

 <b><math>\chi</math> 1 : Structure électronique des atomes</b>		Structure de la matière
 <b>Plan</b>		 <b>Documents</b>
<b>I</b>	<b>Modèle quantique de l'atome</b> <span style="float: right;"><b>2</b></span> Interaction lumière-matière • Quantification des niveaux d'énergie des atomes • Trois notions fondamentales de la mécanique quantique	TD- $\chi$ 01
<b>II</b>	<b>Description quantique de l'électron de l'atome d'hydrogène</b> <span style="float: right;"><b>7</b></span> Nombre quantique principal $n$ et couches électroniques • Nombre quantique secondaire $\ell$ et sous-couches électroniques • Nombre quantique magnétique $m_\ell$ et notion d'orbitale atomique (OA) • Représentation des orbitales atomiques $s$ et $p$	 <b>Exercices</b>
<b>III</b>	<b>Description des atomes polyélectroniques</b> <span style="float: right;"><b>10</b></span> Spin électronique et principe de Pauli • Règle de Klechkowski • Configuration électronique • Les ions monoatomiques	
<b>IV</b>	<b>Élaboration de la classification périodique des éléments</b> <span style="float: right;"><b>14</b></span> Les premières classifications • Mendeleïev met de l'ordre dans la chimie • Les évolutions après Mendeleïev	
<b>V</b>	<b>Étude de la classification périodique actuelle</b> <span style="float: right;"><b>17</b></span> Principe de construction • Notions de blocs et de familles chimiques • Le rayon atomique et son évolution dans la classification périodique • L'énergie de première ionisation et son évolution dans la classification périodique • L'énergie de premier attachement et son évolution dans la classification périodique • L'électronégativité et son évolution dans la classification périodique	
 <b>Capacités exigibles</b>		
<p><b>Relier</b> longueurs d'onde d'émission ou d'absorption et diagramme de niveaux d'énergie électroniques.</p> <p><b>Citer</b> les ordres de grandeur des énergies d'ionisation et des distances caractéristiques dans l'atome.</p> <p><b>Établir</b> la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental à partir de son numéro atomique, pour les trois premières périodes. En déduire la configuration électronique des ions monoatomiques usuels.</p> <p><b>Établir</b> la configuration électronique de valence d'un atome à partir du tableau périodique (bloc <math>f</math> exclu).</p> <p><b>Comparer</b> les électronégativités et les polarisabilités de deux atomes à partir des positions des éléments associés dans le tableau périodique.</p>		

L'Univers est principalement constitué d'hélium et d'hydrogène. C'est à partir de l'hydrogène initial qu'apparaissent les autres éléments chimiques plus lourds. En effet, au sein des étoiles, de nouveaux noyaux se forment lors de réactions de **nucléosynthèse**. Ces réactions de fusion nucléaires ont façonné notre Univers jusqu'au moindre atome qui nous compose. Sur Terre, les réactions nucléaires peuvent être mise à profit dans de nombreux domaines allant de la production d'énergie, à la datation en passant par le traitement et le diagnostic médical.

## Modèle quantique de l'atome

### A) Interaction lumière-matière

Les phénomènes de diffraction et d'interférences observés lors de la propagation d'énergie lumineuse au travers d'obstacle(s) ou d'orifice(s) sont les premiers phénomènes dont l'explication fait appel à la nature ondulatoire de la lumière (doc. 1). Initiée par Christian HUYGENS (1678), la théorie ondulatoire n'a cessé d'être améliorée (Thomas YOUNG, 1802 ; Augustin FRESNEL, 1815). En 1865, James MAXWELL finalise le modèle et prédit l'existence et la célérité de l'onde électromagnétique.

#### Définition 1 : Nature ondulatoire de la lumière

La lumière est une onde électromagnétique (OEM) qui :

- est un phénomène vibratoire qui se propage dans le vide et de nombreux milieux (transparents ou non) de longueur d'onde  $\lambda$  ou de fréquence  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  ;
- est constituée d'un champ électrique et d'un champ magnétique oscillants, orthogonaux entre eux, et orthogonaux à la direction de propagation ;
- se propage dans le vide à la célérité  $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### Rappel

Le domaine du visible s'étend de 400 nm à 800 nm.

Depuis les travaux d'Albert EINSTEIN (1905), on sait que la lumière est constituée de particules de masse nulle : les **photons**. On parle alors de modèle **corpusculaire** ou **particulaire** de la lumière. Dans ce modèle, on considère que le rayon lumineux est la direction de propagation des photons à la vitesse  $c$ .

#### Définition 2 : Nature corpusculaire de la lumière

Une OEM, de fréquence  $\nu$ , est décrite comme étant un déplacement de photons transportant chacun un **quantum d'énergie**  $E_{\text{photon}}$  donnée par la relation de PLANCK-EINSTEIN :

$$E_{\text{photon}} =$$

avec  $E_{\text{photon}}$  en joule (J)  
 $\nu$  en hertz (Hz)  
 $h$  la constante de PLANCK qui vaut  $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

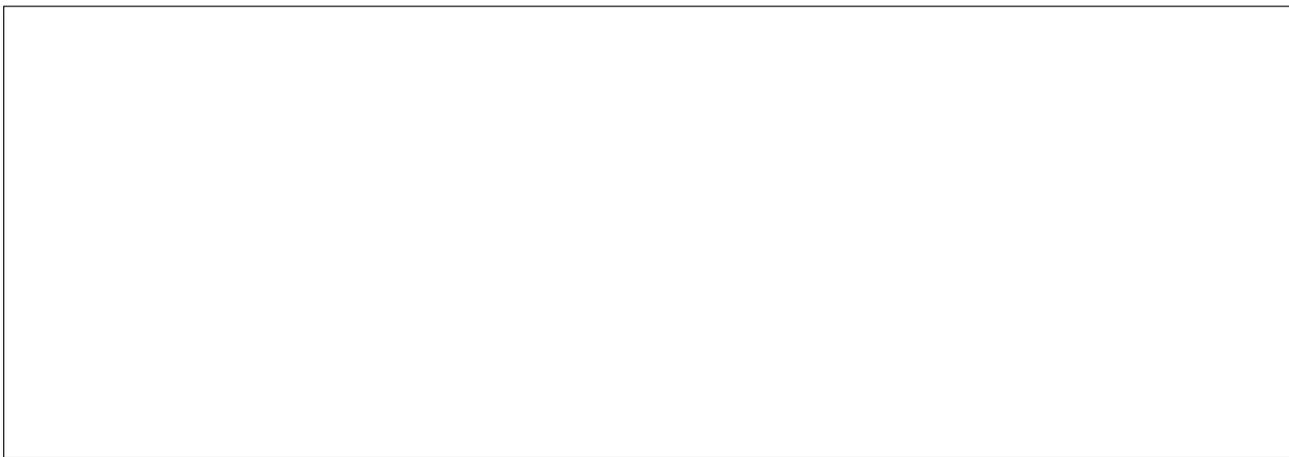
Cette formule nous montre bien la nature **ondulatoire** de la lumière (fréquence  $\nu$ ) et **corpusculaire** (énergie du photon  $E_{\text{photon}}$ ). On parle alors de **dualité onde-corpuscule**.

#### Remarque

- Plus la fréquence d'un photon est élevée (donc plus sa longueur d'onde est faible) et plus son énergie est grande.
- L'énergie d'un photon est toujours positive :  $E_{\text{photon}} > 0$
- Les énergies mises en jeu sont très faibles, on a donc inventé une nouvelle unité plus appropriée nommé l'**électron-Volt**, notée eV, telle que :  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .

#### Exercice 1

Calculer le quantum d'énergie du photon le plus énergétique de la lumière visible. Convertir en eV.



Ainsi, quand les photons vont entrer en contact avec la matière, elle va relacher des particules d'énergie  $k \times E_{\text{photon}}$ . Il y a donc **absorption** ou **émission** d'un multiple du quantum d'énergie, on parle de la **théorie des quanta**.

