de $(n + l)$ et, en cas d'égalité, selon les valeurs croissantes de n .

Règle de Hund

Lorsque des électrons sont dans des orbitales atomiques dégénérées appartenant à une même sous-couche, la configuration la plus stable est celle qui correspond au nombre quantique magnétique total de spin maximal.

La valeur maximale de M_s est obtenue en plaçant dans la sous-couche le maximum d'électrons de même nombre quantique magnétique de spin $m_s = +\frac{1}{2}$.

□ Conséquences sur les propriétés des atomes

Propriétés chimiques (électrons de valence et électrons de cœur)

Les électrons de valence sont les électrons de la couche de nombre quantique principal n le plus élevé et les électrons situés dans des sous-couches en cours de remplissage. Ce sont les électrons les plus faiblement liés au noyau : ce sont donc eux qui sont arrachés lors de l'ionisation de l'atome, et ce sont eux qui participent à l'établissement de liaisons chimiques et aux réactions chimiques d'un atome.

Les autres électrons constituent les électrons de cœur ; ils sont fortement liés au noyau.

Propriétés magnétiques

Un atome ou un ion est diamagnétique ($M_s = 0$) si tous ses électrons sont appariés.

Il est paramagnétique ($M_s \neq 0$) s'il possède au moins un électron non apparié.

■ Structure de la classification périodique

Les éléments sont classés dans l'ordre croissant de leur numéro atomique Z dans la classification périodique.

La structure de la classification périodique traduit le remplissage progressif des sous-couches électroniques d'un atome : chaque nouvelle période (ligne) correspond au remplissage d'une nouvelle couche électronique (caractérisée par la valeur de n).

La classification périodique présente une structure en **blocs** : le bloc s (colonnes 1 et 2, correspondant au remplissage des sous-couches s), le bloc d (colonnes 3 à 12, correspondant au remplissage des sous-couches d) et le bloc p (colonnes 13 à 18, correspondant au remplissage des sous-couches p).

Les éléments d'une même colonne possèdent une même structure électronique de valence, et constituent une **famille** (ou un **groupe**) d'éléments. Ils ont des propriétés chimiques voisines.

- Les éléments de la première colonne (excepté H) constituent la famille des alcalins.
- Les éléments de la deuxième colonne constituent la famille des alcalino-terreux.
- Les éléments de la dix-septième colonne constituent la famille des halogènes.
- Les éléments de la dix-huitième colonne constituent la famille des gaz nobles.

Les **éléments de transition** sont les éléments pour lesquels un atome ou un ion possède une sous-couche d en cours de remplissage.

■ Évolution de quelques propriétés atomiques

□ Énergie d'ionisation

C'est l'énergie E_i mise en jeu pour arracher un électron à l'atome en phase gazeuse, selon le processus d'équation : $X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$

L'énergie d'ionisation (également appelée de première ionisation) est une grandeur positive : il faut fournir de l'énergie pour arracher un électron à l'atome. Elle s'exprime généralement en eV (pour un atome), ou en $J \cdot mol^{-1}$ (pour une mole d'atomes).

L'électron arraché lors de l'ionisation d'un atome est l'électron le plus externe de l'atome.

Dans une période, l'énergie d'ionisation augmente lorsque le numéro atomique augmente.

Dans une colonne, l'énergie d'ionisation diminue lorsque le numéro atomique augmente.

On définit de façon analogue les énergies d'ionisation successives d'un atome.

□ Énergie d'attachement électronique et affinité électronique

L'énergie d'attachement électronique E_{att} est l'énergie mise en jeu lors de la fixation d'un électron à l'atome en phase gazeuse, selon le processus d'équation : $X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$

Elle est positive s'il faut fournir de l'énergie pour fixer un électron à l'atome.

Elle est négative si la fixation d'un électron à l'atome libère de l'énergie.

L'affinité électronique A_e est l'opposé de l'énergie d'attachement électronique : $A_e = -E_{\text{att}}$.

