

Chapitre 1

ATOMISTIQUE ET PRÉSENTATION DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

Plan du cours

Introduction	3
I. Description classique de l'atome	3
I.1 Structure de l'atome	3
I.2 Atomes et éléments chimiques	4
I.2.a Les éléments chimiques	4
I.2.b Grandeurs et unités usuelles	6
II. Description quantique de l'atome	7
II.1 Introduction à la physique quantique	7
II.2 Nombres quantiques	7
II.2.a Le nombre quantique principal	7
II.2.b Le nombre quantique secondaire	8
II.2.c Le nombre quantique magnétique	8
II.2.d Le nombre quantique magnétique de spin	9
II.3 Notion de case quantique	9
III. Configuration électronique d'un atome polyélectronique	11
III.1 Règles de remplissage	11
III.1.a Règle de KLECHKOWSKI	11
III.1.b Principe d'exclusion de PAULI	11
III.1.c Règle de HUND	12
III.2 Électrons de valence, électrons de cœur	14
IV. La classification périodique	14
IV.1 Structure de la classification périodique des éléments	14
IV.2 Périodicité des propriétés atomiques	17
IV.2.a Électronégativité	17
IV.2.b Rayon atomique	18
IV.2.c Énergie d'ionisation	18
IV.2.d Affinité électronique	19
Synthèse	20

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

[illegible]

Introduction

Apparu durant l'Antiquité, le concept d'atome (du grec *átomos*, « insécable ») comme plus petite unité de la matière, a été décrit jusqu'au XIX^{ème} siècle, avant de s'imposer au début du XX^{ème}.

En 1911, le physicien RUTHERFORD découvre que l'atome est principalement constitué de vide, avec en son centre un noyau, et propose un modèle dit « planétaire » : les électrons graviteraient autour du noyau comme les planètes autour du Soleil. Une adaptation de ce modèle par BOHR, restreignant les électrons à des orbites bien précises, permet d'expliquer le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, mais pas des atomes polyélectroniques. Il faudra attendre la naissance de la mécanique quantique (avec notamment l'équation de SCHRÖDINGER en 1925) pour obtenir une description de l'atome qui permette d'expliquer tous ces phénomènes, c'est le **modèle quantique de l'atome**.



Erwin SCHRÖDINGER
(1887-1961)

I. Description classique de l'atome

I.1 Structure de l'atome

Définition : atome

Un **atome** peut être schématisé classiquement par un noyau sphérique **chargé positivement** autour duquel gravitent des **électrons chargés négativement**.

Le diamètre d'un atome est d'environ 0,1 nm.

Important

L'atome est un **édifice neutre**.

Représentation schématique d'un atome :

Propriétés des éléments constitutifs d'un atome :

- Z est appelé **numéro atomique**, il correspond au nombre de protons dans l'atome.
- Les **neutrons** et les **protons** constituent les **nucléons**.
- A est appelé **nombre de masses** (ou nombre de nucléons), il est défini par :

$$A = Z + N$$

Symbole de l'atome :

Application 1 : composition de l'uranium

 Préciser la composition de l'atome d'uranium ${}^{235}_{92}\text{U}$.

.....

.....

La majeure partie (> 99 %) de la masse d'un atome est concentrée dans son noyau.

particule	masse / kg	charge / C
neutron	$1,67 \cdot 10^{-27}$	0
proton	$1,67 \cdot 10^{-27}$	$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$
électron	$9,1 \cdot 10^{-31}$	$-e = -1,6 \cdot 10^{-19}$

L'extension spatiale de l'atome est radicalement différente de celle de son noyau.

taille caractéristique d'un atome	taille caractéristique d'un noyau
10^{-10} m	10^{-15} m

 **Remarque :** si le noyau était un grain de sable au milieu d'un terrain de football, l'atome correspondant aurait la dimension du terrain en entier...

I.2 Atomes et éléments chimiques

I.2.a Les éléments chimiques

Un **élément chimique** est caractérisé par son **numéro atomique** Z .

Symbole :

.....