## B) Quantification des niveaux d'énergie des atomes

La lumière émise par un filament d'une lampe à incandescence forme un spectre lumineux continu. En remplaçant la source de lumière précédente par une lampe contenant un gaz d'un élément chimique particulier subissant une charge électrique sous faible pression, on observe seulement quelques longueurs d'onde : on parle de **spectre de raies** ou de **spectre discontinu**.

Prenons l'exemple de l'atome d'hydrogène. Du dihydrogène  $H_2$  à basse pression subit une décharge électrique qui dissocie les molécules en atomes d'hydrogène H **excités**. L'état énergétique élevé de ces atomes est passager et leur désexcitation permet l'émission de raies dont le spectre est le suivant :



Ces fines raies montrent l'existence d'une quantification de l'énergie des atomes, seules certaines valeurs d'énergie peuvent être atteintes. En 1913, Niels Bohr postule que chaque raie monochromatique du spectre d'émission est liée à la désexcitation entre deux niveaux d'énergie.

Soit deux niveaux  $n_0$  et  $n_1$  avec  $n_1 > n_0$ . La désexcitation  $n_1 \rightarrow n_0$  s'accompagne de l'émission d'une onde d'énergie  $E = E_{n_1} - E_{n_0}$ .

### Propriété 1 : Emission et absorption d'un photon

La particule, initialement dans son niveau fondamental  $E_{n_0}$ , peut passer dans le niveau excité  $E_{n_1}$  en **absorbant** un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda_{0 \rightarrow 1}$ .

La particule, initialement dans son niveau excité  $E_{n_1}$ , peut revenir à son niveau fondamental  $E_{n_0}$  en **émettant** un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda_{1 \rightarrow 0}$ .

La longueur d'onde du rayonnement absorbé et émis vérifie la relation suivante :

Ces propriétés peuvent être résumées par la figure suivante :



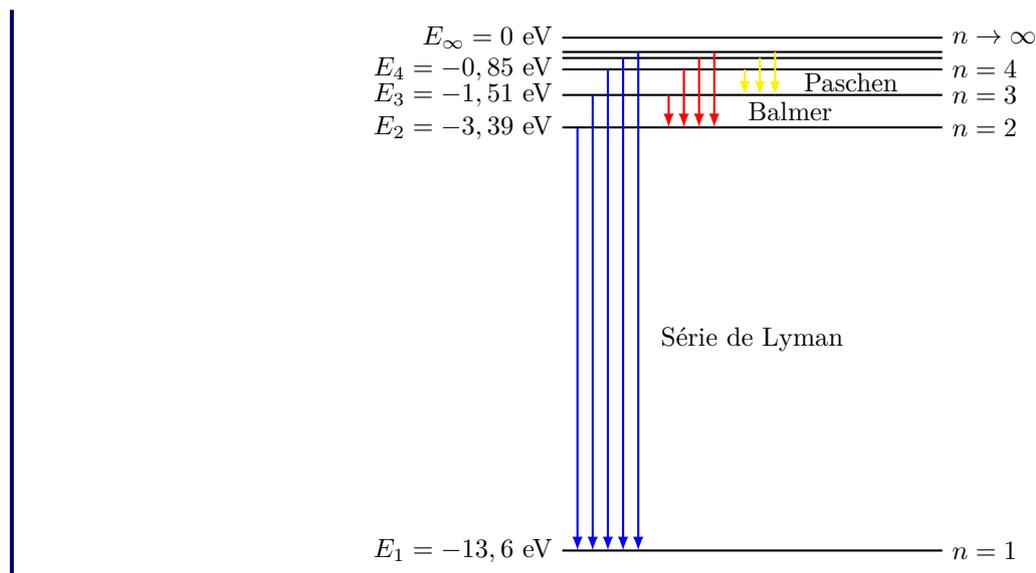
#### ✓ Exemple

Dans le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, les raies d'émission apparaissent par groupes, portant le nom du physicien qui les a découvertes. Au sein d'une même série, les raies se rapprochent quand la longueur d'onde diminue et semblent tendre vers une raie limite. Les spectroscopistes ont trouvé une règle empirique, appelée la **relation de Ritz**, donnant l'énergie de l'onde émise :

$$E = 13,6 \times \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{q^2} \right) \quad (1)$$

Avec  $p$  et  $q$  des entiers non nuls et  $p < q$ . Selon la valeur de  $p$  on retrouve les séries de raies précédentes :

- $p = 1$  : série de Lyman
- $p = 2$  : série de Balmer
- $p = 3$  : série de Paschen



### C) Trois notions fondamentales de la mécanique quantique

#### Définition 3 : Principe d'incertitude d'Heisenberg

Le principe d'incertitude d'Heisenberg stipule qu'il est impossible de connaître simultanément la position d'une particule  $x$  et sa quantité de mouvement  $p = m \times v$  avec une précision infinie.

Soit un système de masse  $m$  se trouvant à la position  $x$ , avec une incertitude sur la position  $\Delta x$  et possédant une vitesse  $v$ , avec une incertitude sur la vitesse  $\Delta v$ , alors les deux incertitudes sont reliées par l'inégalité :

$$m\Delta v\Delta x > \frac{h}{4\pi} \quad (2)$$

Cette incertitude sur la position et la vitesse est intrinsèque. Cela signifie que si l'on connaît la position d'un objet avec une incertitude nulle alors l'incertitude sur la vitesse de cet objet est infinie. Cela signifie que même si on arrive à s'affranchir des incertitudes dues aux techniques de mesures il resterait toujours une incertitude due à la physique.

#### 💡 Remarque

Ce principe d'incertitude dépend de la masse de l'objet qu'on étudie, ainsi plus la masse sera importante plus on pourra avoir une bonne précision sur la position et/ou la vitesse.

#### Document 1 : L'histoire du principe d'incertitude d'Heisenberg



#### 📺 Vidéo : Werner Heisenberg - Le principe d'incertitude - LPPV.08 - e-penser

Bruce Benamran : "Parmi les trucs qui semblent magiques en mécanique quantique, le principe d'incertitude est, sans doute avec le chat de Schrödinger, le plus célèbre. Mais tout comme c'est le cas pour le félin, vous allez voir qu'il n'y a là rien de magique. Restez curieux, et prenez le temps d'e-penser".

<https://www.youtube.com/watch?v=HqyJ7-ibUmo>

#### Définition 4 : La dualité onde-corpuscule

En physique classique, la notion d'onde et de corpuscule sont deux concepts distincts :

- Un **corpuscule** est un « petit grain » de matière localisée, sa vitesse et sa trajectoire peuvent être connues.
- Une **onde** n'est pas localisée et possède une étendue spatiale, on ne peut pas parler de trajectoire à proprement parler. Elle ne transporte pas de matière mais de l'énergie à une certaine vitesse.

La lumière a déjà été décrite comme étant à la fois une onde et constitués de corpuscules (les photons). On parle de dualité onde – corpuscule. En 1924, L. De Broglie étend cette notion à toute particule en mouvement, en particulier les **électrons**.

#### Document 2 : Expérience : Mise en évidence de la dualité onde-corpuscule



##### ■ Vidéo : Dr Quantum : Expérience des fentes de Young

Certaines expériences permettent d'observer un comportement corpusculaire des électrons, d'autres expériences permettent d'observer un comportement ondulatoire. On utilise donc deux modèles distincts en fonction de ce que l'on souhaite décrire, mais la réalité est sûrement plus complexe. Une expérience permet de mettre en évidence cette dualité : l'expérience de la double fente de Feynman, expliquée sur la vidéo suivante. <http://www.youtube.com/watch?v=7f14cVCpvDc>

#### Définition 5 : Fonction d'onde

À un électron dans un atome, on associe une **fonction d'onde** (appelée orbitale atomique **OA**), notée  $\Psi(x, y, z, t)$ , qui dépend des coordonnées spatiales de l'électron et du temps. Elle n'a pas de sens physique mais contient toutes les informations concernant l'électron.

