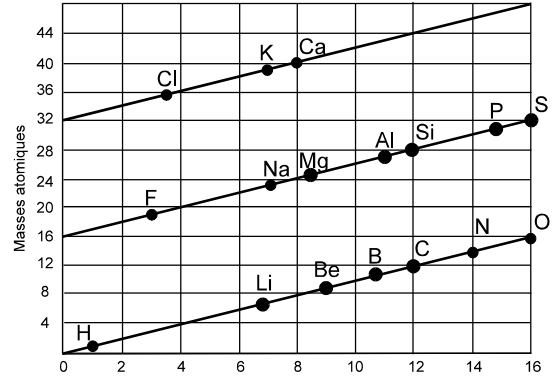


Structure de l'Atome - Classification périodique

1. Historique

- 1829: DOBEREINER (JENA), décrit plusieurs triades d'éléments classés par masse: "l'élément du milieu a des propriétés à mi-chemin des deux autres"
- 1862: DE CHANCOURTOIS (géologue) propose une répartition par masse croissante en hélice autour d'un cylindre divisé en 16 parties (Oxygène) - "les propriétés des substances sont celles des nombres".
- 1865: NEWLANDS (chimiste): si on range les éléments par masse croissante, les propriétés du 8ème sont identiques à celles du 1er, du 9ème avec celles du 2nd... (les gaz rares ne sont pas encore connus), "c'est la loi des octaves".
- 1869: MENDELEEV publie "Relations des propriétés et des masses atomiques des éléments". Dans son tableau classant les éléments par masse et propriétés des oxydes, il prévoit l'existence d'éléments alors inconnus (6) ; Sc, Ga et Ge sont découverts rapidement.
- 1896-1900 Découverte de Ne, Kr, Xe après la création de la 8ème colonne due à l'existence prouvée de He et Ar.

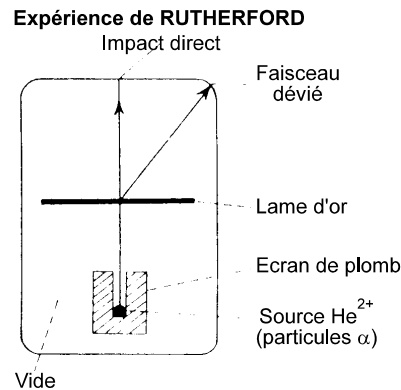
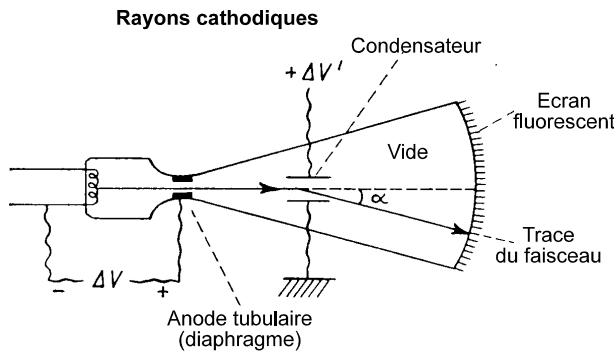


Ce n'est pas le poids atomique mais la périodicité naturelle des propriétés qui est représentée par son rang dans la classification. C'est l'évidence du " numéro atomique ".

Remarque: Aucune connaissance de la nature électronique de l'atome n'avait été nécessaire.

2. Structure de l'atome

L'atome est vu comme formé par un " **nuage d'électrons** chargé négativement " (les électrons sont connus depuis la fin du 19ème siècle, rayons cathodiques) entourant **un noyau** chargé positivement (mis en évidence par RUTHERFORD: particules α (noyaux He^{2+}) traversant une mince lame d'or).