A un élément chimique donné peuvent correspondre plusieurs atomes, appelés **isotopes**.

Définition : isotopes

Des **isotopes** sont deux atomes ayant **même numéro atomique** mais un **nombre de neutrons différent**.

Exemples :

.....

.....

.....

Actuellement, plus d'une centaine d'éléments chimiques ont été découverts, dont 92 naturels.

Application 2 : masse molaire du titane

 Déterminer la masse molaire du titane.

^{48}Ti (73,7 %), ^{46}Ti (8,3 %), ^{47}Ti (7,4 %), ^{49}Ti (5,4 %), ^{50}Ti (5,2 %)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

I.2.b Grandeurs et unités usuelles

Définition : mole

Une **mole** représente la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il n'y a d'atomes dans 12 g de l'isotope de carbone 12.

Il est donc possible, à la lumière de cette définition, de retrouver la valeur de $\mathcal{N}_A$, le nombre d'AVOGADRO, défini comme le nombre d'entités contenues dans une mole :

.....

.....

.....

.....

.....

Définition : unité de masse atomique

L'**unité de masse atomique** est définie comme la fraction de 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12.

Équivalence entre kg et unité de masse atomique :

.....

.....

.....

II. Description quantique de l'atome

II.1 Introduction à la physique quantique

L'impossibilité d'interpréter les spectres d'émission des atomes à l'aide de la mécanique classique a conduit les physiciens à élaborer un nouveau modèle : la **mécanique quantique**. Le but ici n'est pas de comprendre la mécanique quantique¹ mais d'aborder ses principes.

Après la mise en défaut du modèle planétaire, la mécanique quantique a pris le relais et permet de connaître avec précision la position d'un électron dans une région donnée de l'espace autour du noyau. Il faut pour cela introduire la notion de **probabilité de présence** de l'électron. Cette théorie quantique repose sur la résolution de l'équation de SCHRODINGER : $H\Psi = E\Psi$. Avec H un opérateur appelé Hamiltonien et E l'énergie totale du système. La résolution permet d'obtenir la fonction Ψ appelé **fonction d'onde** décrivant le comportement des électrons dans l'espace et le temps. Cette résolution fait apparaître **quatre nombres quantiques** que nous allons étudier en détails dans la suite.

II.2 Nombres quantiques

II.2.a Le nombre quantique principal

Définition : nombre quantique principal

Le **nombre quantique principal**, noté $n \in \mathbb{N}$, définit la **couche électronique** dans laquelle se trouve l'électron.

n	1	2	3	4	...
couche	K	L	M	N	...

Le nombre quantique principal n quantifie l'énergie de l'électron. Ainsi, pour l'atome d'hydrogène, pour son unique électron :

$$\mathcal{E}_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (en eV)}$$

Représentation du diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène :

1. Quelqu'un la comprend-t-il vraiment?

II.2.b Le nombre quantique secondaire

Définition : nombre quantique secondaire

Le **nombre quantique secondaire**, noté ℓ et tel que $0 \leq \ell \leq n-1$, définit la **sous-couche** électronique dans laquelle se trouve l'électron.

ℓ	0	1	2	3	...
sous-couche	s	p	d	f	...

II.2.c Le nombre quantique magnétique

Définition : nombre quantique magnétique

Le **nombre quantique magnétique**, noté m_ℓ et tel que $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$, précise l'**orbitale atomique** dans laquelle se trouve l'électron.

Il y a donc valeurs possibles pour m_ℓ .

✍ Application 3 : triplets de nombres quantiques

Un triplet de nombres quantiques est une donnée des trois premiers nombres quantiques sous la forme (n, ℓ, m_ℓ) .

✎ Les triplets de nombres quantiques suivants sont-ils possibles pour un électron ? Si oui, identifier la sous-couche associée.