Cette fonction d'onde  $\Psi(x, y, z, t)$  est associée à l'énergie totale de l'électron (énergie potentielle d'interaction de l'électron avec le noyau et les autres électrons et énergie cinétique lié à son mouvement) grâce à une équation, appelée équation de Schrödinger<sup>1</sup>, dont elle est solution.

Si la fonction d'onde n'a pas de sens physique en revanche, le carré de son module  $|\Psi|^2$  représente la **densité de probabilité** de présence de l'électron (c'est-à-dire la probabilité de présence de l'électron par unité de volume, une sorte de probabilité volumique). On peut alors calculer la probabilité de présence d'un électron  $dp$  au point  $M(x, y, z)$  dans un petit élément de volume  $dV$  *via* la formule :

$$dp = |\Psi|^2 dV \iff p_{\Psi}(V) = \int_0^V |\Psi|^2 dV \quad (3)$$

L'expression mathématique de la fonction d'onde fait apparaître des nombres quantifiés (qui ne peuvent prendre que certaines valeurs), appelés nombres quantiques orbitaux, notés  $\ell$ , et  $m_{\ell}$  (*cf.* ci-après).

On ne dira donc plus pour les électrons qu'ils « gravitent » autour du noyau, ni qu'ils sont sur une orbite. On parlera de **densité électronique** ou de **nuage électronique**.

1. Hors-programme

## III Description quantique de l'électron de l'atome d'hydrogène

### A) Nombre quantique principal $n$ et couches électroniques

#### Propriété 2 : L'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène

L'énergie de cet électron peut prendre une infinité de valeurs discrètes possibles telles que :

$$E_n =$$

avec  $E_0 = 13,6$  eV, le Rydberg

$n$  le niveau considéré ( $n \geq 1$  et  $n \in \mathbb{N}$ )

Ce qui nous donne le diagramme énergétique suivant :

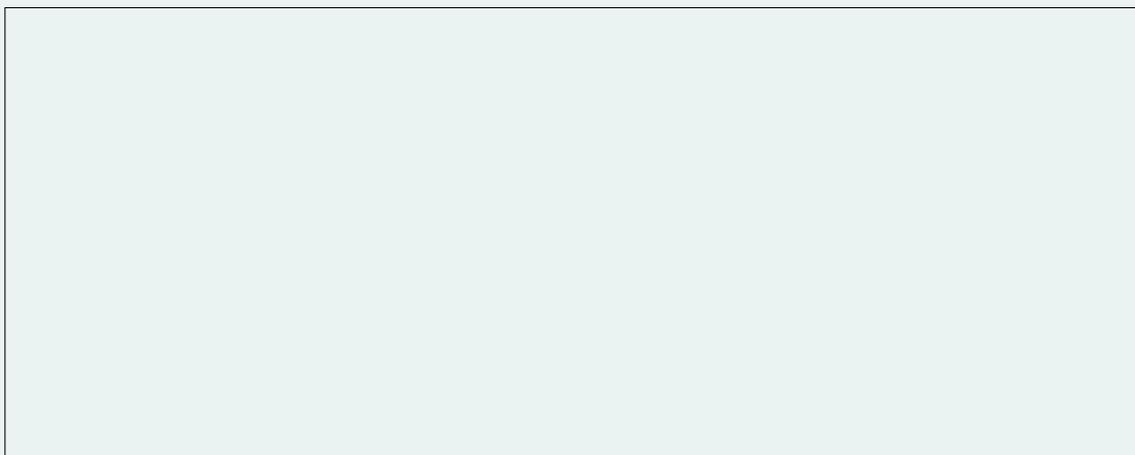
$$\begin{array}{l} E_\infty = 0 \text{ eV} \text{ ————— } n \rightarrow \infty \\ E_4 = -0,85 \text{ eV} \text{ ————— } n = 4 \\ E_3 = -1,51 \text{ eV} \text{ ————— } n = 3 \\ E_2 = -3,39 \text{ eV} \text{ ————— } n = 2 \end{array}$$

$$E_1 = -13,6 \text{ eV} \text{ ————— } n = 1$$

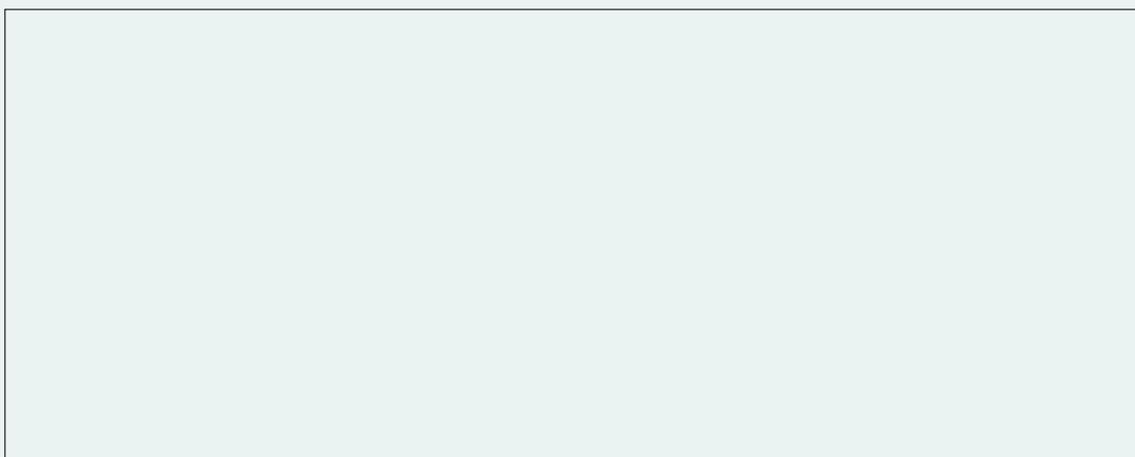
- On appellera le niveau d'énergie  $n = 1$  le niveau **fondamental** ;
- Tous les niveaux tels que  $n \geq 2$  seront dits **excités** ;
- Le niveau tel que  $n = \infty$  correspond à un état dans lequel noyau et électron ne sont plus en interaction, il s'agit donc de l'**ionisation**. Par convention  $E_\infty = 0$  eV.

#### Exercice 2

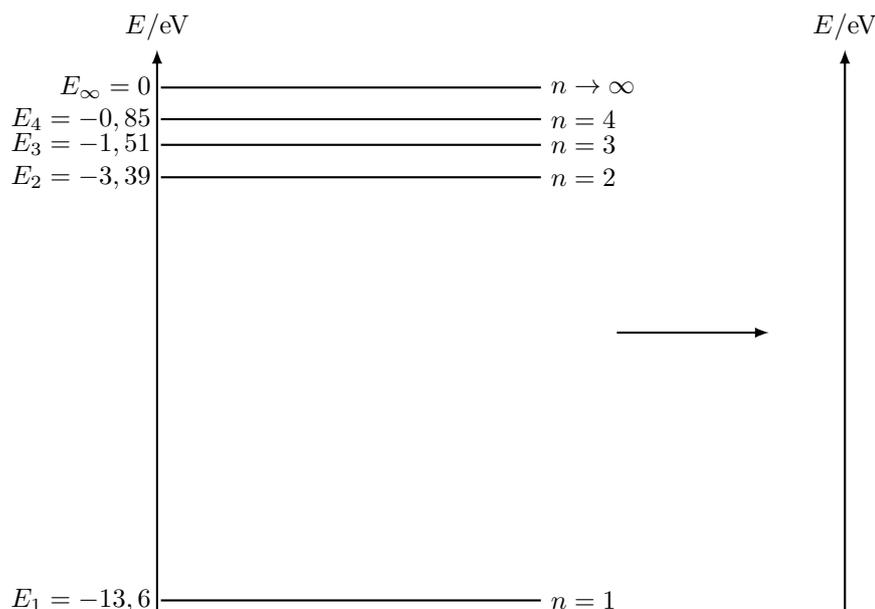
Calculer, en joules, l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à l'atome d'hydrogène pour le faire passer de son état fondamental à l'état ionisé.