Un atome susceptible de conduire à un ion X^- stable possède une affinité électronique positive et élevée. C'est le cas des halogènes.

□ Électronégativité

L'électronégativité traduit l'aptitude d'un atome à attirer vers lui les électrons d'une liaison covalente. C'est une grandeur sans dimension, notée χ .

– Dans l'échelle de **Mulliken**, l'électronégativité est proportionnelle à la moyenne des grandeurs atomiques E_i et A_e :

$$\chi = k \frac{E_i + A_e}{2}$$

– Dans l'échelle de Pauling, l'électronégativité est liée à des grandeurs thermodynamiques : les énergies de liaison.

L'énergie de la liaison A–B est l'énergie nécessaire pour dissocier la molécule A–B en ses atomes constitutifs en phase gazeuse (à 0 K), selon le processus d'équation :



Dans cette échelle, la différence d'électronégativité entre deux atomes A et B est d'autant plus élevée que $E_\ell(A - B)$ est supérieure à $E_\ell(A - A)$ et $E_\ell(B - B)$.

Dans une période, l'électronégativité augmente lorsque le numéro atomique augmente.
Dans une colonne, l'électronégativité diminue lorsque le numéro atomique augmente.

□ Évolution de quelques propriétés pour les éléments de la troisième période de la classification périodique

Métaux et non-métaux

Na, Mg et Al sont des métaux. Si est un métalloïde. P, S, Cl et Ar sont des non-métaux.

Caractère acide ou basique des oxydes formés par combustion

Les éléments de la troisième période de la classification périodique (sauf Ar) conduisent à des oxydes, dont le caractère ionique est d'autant plus élevé que la différence d'électronégativité entre l'élément et l'oxygène est importante.

La dissolution dans l'eau d'un oxyde ionique conduit à une solution basique.

La dissolution dans l'eau d'un oxyde covalent conduit à une solution acide.

L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 (alumine) est qualifié d'amphotère acide-base : il peut jouer le rôle d'acide et de base en solution aqueuse.

Caractère oxydant ou réducteur

Le caractère réducteur des alcalins peut être relié à leur faible énergie d'ionisation et à leur caractère électropositif. Le caractère oxydant des halogènes peut être relié à leur forte affinité électronique et à leur caractère fortement électronégatif.

■ ■ Méthodes

■ Comment faire le lien entre la configuration électronique d'un élément et sa position dans la classification périodique ?

□ Méthode 1.1. Déterminer la position d'un élément dans la classification périodique à partir de sa configuration électronique

Écrire la configuration électronique de l'atome dans l'état fondamental.
La valeur maximale de n permet de connaître la période dans laquelle se trouve l'élément.
La structure de valence permet de connaître la colonne dans laquelle se trouve l'élément.

⇒ Exercice 1.10, Exercice 1.12

Par exemple, l'élément de numéro atomique $Z = 16$ (soufre S) a pour structure électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

La valeur maximale de n vaut 3, l'élément se situe donc dans la troisième période (troisième ligne) de la classification périodique.

La structure de valence $3s^2 3p^4$ nous indique que l'élément se situe dans la quatrième colonne du bloc p , soit dans la seizième colonne de la classification périodique.

□ Méthode 1.2. Déterminer la structure électronique d'un élément à partir de sa position dans la classification périodique

À partir du numéro de la colonne dans laquelle se situe l'élément, déterminer le bloc auquel il appartient ainsi que sa position dans ce bloc.
Utiliser les règles de remplissage pour écrire la configuration électronique de l'atome en faisant en sorte que :

- la dernière couche en cours de remplissage corresponde au numéro de la période dans laquelle se situe l'élément ;
- le nombre d'électrons dans la dernière sous-couche corresponde à la position de l'élément dans le bloc adéquat (s , p , d en général) de la classification périodique.

⇒ Exercice 1.10, Exercice 1.12

Cherchons la configuration électronique de l'atome situé dans la quatrième période et la treizième colonne de la classification périodique.