1. (4, 0, 0)

2. (2, 2, 0)

3. (0, 0, 0)

4. (4, 1, 2)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

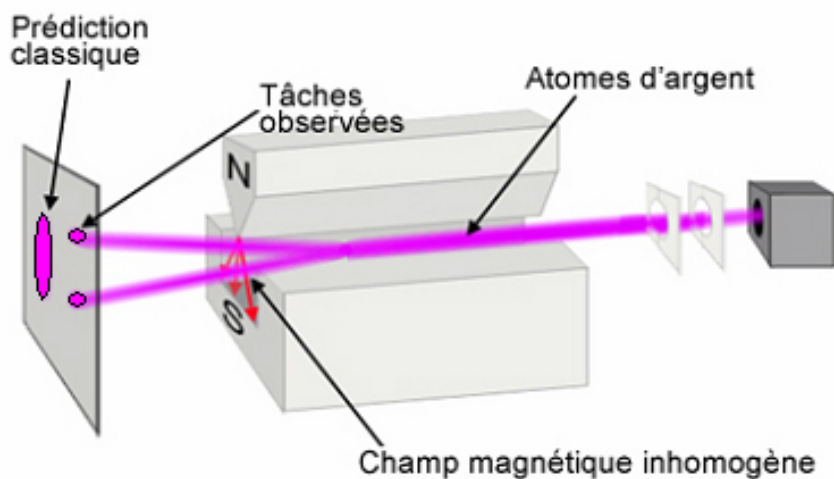
.....

II.2.d Le nombre quantique magnétique de spin

En 1922, STERN et GERLACH réalisent une expérience² dans laquelle des atomes d'argent sont projetés sur une plaque tout en étant soumis à un champ magnétique. Selon la théorie quantique, tous les atomes d'argent devraient avoir le même comportement mais l'expérience met en évidence deux groupes d'atomes, certains déviés **vers le haut** et d'autres **vers le bas**.



Otto STERN (1888-1969, à gauche) et Walter GERLACH (1889-1979, à droite)



Ainsi, les trois nombres quantiques n , ℓ et m_ℓ ne sont pas suffisants pour avoir une description complète de l'électron. Il faut donc introduire une nouvelle grandeur physique, appelée **spin** et ajouter un quatrième nombre quantique appelé **nombre magnétique de spin** de l'électron.

Définition : nombre quantique magnétique de spin

Le **nombre quantique magnétique de spin**, noté m_s , est lié au **spin** S de la particule étudiée. Pour l'électron, $S = +\frac{1}{2}$ et $m_s = \pm\frac{1}{2}$.

Ce nombre quantique, noté m_s ne peut prendre que deux valeurs : $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $m_s = -\frac{1}{2}$.

II.3 Notion de case quantique

Pour simplifier la représentation du diagramme énergétique d'un atome polyélectronique, on peut introduire la notion de **case quantique**.

2. https://www.youtube.com/watch?v=8wS4IOzAhFA&ab_channel=LaPhysiqueAutrement

Une case quantique correspond à un triplet (n, ℓ, m_ℓ) donné, noté ou
, elle symbolise une **orbitale atomique**.

À chaque case quantique correspond une **énergie**. On la note usuellement $\mathcal{E}_n$ pour l'hydrogène et $\mathcal{E}_{n,\ell}$ pour les atomes polyélectroniques.

Pour nommer une case quantique, on procède en indiquant d'abord la valeur de n puis la valeur de ℓ .

.....
.....
.....

Propriété : orbitales dégénérées

Il se trouve que $\mathcal{E}_{n,\ell}$ ne dépend que de n et ℓ (d'où sa notation), les orbitales atomiques de même valeur de n et ℓ auront donc la même énergie quelque soit la valeur de m_ℓ . Elles sont dites **dégénérées**.

Application 4 : nombre d'orbitales dégénérées

 Déterminer le nombre d'orbitales dégénérées pour $n = 1, 2$ et 3 .

.....
.....
.....
.....
.....
.....

III. Configuration électronique d'un atome polyélectronique

III.1 Règles de remplissage

III.1.a Règle de Klechkowski

C'est une règle **empirique**. Elle permet de déterminer l'ordre de remplissage des sous-couches conduisant à la **configuration électronique** d'un atome neutre dans son **état fondamental**.