**B) Nombre quantique secondaire  $\ell$  et sous-couches électroniques****Définition 6** : Le nombre quantique secondaire  $\ell$ 

L'ensemble  $(n, \ell)$  désigne une sous-couche électronique.

**✓ Exemple****C) Nombre quantique magnétique  $m_\ell$  et notion d'orbitale atomique (OA)****Définition 7** : Le nombre quantique magnétique  $m_\ell$ 

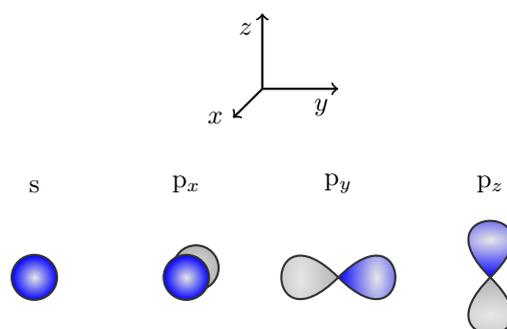
Nous pouvons donc affiner le diagramme énergétique précédemment proposé pour l'atome d'hydrogène :



⚠ **Attention** : Seuls l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes (ion ne comportant qu'un seul électron comme  $\text{He}^+$ ) ont toutes leurs sous-couches ayant même valeur de  $n$  **dégénérées** c'est-à-dire de même énergie. Pour les atomes polyélectroniques, ce n'est pas le cas (*cf.* ci-après).

#### D) Représentation des orbitales atomiques $s$ et $p$

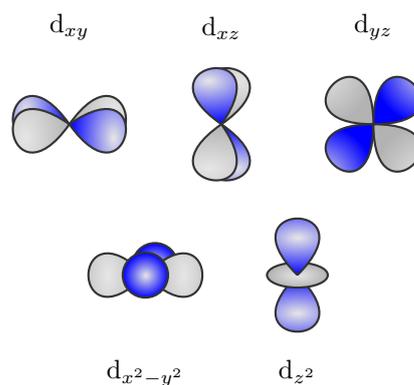
On représente de manière simplifiée les orbitales atomiques en dessinant la forme des **surfaces d'isodensité**, surface délimitant un volume à l'intérieur duquel la probabilité  $p$  de trouver l'électron vaut une valeur fixée. La valeur du nombre quantique secondaire  $\ell$  permet de juger des directions de l'espace où il est le plus probable de trouver l'électron.



Les orbitales  $p$  ont un côté clair et un côté sombre. Ces couleurs désignent le "signe" du lobe et leur connaissance est nécessaire pour former des liaisons interatomiques intramoléculaires.

### 💡 Remarque

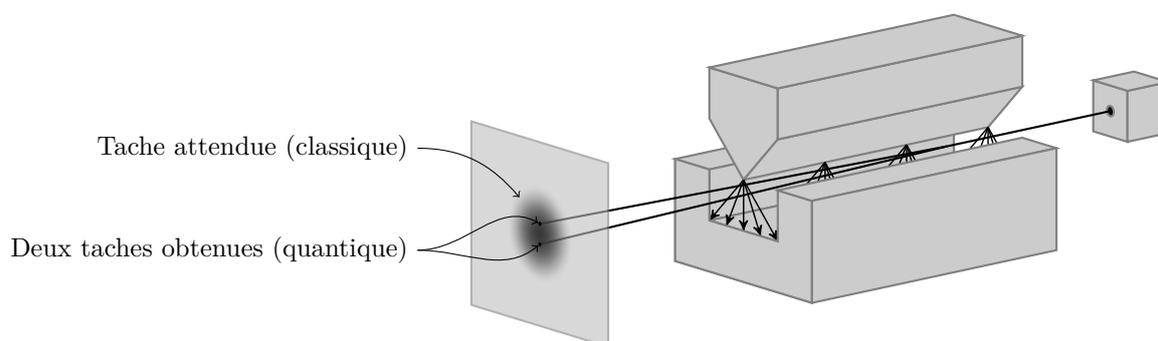
Pour information, les orbitales  $d$ , qui ne sont pas au programme, ont la forme suivante :



## III Description des atomes polyélectroniques

### A) Spin électronique et principe de Pauli

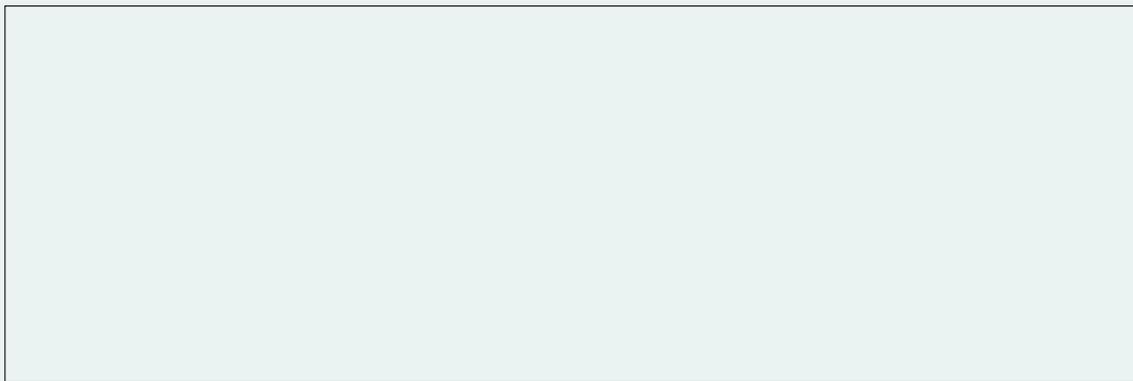
En février 1922, O. Stern et W. Gerlach, ont mis en évidence que les électrons possèdent des propriétés magnétiques quantiques. L'expérience qu'ils ont menée consiste à faire passer des atomes d'argent dans un champ magnétique non uniforme de direction verticale. Les atomes d'argent dans leur état fondamental ayant un moment cinétique nul, leur moment magnétique orbital associé est nul également. Ainsi, le faisceau ne devrait classiquement pas subir l'influence du champ magnétique (tache centrale attendue).



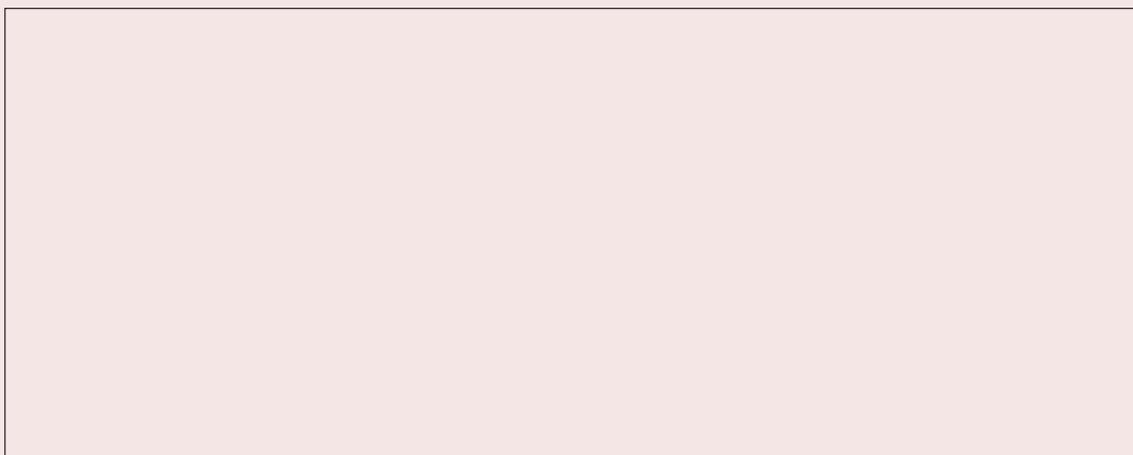
Cependant, l'expérience montre que le faisceau se sépare en deux (deux taches obtenues). On ne peut donc pas attribuer ce résultat à un moment cinétique orbital. On explique ce phénomène en introduisant une observable de nature essentiellement quantique : le **moment cinétique de spin**, ou plus simplement **spin**.