Les électrons forment un nuage électronique (il y a Z électrons):

masse	$m_0 = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	
charge électrique	$q = -e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	charge électrique négative élémentaire
rayon de l'électron:	$r \approx 2-3 \cdot 10^{-15} \text{ m}$	

Le Noyau (contenant Z protons et N neutrons)

proton	masse	$m = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} (1840 m_0) =$
	charge électrique	$q = +e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (opposée à celle de l'électron)
	rayon du proton:	$r \approx 10^{-15} \text{ m}$

neutron (découvert par CHADWICK en 1932, durée de vie brève 20mn)
 masse \approx proton charge électrique nulle $q = 0$

Le volume occupé réellement par les particules (noyau+électrons) est d'environ 10^{-15} du volume effectif de l'atome; le volume réel est essentiellement celui occupé par le nuage électronique.

Un élément chimique est caractérisé le nombre de proton dans le noyau : c'est le **numéro atomique Z**. Le nombre de nucléons (protons + neutrons) définit le **nombre de masse A**. Un élément peut avoir plusieurs isotopes (le nombre de neutrons N est différent) noté ${}^A_Z X$: les isotopes peuvent être stables ou instables (radioactifs).

ex : ${}^{12}_6\text{C}$ stable (98,89%)	${}^{13}_6\text{C}$ stable (1,11%)	${}^{14}_6\text{C}$ instable (traces)
--	------------------------------------	---------------------------------------

2. Configuration électronique des éléments

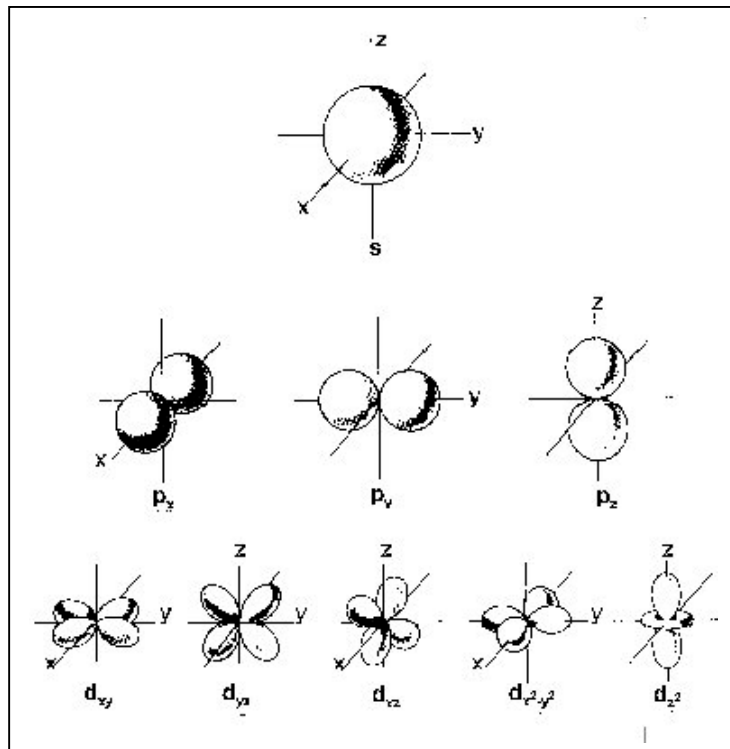
2.1. Les orbitales atomiques

Les électrons d'un atome n'ont pas tous la même énergie. Au début du siècle, la mécanique quantique a montré que chaque électron est localisé dans un volume de l'espace que l'on appelle **une orbitale atomique** : la probabilité de trouver l'électron est de 99%. Les orbitales atomiques sont caractérisées par **3 nombres quantiques** n, l et m (nombre entiers) qui définissent l'énergie de l'électron dans l'orbitale.