Propriété : règle de Klechkowski

Les sous-couches sont remplies par **valeurs de $(n + \ell)$ croissantes** et, en cas d'égalité, par **valeur de n croissantes**.

✍ Application 5 : ordre de remplissage

✍ Déterminer l'ordre de remplissage pour un atome polyélectronique.

.....

.....

.....

.....

.....

III.1.b Principe d'exclusion de Pauli

Propriété : principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un **même atome** ne peuvent posséder les **quatre mêmes nombres quantiques**.

Par conséquent, pour un triplet (n, ℓ, m_ℓ) correspondant à une case quantique, il existe seulement trois états possibles :

- Si 0 électron :

.....

- Si 1 électron :

.....

- Si 2 électrons :

.....

III.1.c Règle de Hund

Propriété : règle de Hund

Quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer ce niveau, l'état de plus basse énergie est celui pour lequel les **électrons occupent le plus d'orbitales dégénérées**, les **spins des électrons étant parallèles**.

Exemples :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Définition : diamagnétisme, paramagnétisme

On dit qu'un atome est **paramagnétique** s'il possède un ou plusieurs électron(s) célibataire(s).

On dit qu'un atome est **diamagnétique** s'il ne possède aucun électron célibataire.

Exemples :

.....

.....

.....

Application 6 : configurations électroniques

 Donner la configuration électronique à l'état fondamental des atomes suivants :

1. B ($Z = 5$)

3. O ($Z = 8$)

5. Ti ($Z = 22$)

2. C ($Z = 6$)

4. Al ($Z = 13$)

6. Fe ($Z = 26$)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

III.2 Électrons de valence, électrons de cœur

Définition : électrons de valence

Les **électrons de valence** sont les électrons de nombre quantique n le plus élevé et les électrons qui appartiennent à des sous-couches **en cours de remplissage** (sous-couches incomplètes de n inférieur).

✎ Application 7 : électrons de valence

🔗 Reprendre les exemples précédents et identifier les électrons de cœur et de valence.

.....

.....

.....

IV. La classification périodique

IV.1 Structure de la classification périodique des éléments

La classification périodique des éléments classe les éléments chimiques par Z croissant en mettant les uns au dessus des autres, les éléments qui ont la même configuration électronique de valence ont donc des propriétés chimiques proches (éléments isoélectroniques de valence).

colonnes (ou « familles »)	lignes (ou « périodes »)
Regroupent des éléments qui ont la même configuration électronique de valence (même nombre d'électrons et même type de sous-couches remplies) et donc la même réactivité chimique .	Tous les éléments de la ligne n ont (au moins) la couche numéro n peuplée par des électrons de valence.

✍ Application 8 : position dans la CPE

✍ Reprendre la configuration électronique du carbone et celle du fer (application 6). Indiquer en justifiant précisément où les éléments carbone et fer sont placés dans la classification périodique des éléments.

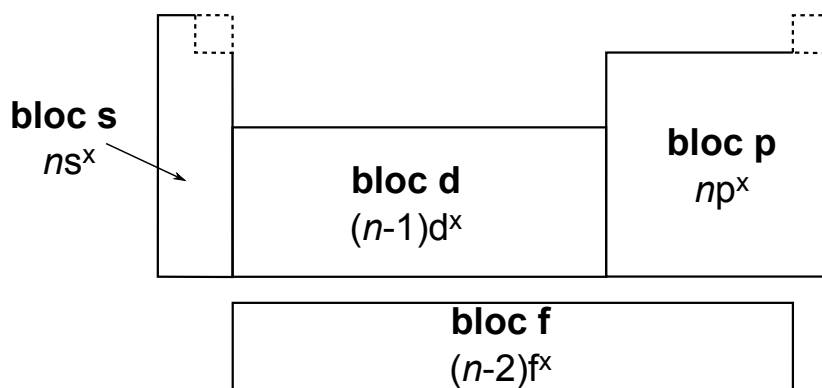
.....

.....

.....

.....