### 💡 Remarque

Une image en mécanique classique compare le spin à un mouvement de rotation de l'électron sur lui-même, d'où le nom *spin*. Ce n'est pas la réalité physique, mais les calculs quantiques permettent cette analogie.

**Définition 8 : Nombre quantique de spin**

Un électron est donc décrit par quatre nombre quantique : les trois nombres quantiques décrivant l'OA  $(n, \ell, m_\ell)$  dans laquelle il se trouve et le nombre quantique de spin  $m_s$ . Pour les atomes polyélectroniques, les quatre nombres quantiques décrivant un électron ne peut pas prendre n'importe quelles valeurs :

**Propriété 3 : Principe d'exclusion de Pauli****Document 3 : Les nombres quantiques et le spin****■ Vidéo : Le Spin - 38 - e-penser**

Bruce Benamran nous propose ici un tour d'horizon des nombres quantiques et notamment du spin. Cette vidéo résumée est parfaite pour les étudiant · e · s ayant relu les parties précédentes et désireu · x · ses d'aller un peu plus loin.

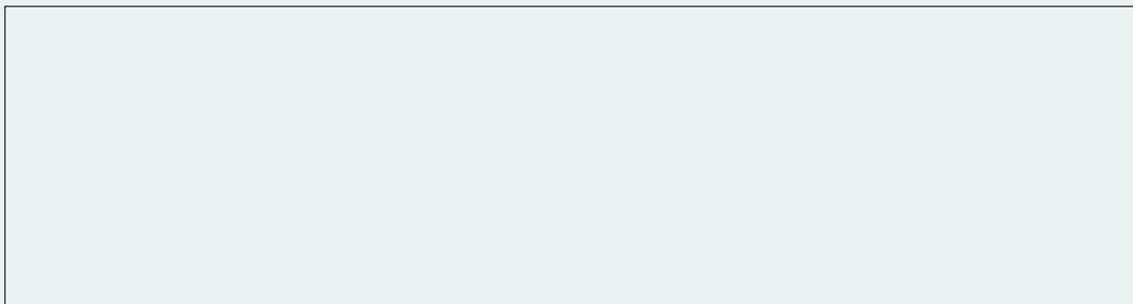
<https://www.youtube.com/watch?v=015hYimr1a0>

**B) Règle de Klechkowski**

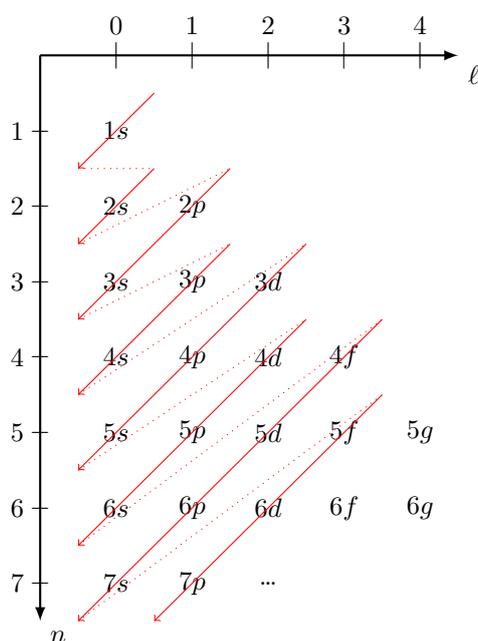
Les niveaux d'énergie des OA diffèrent pour les atomes polyélectroniques et la dégénérescence des couches électroniques est levée :

- L'énergie des OA diminue avec  $Z$  ;
- Les OA de deux sous-couches différentes d'une même couche électronique ne possèdent plus la même énergie : la règle de Klechkowski permet de classer les OA par énergie croissante.

### Définition 9 : Règle de Klechkowski



### Moyen mnémotechnique pour l'évolution des énergies des OA



### Nouveau diagramme énergétique



### C) Configuration électronique

Établir la configuration électronique atomique consiste à indiquer la répartition des électrons dans les différentes orbitales atomiques. L'état fondamental est tel que toutes les OA de plus basses énergies sont occupées, les autres états sont dits excités.

Ainsi, connaissant l'ordre énergétique des sous-couches, on peut déterminer la configuration électronique des atomes dans leur état fondamental. On notera l'OA par les deux nombre  $n$  et  $\ell$  qui la caractérise puis on indiquera, en exposant, le nombre d'électrons présents dans l'OA en veillant à respecter le principe d'exclusion de Pauli.

#### ✓ Exemple

Li ( $Z = 3$ ) :

C ( $Z = 6$ ) :

Cl ( $Z = 17$ ) :

Fe ( $Z = 26$ ) :

### Propriété 4 : Règle de Hund

Lorsque les électrons occupent des orbitales atomiques dégénérées, la configuration la plus stable correspond à celle où le nombre d'électrons de même spin est maximal.

⚙️ **Déduction** À cause de cette règle de Hund, la règle de Klechkowski va admettre quelques exceptions.

Les configurations telles que les couches soient **remplies** ou à **demi-remplies** entraînent une **grande stabilité** de la configuration.

#### ✓ Exemple

Cr ( $Z = 24$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4 \implies$

Cu ( $Z = 29$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 \implies$

## D) Les ions monoatomiques

### Définition 10 : Électrons de valence et électrons de cœur

#### ✓ Exemple

O ( $Z = 8$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^4 \implies$

Ti ( $Z = 22$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2 \implies$

Ainsi pour trouver la configuration électronique des ions, il suffit de :

- Pour les **anions**, de rajouter un électron (ou plusieurs) électrons à la configuration électronique de l'état fondamental en respectant les règles édictées précédemment ;
- Pour les **cations**, d'arracher en premier ceux de plus grand nombre quantique principal  $n$ .

#### ✓ Exemple

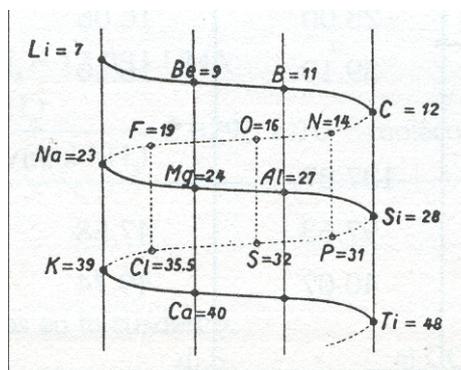
Na ( $Z = 11$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \implies \text{Na}^+ (Z = 11) :$

Fe ( $Z = 26$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 \implies \text{Fe}^{2+} (Z = 26) :$

## IV Élaboration de la classification périodique des éléments

### A) Les premières classifications

- **1817 puis 1829** : Le chimiste allemand **A. Johann Wolfgang Döbereiner** (1780-1849) montrait l'existence de propriétés chimiques similaires entre certains éléments, qu'il classa en **familles** appelées **triades** : le chlore, le brome et l'iode sont des halogènes ; le lithium, le sodium et le potassium sont des métaux alcalins ; le calcium, le strontium et le baryum sont des métaux alcalino-terreux... Chose curieuse, l'élément central de la *triade* présentait chaque fois une masse égale à la moyenne arithmétique de celles des deux autres. Vers 1850, les chimistes avaient identifié une vingtaine de triades.
- **1860** : Le chimiste italien **Stanislo Cannizzaro** (1826-1910) réussit à trouver la masse atomique de certains gaz ou éléments volatils. À partir de cette date, tous les chimistes utilisèrent les mêmes masses atomiques et les mêmes formules.
- **1862** : Le géologue français **Alexandre-Émile Béguyer de Chancourtois** (1820-1886) dispose les éléments connus par ordre de masses atomiques sur une spirale enroulée appelée **vis tellurique**. Il place les familles d'éléments sur des lignes verticales du cylindre parallèles à son axe. Malheureusement, une erreur d'édition fait paraître son article sans schéma : peu de gens lurent l'article ou le comprirent.