2.2. Les nombres quantiques

- n** nombre quantique principal
 $n > 0$
 il définit l'énergie moyenne de l'électron situé dans la "couche" (K, L, M, \dots).
- l** nombre quantique secondaire (azimuthal)
 $0 \leq l \leq n-1$
 Il caractérise la forme des orbitales atomiques

0	orbitale s	<i>sphérique</i>
1	orbitale p	<i>haltère</i>
2	orbitale d	<i>haltères croisés</i>
3	orbitale f	<i>multilobes complexe</i>
- m** nombre quantique magnétique
 $-l \leq m \leq +l$ il y a $(2l+1)$ orbitales
 Il caractérise les différentes possibilités d'orientation spatiale des orbitales (voir figure ci-contre).
- s** nombre quantique de spin
 $s = \pm 1/2$
 Il caractérise les 2 états de rotation possibles de l'électron sur lui-même.



Principe d'exclusion de PAULI :

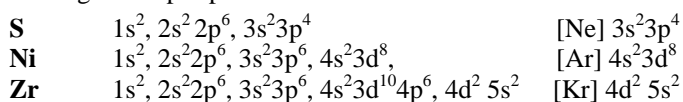
Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les 4 mêmes nombres quantiques :
 en conséquence, une orbitale atomique contient au plus 2 électrons.

2.3. Règles de remplissage

Les règles de remplissage des niveaux électroniques sont les suivantes:

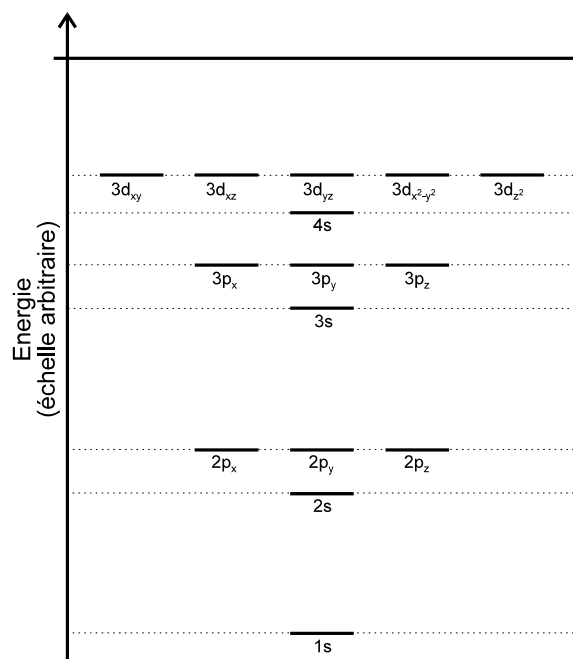
- Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas possibles (Principe de l'énergie minimale)
- Principe d'exclusion de PAULI
- Règle de HUND** : les électrons situés sur des niveaux d'énergie équivalents occupent le plus d'espace possible (répartition des électrons à spins parallèles, la somme des spins est maximale).

Chaque atome possède alors une "**structure ou configuration électronique**" complète (ou réduite) qui rend compte des niveaux d'énergie occupés par ses électrons:



Remarques:

- à partir de $Z=20$, le niveau 4s est inférieur au niveau 3d...
- Les structures électroniques correspondant à des orbitales p ou d demi-pleines sont assez stables (les exceptions rencontrées comme Cu, Cr.. caractérisent cette stabilité) et celles correspondant à des niveaux saturés (gaz rares) sont particulièrement stables.



3. Classification périodique

Les éléments sont organisés dans la classification périodique à partir du classement par Z croissant et en tenant compte des orbitales atomiques occupées:

- La ligne représente une **période** \Rightarrow valeur de n donnée (énergie moyenne)
- La colonne correspond à une **terminaison électronique identique** qui définit un groupe ou famille chimique pour $n > 1$ (ns^1 : alcalins, ns^2 : alcalino-terreux, ns^2np^5 : halogènes) car le comportement chimique est déterminé par les électrons périphériques. On peut alors avoir une vision de la classification périodique en termes de **blocs** dont le nombre dépend de la dernière **sous couche** occupée définie par le nombre quantique l .
- La notion de **famille chimique** (importance de la terminaison électronique) se traduit par la périodicité de certaines propriétés (Densité électronique moyenne = Z/Volume de l'atome, Potentiel de 1ère ionisation...etc.).
- Le numéro de la colonne indique en même temps le nombre d'électrons périphériques: par exemple, les éléments N, P, As, Sb appartiennent au groupe V et possèdent tous 5 électrons sur leur couche la plus externe (s^2p^3).