Le **bloc** dans lequel se trouve un élément indique quelle est la **sous-couche en cours de remplissage** (la plus haute en énergie donc).



Certaines familles du tableau périodique ont des propriétés très caractéristiques et ont historiquement été nommées suivant ces propriétés :

colonne I	colonne II	colonne XVII	colonne XVIII
alcalins	alcalino-terreux	halogènes	gaz rares/nobles
$[GR]ns^1$	$[GR]ns^2$	$[GR]ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}np^5$	$[GR]$
tendance à perdre un électron pour donner le mono-cation qui a la structure du GR qui précède	tendance à perdre deux électrons pour donner le di-cation qui a la structure du GR qui précède	tendance à gagner un électron pour donner le mono-anion qui a la structure du GR qui suit	toutes les sous-couches de valence remplies
métaux très réducteurs	métaux réducteurs	X et X ₂ oxydants puissants	pas ou peu de réactivité chimique

IV.2 Périodicité des propriétés atomiques

IV.2.a Électronégativité

Définition : électronégativité

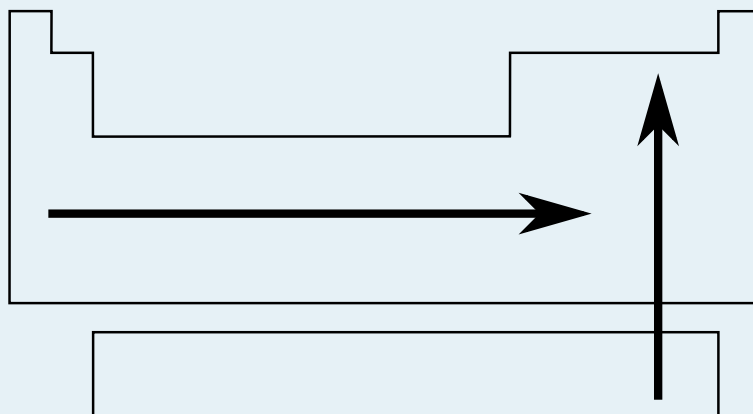
L'**électronégativité**, souvent notée χ , est une grandeur traduisant la capacité d'un atome à **attirer à lui** le doublet d'électron d'une liaison dans laquelle il est engagé.

! **Remarque** : C'est une grandeur non mesurable.

Il existe **plusieurs échelles** pour définir l'électronégativité. Globalement, toutes les échelles ont la même évolution pour les atomes. Le fluor (F) est le plus électronégatif (il attire facilement les électrons d'un doublet à lui) tandis que le francium (Fr) est le moins électronégatif (il cède facilement les électrons d'un doublet).

Propriété : évolution dans la CPE

L'**électronégativité** augmente **de bas en haut** et **de gauche à droite** dans la classification périodique.



L'**échelle de PAULING** est l'échelle la plus couramment utilisée par les chimistes. La différence d'électronégativité entre deux éléments A et B a alors pour expression :

$$\chi_{AB} = 0,102 \times \sqrt{(\mathcal{E}_{AB} - \sqrt{\mathcal{E}_{AA} \cdot \mathcal{E}_{BB}})}$$

Où $\mathcal{E}_{ij}$ est l'énergie de liaison dans la molécule diatomique ij exprimée en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'échelle de MULLIKEN donne l'électronégativité à partir du produit de l'affinité électronique A_e d'un élément et de son énergie d'ionisation $\mathcal{E}_i$:

$$\chi = 0,317 \times \frac{A_e + \mathcal{E}_i}{2}$$

L'intérêt de l'échelle de MULLIKEN par rapport à celle de PAULING est d'utiliser des grandeurs atomiques indépendantes de l'environnement chimique. Elle permet ainsi de déterminer l'électro-négativité des gaz nobles, ce que PAULING n'avait pu faire (il ne forme pas de liaison chimique).