- **1864** : Le chimiste et musicien anglais **John Alexander Newlands** (1837-1898) reprend la classification par masse atomique croissante et attribue à chaque élément un numéro d'ordre (1,2,3...). Il remarque que le huitième présente des analogies avec le premier, le neuvième avec le second et propose alors une **loi des octaves**. Ce nom prête à sourire et ses contemporains ne s'intéresseront pas à ses travaux.

No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
H 1	F 8	Cl 15	Co & Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Os 51
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 24	Sr 31	Cd 38	Ba & V 45	Hg 52
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 25	Ce & La 33	U 40	Ta 46	Tl 53
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Pb 54
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di & Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro & Ru 35	Te 43	Au 49	Th 56

- **1864** : Le chimiste britannique **William Odling** (1829-1921) proposa à son tour une classification périodique de 57 des 60 éléments connus par masses atomiques croissantes, pour la première fois en 18 colonnes.
- **1869** : Le chimiste russe **Dimitri Ivanovitch Mendeleïev** (1834-1907) publie sa célèbre classification périodique des éléments dans un article intitulé : "*Relation entre les propriétés et les poids atomiques des éléments chimiques*".

### B) Mendeleïev met de l'ordre dans la chimie

Lors de ses travaux, Mendeleïev constate qu'en rangeant les éléments par ordre de masse atomique croissante, leurs propriétés chimiques se modifient régulièrement d'un élément à l'autre pour subir à un moment donné une

modification brusque. C'est ainsi qu'il range les éléments chimiques dans une première ligne horizontale ou **période** de sa classification en la commençant par un métal alcalin et en la finissant à ce changement brusque. Ainsi des éléments aux propriétés similaires se trouvaient alignés dans les colonnes du tableau.

Une des audaces de Mendeleïev fut qu'il n'hésita pas à replacer le tellure avant l'iode pensant qu'il devait y avoir une erreur dans la mesure de la masse du tellure, ce qui fut confirmé par la suite.

La plus brillante idée de Mendeleïev a été de laisser vacantes certaines cases dans le tableau, avec l'hypothèse d'une identification ultérieure des éléments manquants comme le montre la figure suivante.

**ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.**  
ОСНОВАННОЙ НА ВѢСЪ АТОМНОМЪ ВѢСЪ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

		Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
		V = 51	Nb = 94	Ta = 182.
		Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
		Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
		Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198.
		Ni = 59	Pd = 106,4	O = 199.
		Co = 59	Pi = 106,4	O = 199.
		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
H = 1				
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,4	Cd = 112
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?
	F = 19	Cl = 35,4	Br = 80	I = 127
	Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4
			Cs = 133	Tl = 204.
			Ca = 40	Sr = 87,4
			Ba = 137	Pb = 207.
			? = 45	Ce = 92
			?Er = 56	La = 94
			?Yt = 60	Di = 95
			?In = 75,4	Th = 118?

Д. Менделѣевъ

Du fait de la périodicité des propriétés physico-chimiques, Mendeleïev prévoyait certaines propriétés aux éléments chimiques alors inconnus, qui ont été vérifiées par les découvertes scientifiques qui ont suivies. Le tableau suivant présente à gauche, les prédictions de Mendeleïev (pour un élément inconnu Mendeleïev donne le nom de l'élément qui le précède dans sa classification, le préfixe éka-, signifiant "après lui") et à droite les vérifications ultérieures après découvertes des éléments qui n'étaient pas connus du temps de Mendeleïev.

Prédictions	Déterminations
<b>Eka-bore</b>	<b>Scandium</b> (1879)
Poids atomique : 44	43,79
Oxyde : $Eb_2O_3$	$Sc_2O_3$
Sulfate : $Eb_2(SO_4)_3$	$Sc_2(SO_4)_3$
<b>Eka-aluminium</b>	<b>Gallium</b> (1875)
Poids atomique : 68	69,9
Volume atomique : 11,5	11,7
<b>Eka-silicium</b>	<b>Germanium</b> (1886)
Poids atomique : 72	72,3
Volume atomique : 13	13,2
Oxyde : $EsO_2$	$GeO_2$
Chlorure : $EsCl_4$	$GeCl_4$
T <sub>éb</sub> chlorure < 100 °C	86 °C
Densité du chlorure : 1,9	1,887

Cette classification a rapidement emporté l'adhésion de la communauté scientifique internationale car elle classait les 69 éléments connus et servait de guide pour la recherche de nouveaux éléments.

### C) Les évolutions après Mendeleïev

— **1894** : Découvertes des gaz nobles et ajout d'une dix-huitième colonne au tableau périodique.

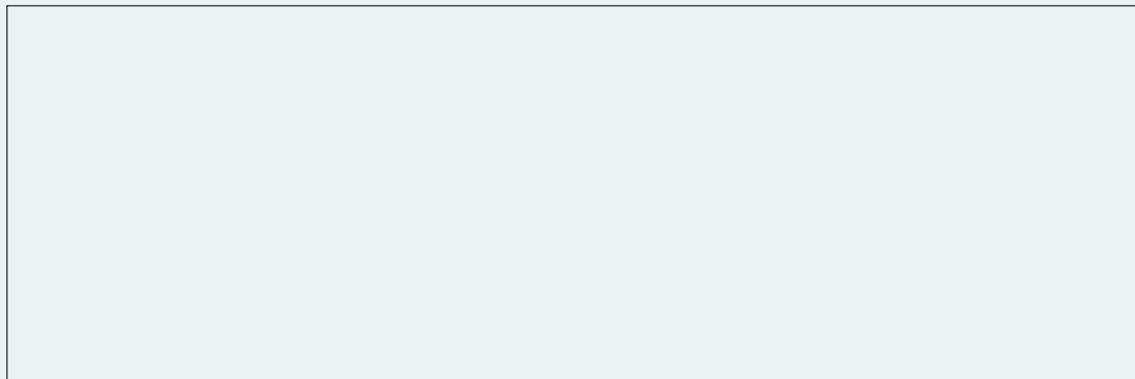
- **1913** : Découverte du nombre de charges positives  $Z$  dans le noyau atomique qui permet désormais de classer les éléments selon  $Z$  et non selon leur masse.
- **1955** : Hommage à Mendeleïev en nommant l'élément de numéro atomique 101 le Mendélévium.

## V Étude de la classification périodique actuelle

### A) Principe de construction

La classification périodique actuelle est fondée sur la configuration électronique des atomes.

#### Définition 11 : Principes de construction



Les éléments dont le nombre d'électrons implique un remplissage des orbitales de valence  $nd$  sont placés sur la  $n + 1^{\text{ème}}$  ligne. Ainsi, la classification périodique fait apparaître, à partir de la  $4^{\text{ème}}$  période, un bloc de 10 colonnes pour les éléments possédant des orbitales de valence de type  $nd$ . Le même phénomène se produit concernant les OA  $4f$  à la  $6^{\text{ème}}$  période.

### B) Notions de blocs et de familles chimiques

On peut diviser le tableau périodique en différents blocs :

- le **bloc  $s$**  correspond aux deux premières colonnes hormis l'hélium ;
- le **bloc  $p$**  correspond aux colonnes 13 à 18, c'est-à-dire aux éléments dont la dernière sous-couche en cours de remplissage est une  $np$  ;
- le **bloc  $d$**  correspond aux dix colonnes de la 3 à la 12, c'est-à-dire aux éléments dont la dernière sous-couche en cours de remplissage est une  $(n - 1)d$  ;
- le **bloc  $f$**  est placé sous le tableau périodique, il correspond aux éléments dont la dernière sous-couche en cours de remplissage est une  $(n - 2)f$ .