	1	2	Classification périodique (vue par bloc)						3	4	5	6	7	8		
1																
2																
3																
4		Bloc s	Bloc d										Bloc p			
5																
6			4f	Bloc d										Bloc p		
7			5f	Bloc d										Bloc p		
			Bloc f	Lanthanides (14 éléments 4f)												
				Actinides (14 éléments 5f)												

3. Stabilité électronique

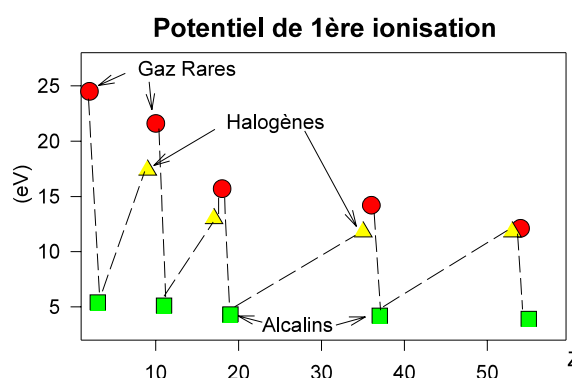
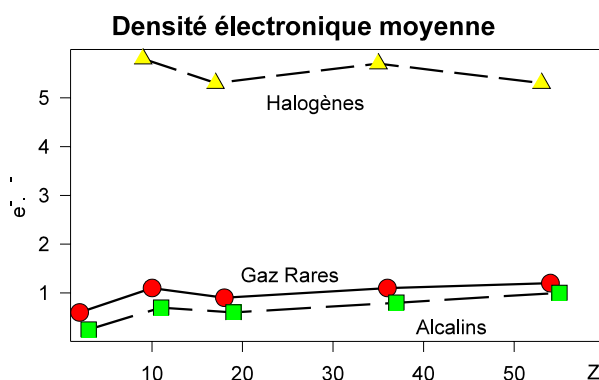
3.1. Energie d'ionisation ou potentiel de 1^{ère} ionisation (IE) (voir la variation périodique sur la figure)

C'est l'énergie nécessaire pour extraire, à l'atome gazeux isolé, l'électron le plus externe (c'est le potentiel qu'il faut appliquer à une charge e pour l'envoyer à l'infini :



Le potentiel d'ionisation varie avec Z (voir figure)

- il augmente dans une période, des alcalins aux gaz rares.
- il diminue quand n augmente



Potentiels d'ionisation en eV		
	1ère ionisation $M \rightarrow M^+ + e^-$	2ème ionisation $M^+ \rightarrow M^{2+} + e^-$
Li	5.39	75.6
Na	5.14	47.3
K	4.34	31.8
Rb	4.18	27.4
Cs	3.89	23.4

3.2. Affinité électronique (AE)

Soit E l'énergie nécessaire pour capter un électron : $M(g) + e^- \rightarrow M^-$: l'affinité électronique vaut $AE = -E$

Affinité électronique (en eV)			
$F_{gaz} + e^- \rightarrow F^-_{gaz}$	$Cl_{gaz} + e^- \rightarrow Cl^-_{gaz}$	$Br_{gaz} + e^- \rightarrow Br^-_{gaz}$	$I_{gaz} + e^- \rightarrow I^-_{gaz}$
3,40	3,62	3,37	3,06
$O_{gaz} + e^- \rightarrow O^-_{gaz}$	$O_{gaz} + 2e^- \rightarrow O^{2-}_{gaz}$	$S_{gaz} + 2e^- \rightarrow S^{2-}_{gaz}$	$Na_{gaz} + e^- \rightarrow Na^-_{gaz}$
1,47	-7,28	-3,44	0,55

L'examen des valeurs de potentiel de 1ère ionisation des alcalins et de l'affinité électronique pour les halogènes met en évidence la très grande stabilité de la structure électronique des gaz rares.