IV.2.b Rayon atomique

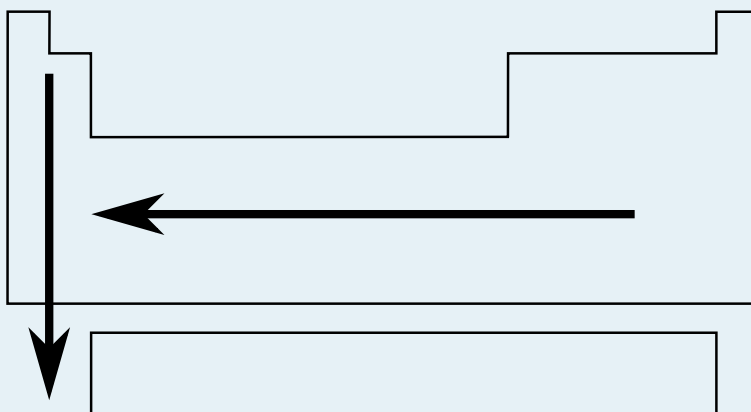
Définition : rayon atomique

Le **rayon atomique** est défini comme la **distance la plus probable** entre les électrons de valence de l'atome et le noyau.

Le rayon atomique est donc d'autant plus grand que la couche de valence est diffuse (n grand).

Propriété : évolution dans la CPE

Le **rayon atomique** augmente de **haut en bas** et de **droite à gauche** dans le tableau périodique.

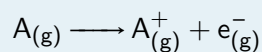


⚙ Pour aller plus loin...

IV.2.c Énergie d'ionisation

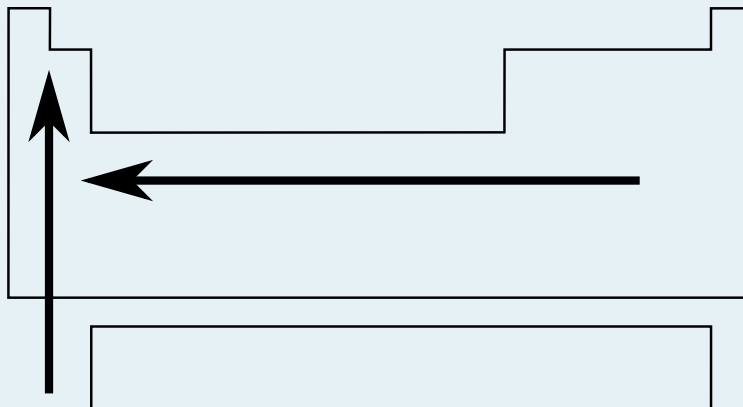
Définition : énergie d'ionisation

L'**énergie d'ionisation** est l'énergie minimale à **fournir** pour **arracher un électron** à un atome à l'état gazeux dans son état fondamental.



Propriété : évolution dans la CPE

L'**énergie d'ionisation** augmente **de bas en haut** et **de droite à gauche** dans la classification périodique.



✍ Application 9 : ionisations

Écrire les réactions chimiques correspondant à l'énergie d'ionisation pour les entités suivantes :

1. Na ;

2. SO₂ ;

3. F⁻.

.....

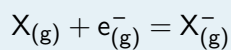
.....

.....

IV.2.d Affinité électronique

Définition : affinité électronique

L'**affinité électronique** est l'énergie libérée lors de la réaction suivante, dans laquelle les constituants sont **à l'état gazeux** :



SYNTHÈSE

Les « savoir »

- ☞ Donner une représentation schématique d'un atome, ainsi que l'ordre de grandeur de ses dimensions.
- ☞ Donner la constitution d'un atome en terme de particules.
- ☞ Discuter de la charge électrique d'un atome et des entités qui le composent.
- ☞ Définir deux isotopes.
- ☞ Définir la notion de mole.
- ☞ Donner le nom et la définition des quatre nombres quantiques.
- ☞ Énoncer les règles de KLECHKOWSKI, HUND et PAULI.
- ☞ Définir l'électronégativité. Indiquer son évolution dans la classification périodique.
- ☞ Définir le rayon atomique. Donner son évolution dans la classification périodique.

Les « savoir-faire »

- ✍ Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion à l'état fondamental.
- ✍ Savoir relier la configuration électronique d'un atome à sa place dans la classification périodique.