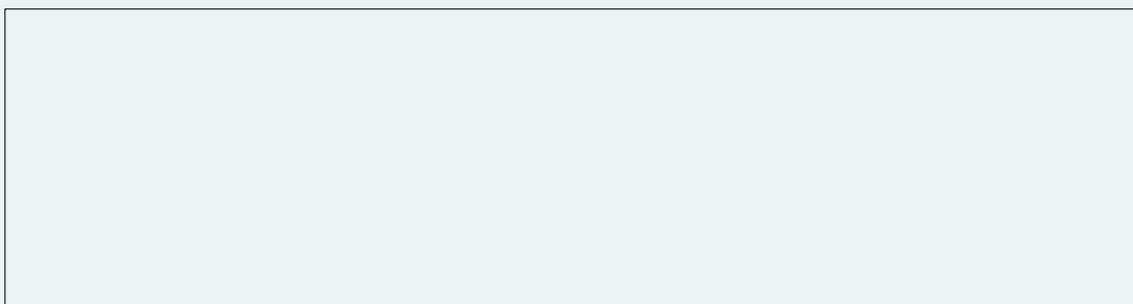
On peut diviser le tableau par famille chimique, ainsi on appellera :

- **alcalins** : les éléments de la première colonne sauf l'hydrogène ;
- **amcalino-terreux** : les éléments de la deuxième colonne ;
- **chalcogènes** : les éléments de la  $16^{\text{ème}}$  colonne ;
- **halogènes** : les éléments de la  $17^{\text{ème}}$  colonne ;
- **gaz nobles** : les éléments de la dernière colonne.

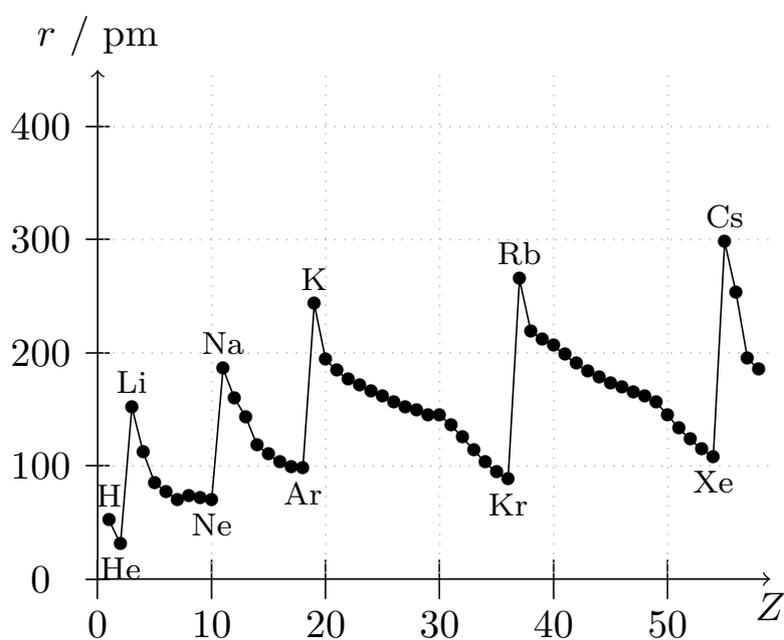
## C) Le rayon atomique et son évolution dans la classification périodique

### Définition 12 : Rayon atomique

Il existe plusieurs définitions du rayon atomique :



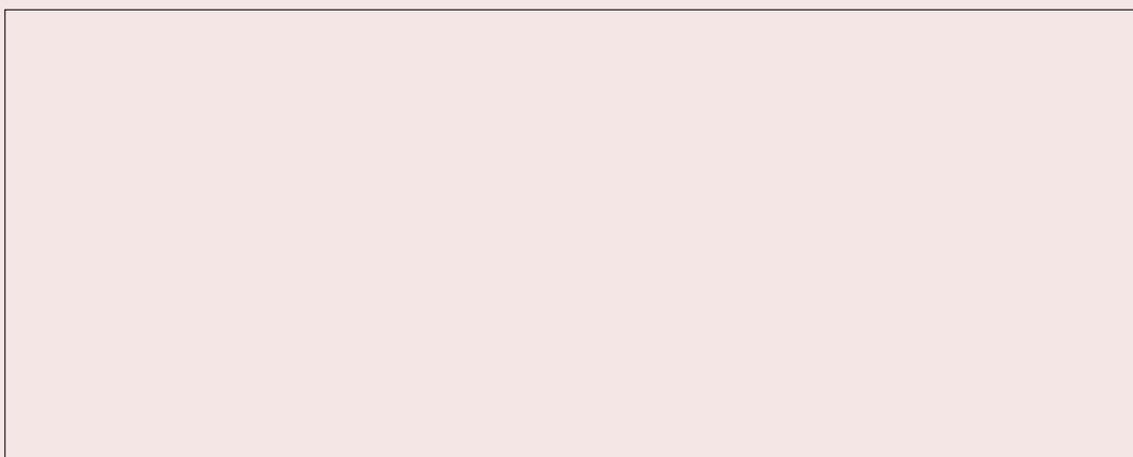
La figure suivante présente l'évolution du rayon atomique orbitalaire des 59 premiers éléments suivant leur numéro atomique :



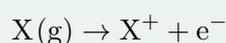
**Propriété 5 : Évolution du rayon dans la classification****Évolution :**

La tendance est la suivante : le rayon atomique augmente :

- en descendant le long d'une colonne,
- de la droite vers la gauche sur une période.

**Raisons :****D) L'énergie de première ionisation et son évolution dans la classification périodique****Définition 13 : Énergie de première ionisation**

L'**énergie de première ionisation**, notée  $E.I_1$  est l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome à l'état gazeux dans son état fondamental pour lui arracher un électron :



Elle s'exprime en eV et  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , elle est toujours positive.

**💡 Remarque**

L'état gazeux permet de négliger les interactions avec les atomes car ils sont espacés.

### Propriété 6 : Évolution de l'énergie de première ionisation dans la classification

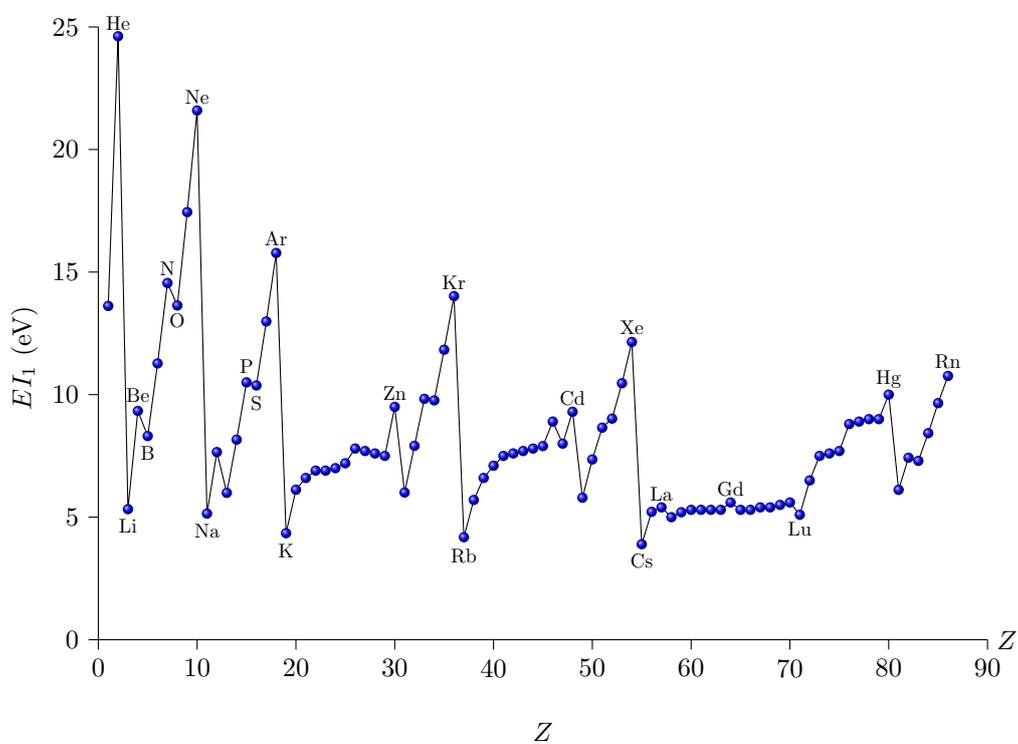
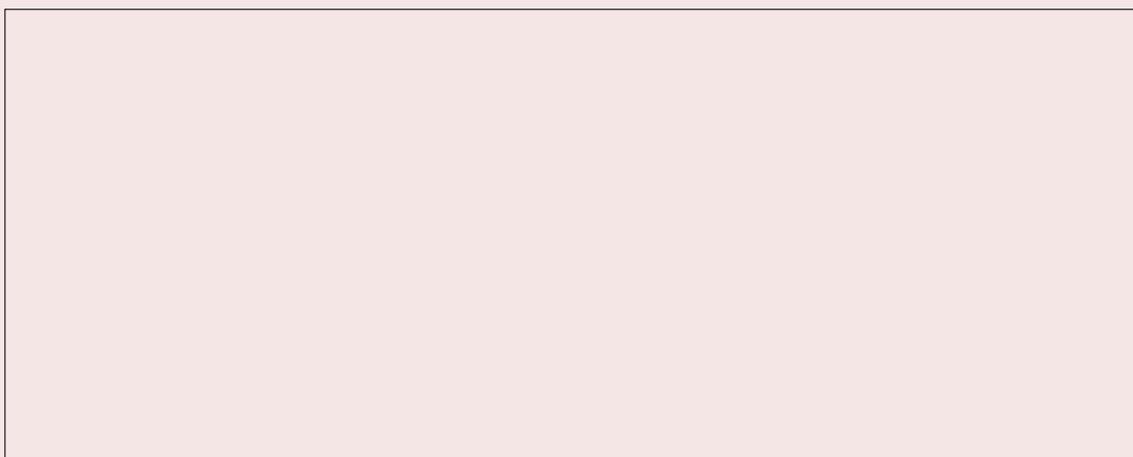
Plus un électron est lié au noyau et plus l'énergie de première ionisation est élevée.

#### Évolution :

La tendance est la suivante : l'énergie de première ionisation augmente :

- en montant le long d'une colonne,
- de la gauche vers la droite sur une période.

#### Raisons :

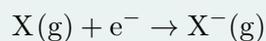


**Anomalie :** Exemple passage de l'atome d'azote à l'atome d'oxygène

### E) L'énergie de premier attachement et son évolution dans la classification périodique

#### Définition 14 : Énergie de premier attachement

L'énergie de premier attachement, notée  $A_1$ , est l'énergie mise en jeu pour apporter un électron à l'atome gazeux :



En général,  $A_1 < 0$  ( $A_1 > 0$  si c'est difficile d'apporter un  $e^-$ ).

#### Propriété 7 : Évolution de l'énergie de premier attachement dans la classification

##### Évolution :

La tendance est la suivante : l'énergie de premier attachement :

- augmente de la droite vers la gauche sur une période ;
- n'évolue pas le long d'une colonne.

##### Raisons :

## F) L'électronégativité et son évolution dans la classification périodique

### Définition 15 : L'électronégativité

On appelle **électronégativité**, notée  $\chi$ , la grandeur physique qui caractérise l'aptitude d'un atome **A** à attirer les électrons de l'atome **B** au sein de la liaison covalente **A-B**. Cette grandeur physique est généralement donnée **sans dimension**.

### Électronégativité de Mulliken :

L'électronégativité de Mulliken est définie par :

$$\chi_M = k_M \left( \frac{E.I_1 - A_1}{2} \right) \quad (4)$$

La constante  $k_M$  s'exprime en  $\text{eV}^{-1}$  ou en  $\text{molkJ}^{-1}$  (unité opposée aux unités de  $E.I_1$  et  $A_1$ ). À l'origine, Mulliken a proposé  $k_M = 1 \text{ eV}^{-1}$  (échelle absolue).

L'électronégativité de Mulliken peut-être reliée à l'aptitude d'un atome à céder ou à capter des électrons et donc à son caractère réducteur ou oxydant :

- Un atome au caractère réducteur marqué cède facilement un électron ( $E.I_1$  faible) mais accepte difficilement un électron ( $A_1 > 0$  forte). Par conséquent son électronégativité est faible.
- Un atome au caractère oxydant marqué cède difficilement un électron ( $E.I_1$  élevée) mais accepte facilement un électron ( $A_1 < 0$  faible). Par conséquent son électronégativité est forte.

### Électronégativité de Pauling :

Il existe plusieurs définitions de l'électronégativité notamment celle de Pauling qui est la plus usitée. Sa méthode permet de calculer non pas une valeur absolue de l'électronégativité mais bien une différence :

Soit la réaction de dissociation de la liaison **A-B** :

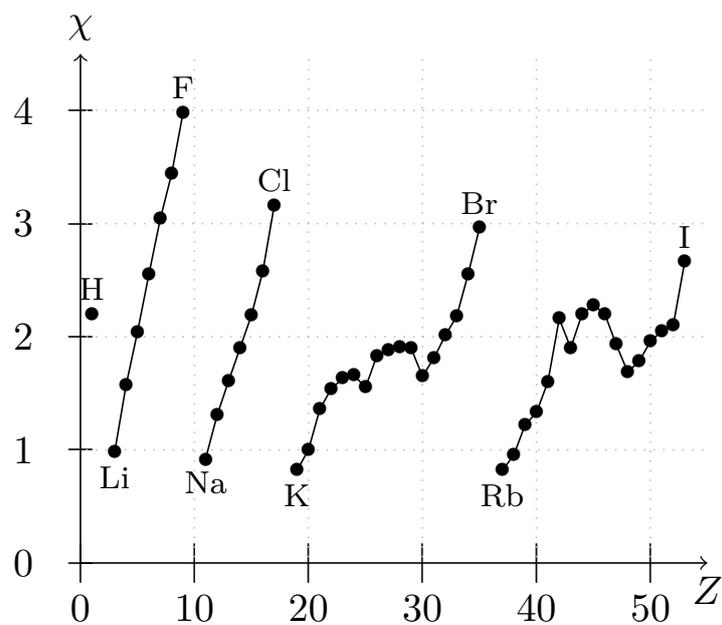


On note  $D_{\text{A-B}}$  l'énergie molaire de dissociation qui correspond à cette réaction. Dans le même temps, on note aussi  $D_{\text{A-A}}$  l'énergie molaire de dissociation de la liaison **A-A** et  $D_{\text{B-B}}$  l'énergie molaire de dissociation de la liaison **B-B** telles que  $D_{\text{A-B}} > D_{\text{A-A}}, D_{\text{B-B}}$ .

Pauling propose alors une mesure de la différence d'électronégativité  $\Delta\chi_P = \chi_P(\text{A}) - \chi_P(\text{B})$  :

$$|\Delta\chi_P| = k\sqrt{D_{\text{A-B}} - \sqrt{D_{\text{A-A}} \times D_{\text{B-B}}}} \quad (6)$$

La figure suivante présente l'évolution de l'électronégativité de Pauling des 53 premiers éléments (hors gaz nobles) suivant leur numéro atomique :



### Propriété 8 : Évolution de l'électronégativité de Pauling dans la classification

#### Évolution :

La tendance est la suivante : l'électronégativité augmente :

- en montant le long d'une colonne,
- de la gauche vers la droite sur une période.

#### Raisons :