La configuration électronique $ns^2 np^6$ sera considérée comme une référence de stabilité; les éléments chimiques auront un comportement chimique qui les conduit à cette configuration (règle de l'octet - surtout valable dans la 2ème période où les orbitales *d* ne peuvent pas participer).

3.3 Electronégativité χ

C'est la tendance qu'a un élément à attirer le doublet de liaison vers lui dans sa liaison covalente avec un autre élément. Dans une molécule de type AB, liée par covalence, si A est plus électronégatif que B, le doublet de liaison sera "tiré" vers A.

- Un élément ayant une faible électronégativité aura tendance à former un cation : c'est le cas des métaux.
- Un élément ayant une forte électronégativité aura tendance à former un anion : c'est le cas des non-métaux

Parmi les échelles de classement proposées, une des plus simples est l'**échelle de MULLIKEN** :

$$\chi = \frac{IE + AE}{2}$$

et la plus connue est l'**échelle de PAULING**, fondée sur les différences entre énergies de liaison dans la liaison hétéronucléaire et les liaisons homonucléaires

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102 [E_{AB} - (E_{AA}E_{BB})^{1/2}]$$

H 2.1																		He
Li 1.0	Be 1.5										B 1.9	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0			Ne
Na 0.9	Mg 1.2										Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0			Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.5	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8		Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.7	Cd 1.4	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5		Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	Ln 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.8	Po 2.0	At 2.2		Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np-Lr 1.3												

Cette notion permet de prévoir le caractère de la liaison chimique que 2 éléments peuvent contracter :

- Si les électronégativités sont voisines, la liaison sera covalente,
- Si les électronégativités sont très différentes, la liaison prend un caractère ionique.

L'électronégativité est une grandeur relative qui varie dans le même sens que l'affinité électronique (grandeur absolue) et l'énergie d'ionisation: le Fluor est l'élément le plus oxydant: il a la plus grande électronégativité.

- Tout élément oxyde un élément d'électronégativité inférieure.
- L'électronégativité décroît dans une famille quand Z augmente, décroît dans une période, quand Z diminue.

3.4. Nombre d'oxydation

La notion de nombre d'oxydation permet de définir un élément chimique vis à vis des autres en terme de type de réaction (oxydation ou réduction) ou en terme de comportement (oxydant ou réducteur).



Sachant que dans une molécule ou dans un ion, la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge électrique, les règles applicables sont simples :

- Dans son état élémentaire, le nombre d'oxydation d'un élément est égal à 0 (zéro).
- Le fluor ne peut avoir que les nombres d'oxydation (0) ou (-I) car c'est le plus oxydant des éléments.
- Les métaux ont des nombres d'oxydation nuls (à l'état élémentaire) ou positifs.

Alcalins oxydés	toujours +I
Alcalino-terreux oxydés	toujours +II
Aluminium oxydé	toujours +III

- Pour les non-métaux : le **nombre d'oxydation maximum** est égal au nombre d'électrons périphériques (nombre maximum de liaisons covalentes simples - à 1 doublet- susceptibles d'être contractées par l'élément) et le **nombre d'oxydation minimum** est égal au nombre d'électrons que l'élément doit trouver pour acquérir la structure électronique du gaz rare situé à sa droite dans la même période.
- L'Hydrogène adopte le plus souvent le nombre d'oxydation +I (sauf dans les hydrures comme LiAlH_4 ou CaH_2 où il est au degré -I et associé à des métaux très électropositif). L'Oxygène adopte le plus souvent le nombre d'oxydation -II (sauf dans

Les peroxydes comme H_2O_2 ou BaO_2 où il est au degré -I, ion O_2^{2-}).

En exemple, la variation du nombre d'oxydation du Phosphore (P, Groupe 5) est représentée suivant un axe:

