

Classification périodique des éléments

2

La classification périodique des éléments est l'objet le plus œcuménique de la chimie : du laboratoire de chimie la plus théorique à la plus appliquée, elle semble être un point de référence. Existant depuis deux siècles, elle n'a eu de cesse d'être complétée et perfectionnée mais jamais elle n'a été remise en cause, et surtout pas par l'avènement de la chimie quantique qui a précisément justifié sa forme actuelle. Historiquement attribuée à Dimitri Ivanovitch MENDELEIEV, elle témoigne des ressemblances chimiques entre éléments, à intervalle périodique de numéros atomiques. La classe de seconde a vu l'introduction de la structure de l'atome et la répartition des électrons en différentes couches, ainsi qu'une présentation de la structure actuelle de la classification périodique. La notion d'électronégativité a été évoquée en terminale, en lien avec la position d'un élément dans la classification périodique. Le but est ici d'approfondir ces notions et de mettre en évidence les principales propriétés chimiques des éléments en fonction de leur localisation dans la classification périodique.

La réactivité chimique d'un élément est liée au comportement de certains de ses électrons, aussi nous présenterons une introduction à la chimie quantique qui gouverne le comportement des électrons dans l'atome. Cette présentation s'appuie sur la dualité onde-corpuscule rencontrée en terminale. Nous étudierons la structure de la classification périodique à la lumière des principaux résultats de chimie quantique. L'évolution de plusieurs paramètres atomiques au sein de cette classification (énergie d'ionisation, affinité électronique, électronégativité...) sera mise en évidence. Certaines familles retiendront notre attention : les principales caractéristiques physico-chimiques des halogènes, métaux alcalins, métaux alcalino-terreux et métaux de transition seront évoquées.

1 Structure de l'atome

1.1 Protons, neutrons et électrons

Premières expériences de caractérisation de l'atome : l'électron

L'une des premières expériences visant à identifier les sous-structures de l'atome fut réalisée par J.J. THOMSON en 1897. THOMSON découvrit que lorsqu'on appliquait une importante différence de potentiel entre deux électrodes scellées aux extrémités d'un tube en verre dans lequel règne un vide partiel, une décharge électrique (courant lumineux) était émise par la cathode (électrode négative). Ce rayon provenant de l'électrode négative était dévié (repoussé) par le pôle négatif d'un champ électrique extérieur (figure 2.1). THOMSON émit l'hypothèse

que ce rayon était composé de particules négatives appelées aujourd'hui **électrons**, et portant une charge électrique $q = -e$.

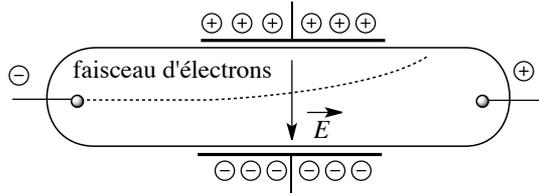


FIGURE 2.1 – Expérience de THOMSON

Une expérience a permis de mesurer le rapport e/m de l'électron (avec e la charge électrique et m la masse), en étudiant la trajectoire du faisceau dans un tube où est appliqué à la fois un champ électrique et un champ magnétique. Le champ magnétique peut être engendré perpendiculairement à la trajectoire des électrons par deux bobines de HELMHOLTZ placées de part et d'autre du tube (figure 2.2).

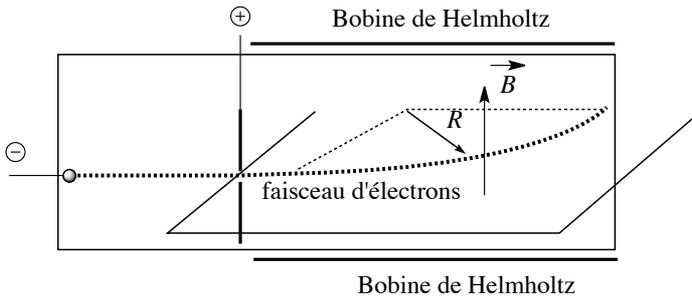


FIGURE 2.2 – Mesure du rapport e/m de l'électron

Sous l'effet de la force magnétique :

$$\vec{f} = -e\vec{v} \wedge \vec{B}$$

la trajectoire initialement rectiligne du faisceau d'électrons accéléré sous une tension U à la vitesse v se déforme en cercle de rayon R avec :

$$v = \frac{e}{m}RB \quad \text{et} \quad eU = \frac{1}{2}mv^2.$$

⚠ $\vec{v} \wedge \vec{B}$ désigne une opération, appelée produit vectoriel, qui construit un vecteur à partir de deux vecteurs, avec $\|\vec{v} \wedge \vec{B}\| = \|\vec{v}\| \cdot \|\vec{B}\| \sin \theta$ avec θ l'angle entre les vecteurs \vec{v} et \vec{B} . Le vecteur $\vec{v} \wedge \vec{B}$ est orthogonal à la fois à \vec{v} et à \vec{B} , et de direction telle que $(\vec{v}, \vec{B}, \vec{v} \wedge \vec{B})$ soit un trièdre direct.

Ainsi :

$$\frac{e}{m} = \frac{2U}{R^2 B^2}$$

et une mesure expérimentale de R permit à THOMSON la proposition numérique :

$$\frac{e}{m} = 1,76 \cdot 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$$

où e désigne la charge électrique d'un électron (en valeur absolue) en coulomb et m la masse d'une électron en gramme.

R.A. MILLIKAN mit au point en 1909 une expérience astucieuse permettant la mesure de la charge e (et non plus celle du rapport $\frac{e}{m}$). Il observa la chute libre de gouttelettes d'huile dans un dispositif constitué par deux plaques chargées électriquement, l'une positivement (plaque supérieure) et l'autre négativement (plaque inférieure). Des rayons X ionisent les molécules présentes dans l'air situé entre les plaques et les électrons éjectés sont captés par les gouttelettes tombant sous l'effet de la gravité (voir figure 2.3). Les gouttelettes d'huile sont chargées négativement car elles ont capté un ou plusieurs électrons. Elles sont alors attirées par la plaque supérieure chargée positivement. La vitesse de chute s'en trouve affectée et une modélisation du problème permet, à partir de la vitesse de chute, une estimation de la charge e . On mesure ainsi $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (l'électron porte la charge $-1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$). À partir du rapport $\frac{e}{m}$, il est alors possible d'estimer la masse de l'électron : $m = 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ g}$.

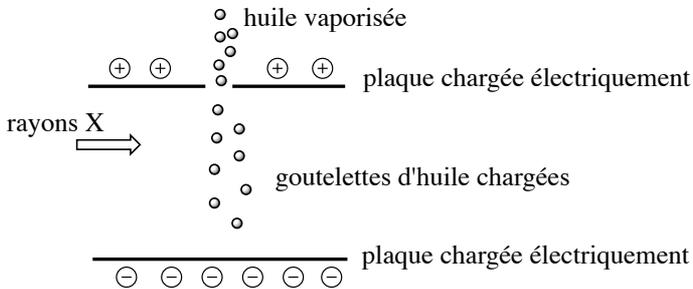


FIGURE 2.3 – Expérience de MILLIKAN

Premières expériences de caractérisation de l'atome : protons et neutrons

Les atomes sont neutres électriquement, et l'existence d'électrons chargés négativement dans toute matière implique la présence de particules chargées positivement. E. RUTHERFORD eut l'idée d'envoyer des particules (particules α) produites par une source radioactive sur une feuille d'or extrêmement mince. Il constata que la majorité des particules traversaient la feuille, mais que certaines se trouvaient déviées de façon importante. RUTHERFORD interpréta l'expérience en imaginant l'atome comme un volume essentiellement vide, l'ensemble des charges positives et toute la masse étant concentrées dans un petit volume situé au centre de l'atome et appelé **noyau**. En comptant le nombre de particules déviées dans les différentes directions, RUTHERFORD estima le diamètre d'un noyau 100000 fois plus petit que

celui d'un atome. Il découvrit par la suite que la charge positive présente dans l'atome était due à des particules qu'il nomma **protons**. Ces particules ont une charge positive égale en valeur absolue à celle d'un électron. La masse du proton est quasiment la même que celle d'un atome d'hydrogène, mais 1836 fois supérieure à celle d'un électron. Différentes expériences ont montré que la masse du noyau ne peut pas être attribuée aux seuls protons. C'est en 1932 que J. CHADWICK mit en évidence le **neutron**. Le neutron possède une masse légèrement supérieure à celle du proton et ne possède pas de charge électrique. Les caractéristiques des particules subatomiques sont ainsi résumées :

Particule	masse / kg	charge / C
Électron	$9,1094 \cdot 10^{-31}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$
Proton	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$
Neutron	$1,6749 \cdot 10^{-27}$	0

Composition du noyau ; notion d'élément chimique

L'atome est ainsi constitué d'un **noyau** (association de **protons** et de **neutrons**) autour duquel se trouvent les **électrons**. L'interaction qui assure la cohésion de l'atome est d'origine électromagnétique : attraction entre les électrons (chargés négativement, en mouvement autour du noyau) et les protons (chargés positivement, situés dans le noyau de l'atome).

Définition

Le **numéro atomique** (noté Z) correspond au nombre de protons situés dans le noyau de l'atome. Le **nombre de masse** (noté A) est pour sa part le nombre total de **nucléons** (protons + neutrons) présents dans le noyau.

Ainsi, un atome de numéro atomique Z et de nombre de masse A contient Z protons et $A - Z$ neutrons au sein de son noyau. Afin d'assurer la neutralité de l'atome, Z électrons sont liés au noyau. La structure de l'atome X est résumée sous la forme suivante :



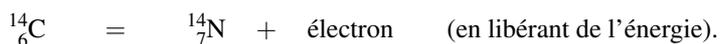
Considérons l'atome d'hélium noté ${}^4_2\text{He}$, son noyau contient deux protons et deux neutrons. L'atome étant un édifice neutre, l'atome d'hélium contient deux électrons. L'ion He^+ est un atome d'hélium ayant perdu un électron, le noyau est toujours composé de deux protons et de deux neutrons mais il ne possède plus qu'un seul électron. Pour sa part l'atome de carbone noté ${}^{12}_6\text{C}$ possède un noyau constitué de six protons et de six neutrons. L'atome de carbone contient six électrons. La donnée du numéro atomique caractérise un **élément chimique**.

Prenez garde à utiliser un vocabulaire précis, en ne confondant pas un élément chimique avec une espèce ou une entité chimique. En effet, nous réserverons le terme d'**entité chimique** pour désigner tout atome, ion, molécule, radical, *etc.* bien défini chimiquement ou isotopiquement (voir ci-après) et pouvant être identifié individuellement. Le terme **espèce chimique** désigne un ensemble d'entités moléculaires, ioniques ou atomiques identiques, et identifiables par une formule chimique.

1.2 Existence d'isotopes, masse atomique

Un élément chimique est caractérisé par son numéro atomique Z . Des noyaux de même numéro atomique Z et de nombres de masse A différents existent : ils sont qualifiés d'**isotopes**. Considérons à titre d'exemple les noyaux notés ${}^3_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$ et ${}^1_1\text{H}$. Ils constituent trois **isotopes** de l'élément hydrogène : on parle de tritium et de deutérium pour les deux premiers mais il est exceptionnel d'utiliser des noms différents pour désigner les divers isotopes. Ces trois isotopes comportent respectivement deux, un et zéro neutrons. De façon similaire, les noyaux notés ${}^{14}_6\text{C}$, ${}^{13}_6\text{C}$ et ${}^{12}_6\text{C}$ sont trois isotopes du carbone (le plus abondant à l'état naturel est le carbone ${}^{12}_6\text{C}$).

Des isotopes peuvent se révéler de **stabilités différentes**. Ainsi le carbone 12 (${}^{12}_6\text{C}$) est stable alors que le carbone 14 (${}^{14}_6\text{C}$) subit une décomposition radioactive selon l'équation :



Cette réaction est à la base d'une méthode de datation développée au chapitre 4 (*Cinétique chimique*). Des isotopes peuvent se révéler d'**abondances différentes**. L'**abondance isotopique** (exprimée en pourcentage) indique la teneur d'un échantillon donné d'un même élément chimique en chacun de ses isotopes constatés. Les pourcentages des isotopes d'un élément particulier tels qu'ils sont constatés à l'état naturel sur la Terre constituent les **abondances naturelles**, dont les valeurs sont liées à l'histoire de la formation de la Terre. Pour les éléments légers (de numéro atomique inférieur à 20), un isotope est très souvent majoritaire (par exemple ${}^{12}_6\text{C}$ pour le carbone, à hauteur de 98,9 %, ou ${}^1_1\text{H}$ pour l'hydrogène, à hauteur de 99,985 %). Ceci n'est plus vrai à numéro atomique Z élevé (par exemple le brome ne contient l'isotope majoritaire ${}^{79}_{35}\text{Br}$ qu'à hauteur de 50,6 %). Les isotopes d'un même élément diffèrent par leur masse.

La masse des atomes étant très faible, on préfère souvent utiliser une échelle de masses adaptée. La référence de cette échelle relative est l'atome ${}^{12}_6\text{C}$ pour lequel la **masse atomique** vaut 12 uma (unité de masse atomique avec $1 \text{ uma} = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$). Toutes les masses atomiques sont ensuite définies par rapport à cette valeur.



L'atome de carbone ${}^{12}_6\text{C}$ possède une masse atomique entière (l'unité de masse atomique est définie comme 1/12 de sa masse). On ne sera pas surpris de rencontrer des masses atomiques non entières pour d'autres atomes. En effet, la masse d'un ensemble de nucléons assemblés dans un noyau n'est pas égale à la somme des masses des nucléons isolés (existence d'un défaut de masse dont la description sort du cadre étudié ici).

Pour un élément naturellement présent sous forme d'un mélange d'isotopes, la masse atomique est la moyenne pondérée des masses de chaque isotope, chacune de celles-ci étant multipliée par son abondance naturelle. Ainsi, pour le chlore constitué par un mélange d'atomes ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ (abondance naturelle égale à 75,77, masse atomique égale à 34,9689 uma) et d'atomes ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ (abondance naturelle égale à 24,23, masse atomique égale à 36,9659 uma), la masse atomique est calculée par :

$$m(\text{Cl}) = 34,97 \times \frac{75,77}{100} + 36,97 \times \frac{24,23}{100} = 35,45 \text{ uma}.$$

Les masses isotopiques et les abondances naturelles peuvent être mesurées par **spectrométrie de masse**.

 La spectrométrie de masse est une technique qui obtient des informations sur la masse et la charge de particules chargées en analysant leur trajectoire en présence de champ électrique et de champ magnétique. L'exposé détaillé de cette technique dépasse le cadre de ce cours.

Exercice résolu

Isotopes du carbone

On indique pour le carbone naturel une masse atomique égale à 12,011 uma. Sachant que le carbone naturel est en première approximation un mélange des isotopes $^{13}_6\text{C}$ et $^{12}_6\text{C}$, et que la masse atomique de l'isotope $^{13}_6\text{C}$ est égale à 13,00 uma, retrouver l'abondance isotopique naturelle des isotopes $^{13}_6\text{C}$ et $^{12}_6\text{C}$.

Réponse :

La masse atomique du carbone naturel est calculée par :

$$m(\text{C}) = 12,00 \times \frac{x}{100} + 13,00 \times \frac{100-x}{100} = 12,011 \text{ uma}$$

avec x l'abondance naturelle du carbone $^{12}_6\text{C}$. Il vient :

$$x = \frac{13,00 - 12,011}{0,13 - 0,12}$$

Application numérique : $x = 98,9$.

Le remplacement d'un atome par un isotope est une technique d'étude intéressante. Cette opération permet en général le marquage d'un atome : le remplacement n'affecte pas (ou peu) la réactivité chimique, mais permet de suivre sans ambiguïté le devenir de l'atome. Un exemple est fourni en médecine nucléaire par la TEP (tomographie par émission de positons) ou *PET-scan*. La technique consiste à utiliser une molécule marquée avec un isotope radioactif. On utilise principalement le fluorodesoxyglucose marqué au fluor 18 (figure 2.4). Le fluor 18 est un atome qui se désintègre (radioactivité) en émettant un positon selon le bilan :

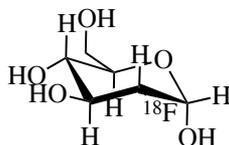


FIGURE 2.4 – Structure du fluorodesoxyglucose marqué au fluor 18

Le fluorodesoxyglucose est injecté au patient. Un tissu organique anormal (tumeur cancéreuse) consomme plus de glucose qu'un tissu sain et concentre donc la radioactivité. Le repérage de zones concentrées de radioactivité permet la localisation des tissus malins.

1.3 Taille d'un atome ou d'un ion

On ne peut pas connaître avec exactitude le rayon d'un atome car on ne peut pas déterminer avec certitude la dimension du nuage électronique. On peut cependant mesurer la distance qui sépare les noyaux des atomes d'une molécule donnée, ou la distance qui sépare les noyaux de deux atomes voisins d'un échantillon métallique solide (utilisation d'expérience de diffraction de rayons X).

Ainsi, la distance entre deux atomes de cuivre est égale à 256 pm dans Cu(s) : on définira le rayon du cuivre (dit **rayon métallique**) comme la demi-longueur de la distance entre deux atomes de cuivre (128 pm).

La distance entre deux atomes de chlore dans la molécule de dichlore vaut 198 pm : on définira le rayon du chlore (dit **rayon covalent** car les atomes sont liés par liaison covalente) comme la demi-longueur de la distance entre deux atomes de chlore (99 pm). Nous admettons que l'ordre de grandeur des rayons déterminés est compris entre 40 et 300 pm.

Le **rayon ionique** d'un élément est sa contribution à la distance entre deux ions voisins d'un solide ionique (solide constitué par une association de cations et d'anions). Ainsi la distance entre les noyaux d'un cation et d'un anion voisins est égale à la somme des deux rayons ioniques. À titre d'exemple, la distance séparant les noyaux des ions Mg^{2+} et O^{2-} dans MgO(s) est égale à 205 pm, cette distance est égale à la somme des rayons ioniques $r(\text{Mg}^{2+}) + r(\text{O}^{2-})$. Le rayon ionique relatif à un élément chimique peut être comparé au rayon de l'atome relatif au même élément (rayon covalent ou métallique selon la mesure réalisée). Le rayon d'un cation est plus petit que le rayon de l'atome, tandis que le rayon d'un anion est plus grand que le rayon de l'atome.

1.4 L'avènement de la chimie quantique : contexte historique

La **chimie quantique** voit son acte de naissance signé au début du vingtième siècle avec la découverte de la structure de l'atome, conséquence d'observations expérimentales inexplicables dans le cadre théorique de l'époque. Le contexte scientifique est pourtant un contexte de plénitude : la certitude fréquemment rencontrée chez les savants de l'époque d'un savoir quasi complet des phénomènes physiques et chimiques. En effet, les équations de MAXWELL régissent l'électromagnétisme et la propagation des ondes électromagnétiques. La thermodynamique gouverne pour sa part les transferts de chaleur et de travail. Le principe de FERMAT indique le trajet suivi par la lumière et les équations de NEWTON fournissent une explication satisfaisante des phénomènes mécaniques (d'excellents résultats sont apportés notamment en terme de prédiction de trajectoires de comètes et autres objets célestes.) Quelques phénomènes, pudiquement (ou hypocritement) considérés comme marginaux ne sont pourtant pas expliqués, en particulier le comportement du rayonnement du corps noir dans le domaine ultra-violet (*catastrophe ultra-violette*). Cette observation sera à l'origine d'un nouveau courant de pensée, d'une physique et d'une chimie nouvelle et puissante : la **chimie quantique**.

Son avènement se révèle douloureux, soumis à de multiples controverses et donne lieu à des débats passionnés entre physiciens. En effet, sa mise en œuvre entraîne l'abandon d'un certain nombre de dogmes physiques, parmi les mieux ancrés de la physique classique. Un électron dans un atome est soumis, dans une description classique, à la force électromagnétique due aux interactions avec les autres charges, donc est accéléré et devrait rayonner. Ceci n'est pas observé expérimentalement.

2 Quantification de l'énergie

2.1 Structure ondulatoire/corpusculaire de la lumière

Des connaissances concernant la structure de la lumière sont nécessaires. Il existe deux modèles complémentaires, tous les deux valables, pour décrire les phénomènes lumineux. La **théorie ondulatoire** décrit les phénomènes lumineux comme la propagation d'un **champ électromagnétique**, c'est-à-dire à la fois un champ électrique \vec{E} et un champ magnétique \vec{B} . Ces ondes sont dans la majorité des cas des **ondes progressives** (couplage temps/espace) se propageant à la vitesse c ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) dans le vide. La lumière émise par les atomes est bien décrite par une onde monochromatique dont la dépendance temporelle est en $\cos(\omega t)$.

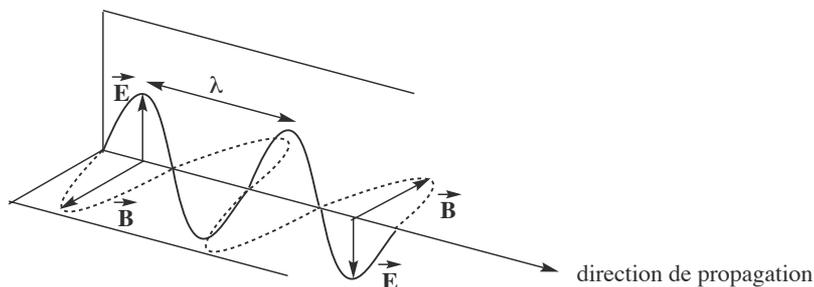


FIGURE 2.5 – Caractère ondulatoire de la lumière

 Les vecteurs \vec{E} et \vec{B} , eux-mêmes orthogonaux, sont perpendiculaires à la direction de propagation.

Cette onde est caractérisée par :

- sa **longueur d'onde** λ (en m), ou période spatiale (il s'agit de la longueur, à une date fixée, au bout de laquelle l'onde se répète identique à elle-même). On utilise parallèlement le nombre d'onde σ , défini par :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

et exprimé en m^{-1} .

- sa **période** T (en s), ou période temporelle (il s'agit du temps, à position fixée, au bout duquel l'onde se répète identique à elle-même, voir figure 2.5). On utilise parallèlement la **fréquence** ν de l'onde, définie par :

$$\nu = \frac{1}{T}$$

et exprimée en hertz (Hz) lorsque T est exprimée en secondes.

La **théorie corpusculaire** décrit les phénomènes lumineux comme la propagation d'une population de **photons**, particules sans masse se déplaçant à la vitesse c dans le vide. À chaque particule est associée une énergie E . Le lien entre les deux descriptions s'écrit :

$$E = h\nu$$

avec h constante de PLANCK ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s). E est l'énergie exprimée en joules (J), ν est la fréquence en hertz (Hz). La distance (en mètres m) parcourue par la lumière durant une période T (en secondes s), à la vitesse c (célérité de la lumière dans le vide $c = 3 \cdot 10^8$ m·s⁻¹) est égale à la longueur d'onde. Retenons donc :

$$\lambda = cT = \frac{c}{\nu} \quad \text{et par conséquent} \quad E = \frac{hc}{\lambda}$$

Malgré la nature commune du phénomène, l'usage attribue des noms différents au rayonnement électromagnétique suivant la **longueur d'onde** (et donc l'énergie véhiculée), nous retiendrons le résultat important suivant : le rayonnement visible possède une longueur d'onde comprise entre 400 nm (couleur violette) et 750 nm (couleur rouge). Nous rappelons à la figure 2.6 le **spectre électromagnétique** (nom attribué au rayonnement en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence).

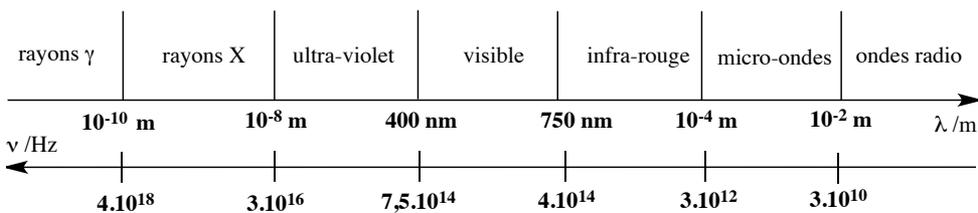


FIGURE 2.6 – Domaines du spectre électromagnétique

2.2 Énergie électronique, transition entre états

Les observations relatives ici visent à montrer que les électrons liés au noyau possèdent une propriété particulière : leur énergie est **quantifiée**. Ce terme signifie que l'énergie possédée par un électron ne peut pas prendre toutes les valeurs possibles mais un nombre limité de valeurs (des valeurs dites **discrètes** par opposition à **continues**).

Observations expérimentales

Expérience de FRANCK et HERTZ

Cette expérience, dont les résultats ont été présentés en 1924, a été une expérience décisive pour montrer la quantification de l'énergie électronique dans l'atome. Elle consiste à bombarder de la vapeur de mercure par des électrons accélérés sous une différence de potentiel pouvant atteindre quelques dizaines de volts. D'un point de vue pratique un filament chauffé (jouant le rôle de cathode) émet des électrons qui sont accélérés par une anode (grille) portée à un potentiel très positif. L'expérience a pour objet de mesurer le courant i arrivant sur la grille en fonction de la tension accélératrice U appliquée entre le filament et la grille. Le résultat expérimental est le suivant : tant que la tension U est inférieure à 4,9 V, le courant i croît régulièrement en fonction de la tension U . À 4,9 V, ce courant décroît, puis lorsque la tension U augmente encore, le courant i passe par un minimum et augmente à nouveau jusqu'à un nouveau maximum séparé du premier de 4,9 V. Lorsque la tension U augmente jusqu'à 20 V la situation se répète.

L'expérience est interprétée de la façon suivante : tant que l'énergie des électrons est inférieure à 4,9 eV (qui correspond à l'énergie cinétique des électrons accélérés sous une tension égale à 4,9 V), les collisions des électrons avec les atomes de mercure sont élastiques : les électrons perdent peu d'énergie. Lorsque l'énergie des électrons atteint 4,9 eV, ils peuvent exciter les électrons des atomes de mercure de leur état de plus faible énergie vers un nouvel état d'énergie situé à 4,9 eV. L'électron entré en collision avec les atomes de mercure perd alors beaucoup d'énergie (choc inélastique) et ne peut plus atteindre la grille collectrice. Si l'énergie de l'électron est supérieure à $2 \times 4,9$ eV, il peut subir deux collisions successives, ceci expliquant l'existence d'un second maximum.

Spectre d'émission des atomes, cas de l'atome d'hydrogène

L'observation du **spectre d'émission** de l'atome d'hydrogène est aussi une manifestation importante de la propriété de **quantification de l'énergie électronique**. Nous appelons spectre d'émission de l'atome d'hydrogène l'ensemble des ondes électromagnétiques pouvant être émises par un atome d'hydrogène excité (ayant reçu un excédent d'énergie). Celui-ci est obtenu expérimentalement dans un tube à décharge contenant du dihydrogène et muni de deux électrodes métalliques (voir figure 2.7).

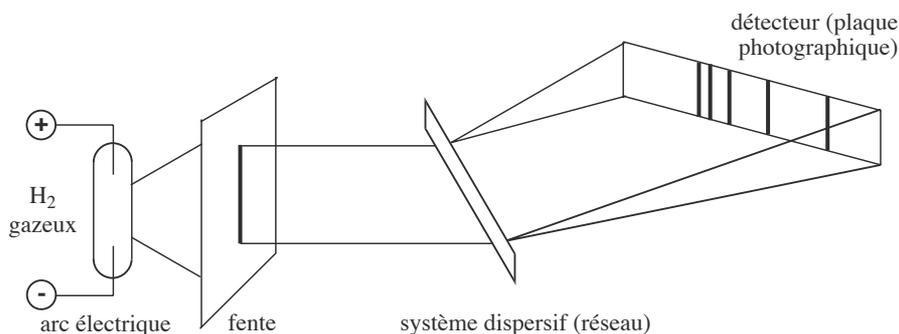


FIGURE 2.7 – Dispositif permettant l'observation du spectre d'émission de l'atome H

Le tube contient du dihydrogène sous faible pression (de l'ordre de 10^{-3} bar), une décharge est opérée et ionise partiellement le dihydrogène H_2 . Les ions générés sont accélérés par la différence de potentiel régnant entre les deux électrodes et percutent à grande vitesse les molécules de dihydrogène en provoquant la dissociation en atomes d'hydrogène, ainsi que l'excitation des atomes formés. Les atomes ne gardent que très peu de temps cet excédent d'énergie : ils le libèrent sous forme de lumière (on dit qu'ils se désexcitent). Le rayonnement émis est constitué d'une série de raies de longueurs d'onde différentes. C'est le **spectre d'émission de l'atome d'hydrogène**.

Constats expérimentaux

En examinant le résultat de l'expérience, nous constatons les faits suivants.

- Seuls certains rayonnements, d'énergies toutes particulières, sont émis par l'atome d'hydrogène. Représenté selon un axe gradué en longueur d'onde, le spectre prend la forme d'un ensemble de raies. Usuellement le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est qualifié de **spectre de raies**. L'énergie des rayonnements émis est **quantifiée** (notion introduite par PLANCK dès 1900).
- Les raies apparaissent par groupes : le spectre est composé de plusieurs **séries de raies**. La première série est observée par BALMER en 1885 (série située dans le domaine visible). LYMAN découvre une série dans l'ultra-violet en 1906, puis PASCHEN localise une nouvelle série dans le domaine infra-rouge en 1909. De façon postérieure aux théories de BOHR, BRACKET et PFUND identifient deux nouvelles séries en 1922 et 1924.
- Au sein d'une même série les raies ne sont pas séparées d'une même longueur d'onde : les raies se rapprochent quand la longueur d'onde diminue et semblent tendre vers une raie limite (voir figure 2.8).

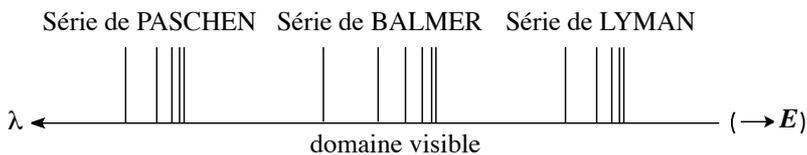


FIGURE 2.8 – Séries de raies

De façon symétrique, il est possible d'observer le **spectre d'absorption** d'un atome. Pour obtenir le spectre d'absorption atomique d'un atome, un échantillon contenant des atomes de cet élément à l'état gazeux est soumis à un rayonnement incident. Ce rayonnement incident est constitué par un spectre continu (il contient toutes les longueurs d'onde d'une fraction du spectre électromagnétique). Le rayonnement est analysé après son passage dans l'échantillon ; il ne contient plus les longueurs d'onde qui ont été absorbées (ces longueurs d'onde sont les mêmes que celles mises en évidence par un spectre d'émission atomique du même élément). En pratique, un spectre d'absorption se présente sous forme d'un spectre continu dont certaines radiations sont manquantes (absorbées). Les radiations absorbées apparaissent sous forme de fines raies noires. De façon tout à fait empirique, les spectroscopistes ont constaté que le nombre d'onde σ des radiations émises (ou absorbées) dans le cas de l'atome d'hydrogène (isotope 1H) vérifie la relation suivante, dite de RITZ-RYDBERG :

$$\sigma = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{où } p \text{ et } n \text{ sont des entiers non nuls, } p > n$$

R_H est la constante de RYDBERG, $R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$.



La constante R_H ne s'applique qu'au cas du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (isotope ^1H) et ne sera en aucun cas généralisable à un autre atome ou isotope (signification du H en indice). Par ailleurs, il faut prendre garde aux unités, si la constante R_H est en cm^{-1} , le nombre d'onde σ sera en cm^{-1} (pour obtenir un nombre d'onde en m^{-1} il convient d'utiliser la conversion $1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$).

Lorsque la valeur de n est fixée, la série de raies est alors définie et porte un nom :

- $n = 1$: série de LYMAN
- $n = 2$: série de BALMER
- $n = 3$: série de PASCHEN
- $n = 4$: série de BRACKETT
- $n = 5$: série de PFUND
- $n = 6$: série de HUMPHREYS

Interprétation, transitions entre niveaux d'énergie

Les processus d'absorption et d'émission sont bien décrits par la version **corpusculaire** de la lumière : absorption et émission de **photons**. BOHR énonce en 1913 deux postulats qui expliquent la forme du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

- L'électron lié à un proton (atome d'hydrogène) ne possède qu'un nombre limité d'états stationnaires. Ceci signifie que l'électron ne peut prendre que certaines énergies particulières : son énergie est **quantifiée**.
- L'émission ou l'absorption de lumière résulte d'une **transition** entre états électroniques stationnaires.

Ainsi, au cours du processus d'émission, un électron d'énergie E_p peut revenir à l'état d'énergie E_n inférieure (voir figure 2.9), il abandonnera son excédent d'énergie par **émission d'un photon**. Le photon émis sera tel que :

$$\Delta E = E_p - E_n = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

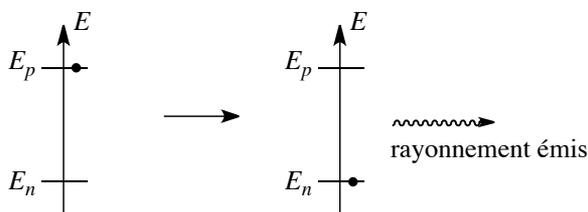


FIGURE 2.9 – Processus d'émission

Au cours du processus d'absorption, un électron d'énergie E_n sera susceptible d'**absorber un photon** si celui-ci lui permet d'atteindre l'état d'énergie E_p (voir figure 2.10). Le photon absorbé sera tel que :

$$\Delta E = E_p - E_n = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

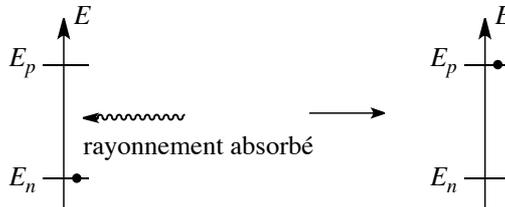


FIGURE 2.10 – Processus d'absorption

2.3 États d'énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes

L'énergie de l'électron lié à l'atome (dans le cas précis de l'atome d'hydrogène) ne peut prendre que les valeurs :

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \quad (\text{en eV}) \quad \text{avec } n \text{ entier positif.}$$



Rappelons la valeur de l'électron-volt (eV) : $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

L'état d'énergie $E = 0$ (qui correspond à $n \rightarrow \infty$) correspond à un électron libre de toute contrainte électrostatique (situé à l'infini du noyau de l'atome et sans énergie cinétique). Il s'agit donc de l'électron correspondant à un atome **ionisé**. Il est ainsi possible de comprendre l'origine du spectre de raies de l'atome d'hydrogène et de calculer le cas échéant énergies et longueurs d'onde relatives aux différentes radiations.

Définition

L'état fondamental est l'état électronique d'énergie minimale correspondant à $n = 1$ (l'énergie d'un électron de l'atome d'hydrogène, dans son état fondamental, est $-13,6 \text{ eV}$). Les états correspondant à un n supérieur sont qualifiés d'états excités (et correspondent à l'état d'un électron excité, ayant reçu un excédent d'énergie).

Une série de raies est interprétée comme la manifestation de **désexcitations**, ayant toutes en commun le retour vers un niveau d'énergie E_n donné. Ainsi les désexcitations vers le niveau

fondamental constituent la série de LYMAN, les transitions vers $n = 2, 3$ et 4 constituent respectivement les séries de BALMER, PASCHEN et BRACKETT. Chaque série est constituée d'un grand nombre de raies dont les longueurs d'onde se rapprochent et tendent vers une longueur d'onde limite (voir la figure 2.11).

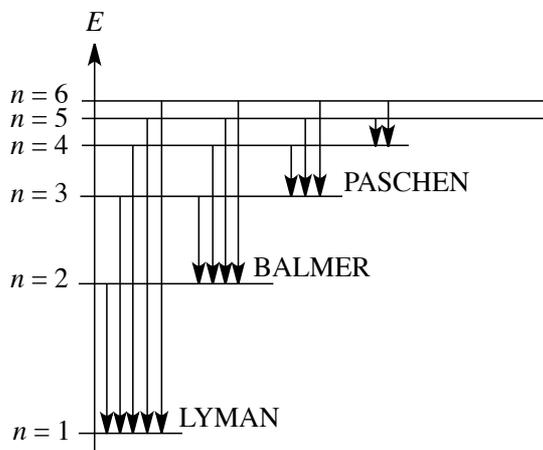


FIGURE 2.11 – Désexcitations envisageables

Les résultats et raisonnements précédents sont généralisables aux **ions hydrogénoïdes**.

Définition

Un ion hydrogénoïde est un ion ne comportant qu'un seul électron (et Z protons).



À titre d'exemple, citons l'ion Li^{2+} . En effet le lithium Li possède 3 protons ($Z = 3$) et donc 3 électrons à l'état atomique ; ainsi l'ion Li^{2+} possède un seul électron (il a perdu 2 charges négatives), il s'agit bien d'un ion hydrogénoïde. De même nous pouvons vérifier que l'ion He^+ est un ion hydrogénoïde ($Z = 2$ pour l'hélium He).

De façon similaire à l'atome d'hydrogène, l'énergie de l'électron dans un ion hydrogénoïde est quantifiée. Les niveaux d'énergie prennent dans ce cas la forme :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} Z^2 \quad (\text{en électron-volts}).$$



Ne pas oublier le facteur Z^2 .

Applications

Les exercices concernant ce thème consisteront à calculer l'énergie et les longueurs d'onde relatives à une transition particulière de l'électron de l'atome d'hydrogène.

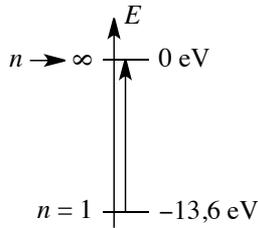
Exercice résolu

Processus d'ionisation

Calculer l'énergie minimale à fournir à un atome d'hydrogène (initialement dans son état fondamental) pour provoquer une ionisation (on parle alors d'énergie d'ionisation).

Réponse :

L'énergie fournie sera absorbée si elle provoque une transition électronique (cas de l'électron lié). Pour procéder à une ionisation il faut au minimum provoquer une transition entre l'état fondamental ($E = -13,6 \text{ eV}$, $n = 1$) et l'état ionisé ($E = 0 \text{ eV}$, $n \rightarrow \infty$). La transition est schématisée à la figure suivante.



L'énergie à fournir (et susceptible d'être absorbée) est $13,6 \text{ eV}$, soit $21,8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Ceci peut être converti en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$21,8 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 21,8 \cdot 10^{-19} \times \mathcal{N}_A = 1,3 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. \mathcal{N}_A est la constante d'AVOGADRO, $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et correspond au nombre d'atomes d'hydrogène que l'on trouve dans une mole d'atomes d'hydrogène.

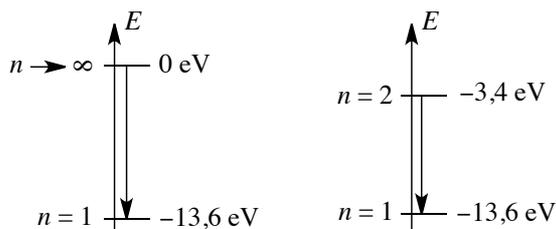
Exercice résolu

Transitions extrêmes d'une série de raies

Calculer la longueur d'onde des deux raies extrêmes de la série de LYMAN (correspondant à un retour sur le niveau d'énergie $n = 1$).

Réponse :

Schématisons ces deux transitions (figure suivante) : la plus grande énergie émise correspond à une transition entre l'état $E = 0 \text{ eV}$ ($n \rightarrow \infty$) et l'état $E = -13,6 \text{ eV}$ ($n = 1$), soit une énergie de $13,6 \text{ eV}$. La plus faible énergie émise correspond à la transition entre l'état $E = -13,6/4 = -3,4 \text{ eV}$ ($n = 2$) et l'état $E = -13,6 \text{ eV}$ ($n = 1$), soit une énergie de $10,2 \text{ eV}$.



Les énergies des rayonnements engagés sont alors calculables en eV. Pour traduire cette information en longueur d'onde, il reste à appliquer la relation liant l'énergie d'un rayonnement et sa longueur d'onde :

$$E = \frac{hc}{\lambda}.$$

Attention aux unités! Pour les valeurs numériques, E est en joules et λ est en mètres lorsqu'on utilise $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s et $c = 3 \cdot 10^8$ m·s⁻¹. Ainsi, les deux longueurs d'onde cherchées sont :

- $\lambda_1 = (6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8) / (13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}) = 9,13 \cdot 10^{-8}$ m = 91,3 nm.
- $\lambda_2 = (6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8) / (10,2 \times 1,6 \cdot 10^{-19}) = 1,22 \cdot 10^{-7}$ m = 122 nm.

Ces deux rayonnements correspondent au domaine ultra-violet.

Exercice résolu

Raies du domaine visible

Combien de raies de la série de BALMER appartiennent au domaine visible ? Quelles sont leurs couleurs respectives ? (On rappelle que la série de BALMER concerne des transitions vers le niveau $n = 2$).

Réponse :

Nous devons calculer par une méthode analogue les longueurs d'onde des premières raies. Au cours de la transition de l'état $n = 3$ vers $n = 2$, un rayonnement d'énergie 1,9 eV est émis, ce qui correspond à une longueur d'onde $\lambda = 656,2$ nm (domaine visible, lumière rouge). Les désexcitations des états $n = 4$, $n = 5$ et $n = 6$ vers l'état $n = 2$ correspondent respectivement aux longueurs d'onde $\lambda = 486,1$ nm (domaine visible, bleu), $\lambda = 434,0$ nm (domaine visible, indigo) et $\lambda = 410,1$ nm (domaine visible, violet). Les raies suivantes n'appartiennent plus au domaine visible (la désexcitation de l'état $n = 7$ vers l'état $n = 2$ correspond à une longueur d'onde $\lambda = 397$ nm) et tendent vers la raie limite $\lambda = 365,0$ nm.

Applications en spectroscopie UV/visible

L'énergie des électrons est une grandeur quantifiée dans tout atome, ion ou molécule. Cette propriété est utilisée en spectroscopie UV-visible. L'interaction des radiations lumineuses et

de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultra-violet au très proche infra-rouge (entre 180 nm et 1100 nm) a une grande importance en analyse quantitative. En effet, une absorption de rayonnement lumineux d'énergie $E = h\nu$ est possible lorsqu'elle engendre une transition entre états d'énergie, c'est-à-dire lorsque :

$$\Delta E = h\nu$$

avec ΔE la différence d'énergie entre deux énergies possibles. L'ordre de grandeur des différentes énergies électroniques possibles (quantifiées) est telle qu'une modification de l'état d'énergie des électrons entraîne l'absorption d'une radiation appartenant au domaine **UV-visible**. À titre d'exemple, une transition électronique est observée dans le cas de l'ion permanganate MnO_4^- après absorption de radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 450 nm et 600 nm, avec un maximum d'absorption mesuré pour une longueur d'onde égale à 525 nm.



On observe des bandes d'absorption et non plus des raies d'absorption. L'ion est ici en solution et n'est plus en phase gaz.

La loi de BEER-LAMBERT permet d'évaluer la capacité d'absorption d'un rayonnement lumineux par une substance susceptible de subir une transition entre états électroniques. Elle traduit le processus d'absorption de lumière qui est proportionnel à la probabilité de rencontre d'un photon avec un centre absorbant. Soit I l'intensité du rayonnement lumineux (puissance surfacique du rayonnement en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$), qui est proportionnelle au flux de photons et donc à la densité de photons dans le rayonnement lumineux. La réduction d'intensité dI qui se produit quand la lumière traverse une couche d'épaisseur dx contenant une substance absorbante de concentration c est proportionnelle à l'épaisseur de la couche, à la concentration c et à l'intensité incidente I (car le taux d'absorption est proportionnel à la densité de photons dans le rayonnement et donc à l'intensité). Ainsi :

$$dI = -k c I dx.$$

Cette expression s'applique à chacune des couches successives composant l'échantillon. L'intensité I du faisceau émergent après un trajet de longueur ℓ dans le milieu absorbant est calculée par :

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -kc \int_0^\ell dx$$

avec I_0 l'intensité du rayonnement lumineux avant passage dans l'échantillon et I l'intensité du rayonnement après trajet de longueur ℓ dans le milieu contenant des centres absorbants. Il vient :

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -kc\ell.$$

Le passage au logarithme en base 10 fournit la loi de BEER-LAMBERT sous la forme :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \ell c$$

avec A l'absorbance du milieu, ℓ la longueur du trajet du rayonnement lumineux dans la substance et ε le **coefficient d'extinction molaire** (ou **absorptivité molaire**) de la substance. Cette grandeur ε dépend de la substance, de la température, de la longueur d'onde du rayonnement incident, et du solvant dans lequel est dissoute la substance absorbante.

Pour une concentration c en mol.L⁻¹ et une longueur de trajet du rayonnement lumineux en cm (cas les plus fréquents), le coefficient d'extinction molaire s'exprime en L.mol⁻¹.cm⁻¹. L'absorption de radiation UV-visible par la matière est généralement utilisée de la façon suivante : on commence par construire une **courbe d'étalonnage** $A = f(c)$ à partir de solutions de concentrations connues en composé absorbant. Cette courbe est le plus souvent assimilable à une droite pour des solutions diluées. Elle permet de déduire une concentration inconnue c_X par mesure de son absorbance A_X et utilisation de la relation d'étalonnage $A = f(c)$. Dans le cas de plusieurs substances i absorbant le rayonnement pour une même longueur d'onde de la radiation incidente, avec un coefficient d'absorption molaire ε_i et une concentration c_i , la loi de BEER-LAMBERT est additive :

$$A = \sum_i \varepsilon_i \ell c_i.$$

3 Nombres quantiques, notion d'orbitale atomique

3.1 Nombres quantiques n , ℓ , m

Le comportement de l'électron dans l'atome est régi par la donnée de quatre **nombres quantiques** n , ℓ , m et m_s . Nous présentons les trois premiers nombres quantiques : n , ℓ et m dans le cas des ions hydrogénoïdes.

Nombre quantique n

n constitue le **nombre quantique principal**, c'est un entier positif non nul quelconque. Il détermine la **couche quantique** à laquelle appartient l'électron. Le nombre quantique n quantifie l'énergie de l'électron pour un ion hydrogénoïde :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} Z^2 \quad (\text{en eV}).$$

Nous représentons des niveaux d'énergie dans le cas de l'atome d'hydrogène à la figure 2.12 ($Z = 1$ pour l'atome d'hydrogène).

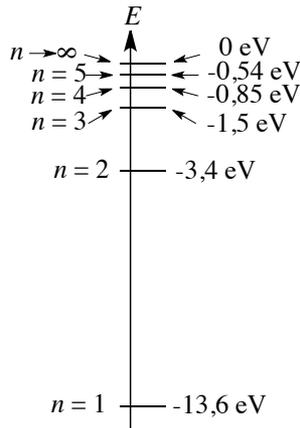


FIGURE 2.12 – Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

Nombre quantique ℓ

Le nombre quantique ℓ constitue le **nombre quantique secondaire**, ou **azimutal**. Il prend les n valeurs entières comprises entre 0 et $n - 1$ (inclus) et détermine la **sous-couche** à laquelle appartient l'électron. En général la valeur de ℓ est indiquée par une lettre :

- $\ell = 0 \rightarrow$ sous-couche s
- $\ell = 1 \rightarrow$ sous-couche p
- $\ell = 2 \rightarrow$ sous-couche d
- $\ell = 3 \rightarrow$ sous-couche f
- au-delà on suit l'ordre alphabétique (à partir de f).



L'origine de ces lettres est historique et provient de la nomenclature spectroscopique ; s pour *sharp* (aigu), p pour *principal* (principal), d pour *diffuse* (diffus) et f pour *fundamental* (fondamental). La valeur du nombre ℓ fixe la norme du moment cinétique orbital de l'électron.

Nombre quantique m (ou m_ℓ)

Le nombre quantique m (noté aussi m_ℓ) est le **nombre quantique magnétique**. Il prend les valeurs entières comprises entre $-\ell$ et $+\ell$ (inclus). La valeur du nombre m fixe la valeur de la projection du moment cinétique orbital selon un axe Oz .

3.2 Notion d'orbitale atomique ; dégénérescence

La notion d'**orbitale atomique** ne sera pas développée avec précision. Nous accepterons à ce stade de notre étude que la donnée des trois nombres quantiques n , ℓ et m définit une fonction mathématique appelée **orbitale atomique**. Une orbitale atomique contient toute l'information physique relative à l'électron qu'elle décrit (à l'exception du **spin**, notion développée

plus loin). À chaque orbitale atomique est associée un niveau d'énergie quantifiée. Considérons un électron possédant un nombre $n = 1$, la seule sous-couche correspondante (ℓ compris entre 0 et $n - 1$) est $\ell = 0$. Il n'existe alors qu'une seule possibilité caractérisée par $m = 0$ (m varie entre $-\ell$ et $+\ell$). Conclusion : pour un électron caractérisé par $n = 1$, et par conséquent d'énergie $E = -13,6$ eV, il n'existe qu'une orbitale atomique décrite par les nombres quantiques $n = 1$, $\ell = 0$ et $m = 0$. Considérons un électron possédant un nombre $n = 2$. On peut alors envisager $\ell = 0$ et $\ell = 1$.

- Si $\ell = 0$, la seule possibilité pour m est $m = 0$.
- Si $\ell = 1$, alors m peut valoir $-1, 0$ ou $+1$.

Conclusion : pour un électron caractérisé par $n = 2$, et par conséquent d'énergie $E = -3,4$ eV, il existe 4 possibilités d'orbitales atomiques.

Dans la désignation des orbitales atomiques, la nomenclature alphabétique fournie précédemment pour le nombre quantique secondaire est utilisée. Ainsi l'orbitale notée $1s$ correspond aux nombres quantiques $n = 1$ et $\ell = 0$ (indiqué par la lettre s). La valeur de m n'est pas précisée car celle-ci ne peut être que $m = 0$. De même l'orbitale notée $2s$ correspond aux nombres quantiques $n = 2$ et $\ell = 0$ (indiqué par la lettre s). L'orbitale notée $2p_{-1}$ correspond aux nombres quantiques $n = 2$, $\ell = 1$ et $m = -1$ (la valeur de m est précisée car il y a plusieurs possibilités). On désigne par $2p$ l'ensemble des trois orbitales $2p_{-1}$, $2p_0$ et $2p_1$.

Définition

La dégénérescence d'un niveau d'énergie est le nombre d'orbitales atomiques correspondant à ce niveau d'énergie.

Considérons ainsi les deux premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène (voir 2.13).

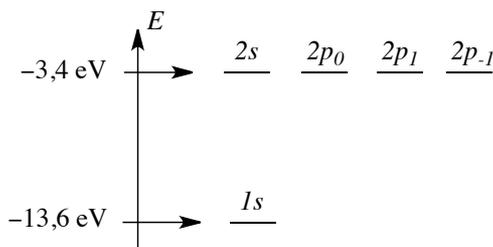


FIGURE 2.13 – Orbitales atomiques des deux premiers niveaux d'énergie

La **dégénérescence** d'un niveau d'énergie vaut ici n^2 (1 pour le niveau $n = 1$ et 4 pour le niveau d'énergie $n = 2$).

4 Atome polyélectronique

Le traitement quantique de l'atome polyélectronique est bien plus complexe que le cas des ions hydrogénoïdes. En effet, il existe dans l'atome polyélectronique des répulsions inter-électroniques qui ont pour conséquence l'impossibilité de calculer de façon exacte l'énergie

des électrons. L'atome polyélectronique peut être modélisé de façon simple pour obtenir une forme approchée de l'énergie.

4.1 Le spin de l'électron

L'introduction du spin de l'électron est une conséquence d'observations expérimentales liées à l'électron dans l'atome.

Mises en évidence expérimentales

En 1925, alors qu'ils poursuivaient leur formation de troisième cycle à l'université de Leyden, Samuel GOUDSMIT et George UHLENBECK découvrirent que pour expliquer certains détails des spectres d'émission des atomes, l'introduction d'un **quatrième nombre quantique** (en plus de n , ℓ et m) semblait nécessaire pour décrire le comportement d'un électron dans l'atome. Des observations précises de spectres d'émission témoignent en effet d'un dédoublement de certaines raies. L'exemple le plus flagrant concerne le spectre d'émission de l'atome de sodium : la transition visible associée à la désexcitation d'un électron $3p$ vers un niveau $3s$ (raie D) correspond en réalité à deux désexcitations d'énergie voisine ($\lambda = 589,0$ nm et $\lambda = 589,6$ nm). Ce dédoublement de certaines raies d'émission témoigne du dédoublement de niveaux d'énergie dans l'atome (il s'agit de la *structure fine* de l'atome).

Notion de spin

L'expérience montre l'existence pour l'électron d'un moment magnétique intrinsèque (résultant d'un moment cinétique intrinsèque). Le moment magnétique intrinsèque porté par l'électron ne peut prendre que deux valeurs distinctes (il est quantifié), ce qui ne s'explique pas avec le modèle de l'atome élaboré jusque là. Le moment cinétique intrinsèque, d'origine purement quantique est appelé moment cinétique de spin \vec{S} . Les observations poussent à admettre que pour décrire complètement le comportement d'un électron lié à l'atome, il est nécessaire de préciser la valeur d'un quatrième nombre quantique m_s . Ce nombre m_s peut être égal à $m_s = +1/2$ ou $m_s = -1/2$. On parle de **nombre quantique magnétique de spin**. Une étude plus précise de la notion de spin dépasse le cadre de ce cours.

Principe de PAULI

Le principe de PAULI impose aux électrons d'occuper des états quantiques différents (cela impose aux électrons d'un même atome de posséder un ensemble des quatre nombres quantiques n , ℓ , m et m_s à chaque fois différent). Retenons ce principe (dit *d'exclusion* de PAULI) sous la forme :

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas posséder les quatre mêmes nombres quantiques n , ℓ , m et m_s .

Notons que lorsqu'un électron est décrit par trois nombres quantiques n , ℓ , m , on dit par abus de langage qu'il *occupe* l'orbitale atomique (n , ℓ , m). Lorsqu'une orbitale est doublement *occupée*, les électrons sont dits **appariés**, sinon l'électron est dit **célibataire**.



Un corollaire important de ce principe est le suivant : une orbitale atomique est définie par la donnée des trois nombres n , ℓ et m . Elle ne pourra donc décrire que le comportement de deux électrons : un électron possédant un nombre quantique $m_s = 1/2$ et un électron possédant un nombre quantique $m_s = -1/2$.

Représentation conventionnelle

Sur un diagramme d'énergie, une **orbitale atomique** est schématisée par un **segment horizontal** représentant son énergie. L'état de spin sera représenté par une **flèche verticale**, dirigée vers le haut pour un état $m_s = +1/2$ et dirigée vers le bas pour un état $m_s = -1/2$. (Voir figure 2.14).

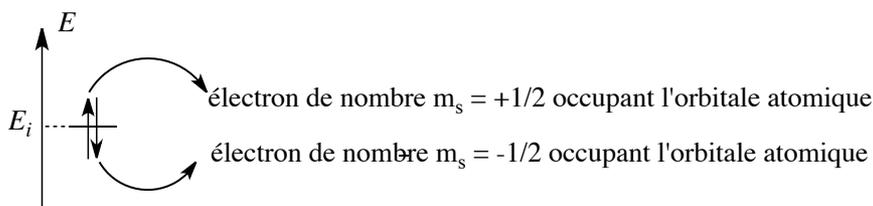


FIGURE 2.14 – Remplissage d'une orbitale atomique



Il est aussi possible de symboliser l'orbitale atomique accueillant les électrons par une case (case quantique) pouvant être peuplée au maximum par deux électrons.

4.2 Configuration électronique des atomes et des ions

Établir une **configuration électronique** signifie indiquer la répartition des électrons de l'ion ou de l'atome au sein des différentes orbitales possibles ($1s$, $2s$, $2p$...). Le nombre d'électrons occupant une orbitale est indiqué en exposant : ainsi la configuration $1s^2$ signifie que deux électrons occupent une orbitale $1s$ (c'est-à-dire qu'ils sont décrits par une orbitale atomique caractérisée par les nombres quantiques $n = 1$ et $\ell = 0$).



Il est possible de passer de la configuration électronique fondamentale à une configuration électronique excitée par absorption de photons ou apport d'énergie par chocs. Il est possible de passer d'une configuration électronique excitée à la configuration électronique fondamentale par émission de photons.

Une **configuration électronique** est un résultat essentiellement expérimental (issu de méthodes spectroscopiques). Il existe des règles, parfois empiriques, qui permettent dans la plupart des cas de trouver la configuration électronique réelle à partir de la seule donnée de Z (numéro atomique). Les règles fournies dans ce paragraphe permettent de construire la **configuration électronique fondamentale**, c'est-à-dire de plus basse énergie. Notons qu'un ion ou atome peut exister sous d'autres configurations plus élevées en énergie et qualifiées de **configurations excitées**.

Niveaux d'énergie et règle de KLECHKOWSKI

Au sein de l'atome polyélectronique les énergies des orbitales sont accessibles expérimentalement (méthodes spectroscopiques). L'analyse fine permet d'attribuer à une énergie un type d'orbitale et on constate que l'énergie dépend à la fois de la nature de l'élément chimique, du nombre quantique n mais aussi du nombre quantique ℓ . Considérant le nombre d'éléments chimiques, il n'est pas envisageable de fournir pour chaque élément les énergies associées à chaque orbitale, d'autant plus que pour un chimiste, seuls les électrons les moins liés sont concernés par les réactions chimiques. Cependant certaines similitudes existent entre atomes polyélectroniques, notamment l'**ordre énergétique** dans lequel sont rencontrées les différentes orbitales. Cette constatation est de nature essentiellement expérimentale et se résume de façon simple sous le nom de règle de KLECHKOWSKI. Cette règle est en fait loin d'être toujours vérifiée mais elle donne de bons résultats pour les électrons les moins bien liés (qui interviendront dans les réactions chimiques). La règle de KLECHKOWSKI fournit le principe suivant :

Dans l'atome polyélectronique, plus la somme $n + \ell$ est élevée, plus l'orbitale atomique correspondante est haute en énergie (et décrit un électron peu lié). Pour une même valeur de $n + \ell$, c'est l'orbitale de nombre quantique n le plus faible qui est la plus profonde en énergie.

Ainsi l'ordre suivant est observé dans la plupart des atomes :

orbitale	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	... → E augmente
$n + \ell$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	

TABLE 2.1 – Énergies des orbitales atomiques dans un atome polyélectronique

Retenons par ailleurs un moyen mnémotechnique pour retrouver rapidement l'ordre énergétique des orbitales atomiques : il suffit de tracer deux axes figurant les nombres quantiques n et ℓ puis de placer les orbitales atomiques correspondantes. L'ordre énergétique est indiqué par la succession des flèches diagonales lues de bas en haut et de droite à gauche (se reporter à la figure 2.15).

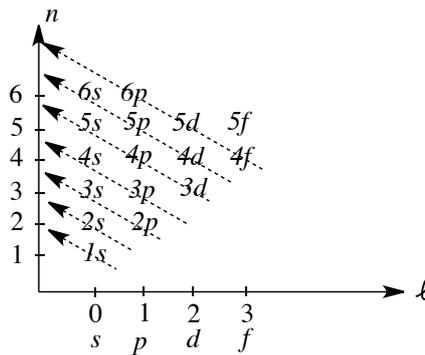


FIGURE 2.15 – Classement énergétique des orbitales atomiques

N'oublions pas enfin qu'à chaque fois qu'intervient une orbitale s , celle-ci est unique ($m = 0$) tandis que les orbitales p sont toujours au nombre de 3 (m variant entre -1 et $+1$), les orbitales d au nombre de 5 (m variant entre -2 et $+2$) et les orbitales f au nombre de 7 (m variant entre -3 et $+3$).

Principe de construction, premiers exemples

Dans l'atome, les différents électrons viennent peupler successivement les orbitales de plus basse énergie, en respectant le principe de PAULI. Ainsi une **même orbitale** peut accueillir **deux électrons** (de nombre m_s différent). Cette différence de spin est symbolisée par deux flèches verticales de **sens opposé**. Considérons le béryllium Be ($Z = 4$) dans son état fondamental (état de plus basse énergie). Deux électrons remplissent l'orbitale $1s$ et deux électrons complètent l'orbitale $2s$. La configuration électronique est représentée à la figure 2.16.

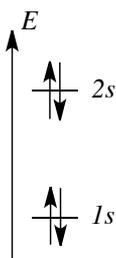


FIGURE 2.16 – Configuration électronique du béryllium

Cette répartition des électrons dans les différentes orbitales est résumée par l'écriture $1s^2 2s^2$. Un niveau s peut accueillir au maximum 2 électrons (une même orbitale s peut décrire au maximum deux électrons); un niveau p peut accueillir au maximum 6 électrons (il existe trois orbitales p de même énergie), un niveau d accepte au maximum 10 électrons (il existe 5 orbitales d de même énergie) et un niveau f 14 électrons (il existe 7 orbitales f de même énergie).

Écriture de configurations électroniques : applications

Les orbitales sont peuplées dans l'ordre énergétique fourni par la règle de KLECHKOWSKI. Notons ici les limites de cette règle qui ne permet pas toujours d'identifier les électrons les moins liés. Nous retiendrons la constatation systématique des énergies relatives des orbitales $(n-1)d$ et ns : les électrons ns sont moins solidement liés à l'atome que les électrons $(n-1)d$ et sont les premiers à partir lors d'un processus d'ionisation. Après avoir écrit la configuration utilisant la règle de KLECHKOWSKI, l'ordre énergétique ns et $(n-1)d$ est inversé pour tenir compte de cette constatation.

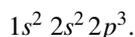
Exercice résolu

Configuration électronique de l'azote

Écrire la configuration électronique d'un atome d'azote ($Z = 7$) dans son état fondamental.

Réponse :

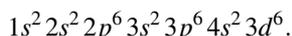
7 électrons sont à répartir en utilisant le principe de PAULI et la règle de KLECHKOWSKI. Cette configuration est résumée par :

**Exercice résolu****Configuration électronique du fer**

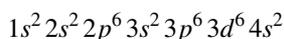
Écrire la configuration électronique d'un atome de fer ($Z = 26$) dans son état fondamental.

Réponse :

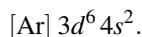
26 électrons sont à répartir selon les mêmes principes. La configuration fondamentale s'écrit d'après la règle de KLECHKOWSKI :



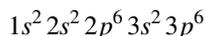
Cette écriture est corrigée en inversant les niveaux $4s$ et $3d$ sous la forme :



souvent abrégée sous la forme :



$[\text{Ar}]$ signifie *configuration électronique de l'argon* :



qui est le gaz rare qui précède le fer dans la classification périodique. Cette écriture inversant les orbitales $4s$ et $3d$ rend compte de faits expérimentaux (obtention d'ions Fe^{2+} possédant six électrons d).

Règle de HUND

Dans l'atome polyélectronique, l'énergie d'une orbitale dépend des nombres n et ℓ . Ainsi pour un même nombre n et un même nombre ℓ l'énergie de deux orbitales est identique. Des cas de **dégénérescence** sont observés (existence de plusieurs orbitales associées à un seul niveau d'énergie) dans le cas de niveaux p (3 orbitales atomiques associées au même niveau d'énergie), de niveaux d (5 orbitales atomiques associées au même niveau d'énergie) et dans le cas de niveaux f (7 orbitales atomiques associées au même niveau d'énergie). Dans le cas de l'existence d'un niveau d'énergie dégénéré, il se pose un problème de remplissage : comment répartir les électrons dans ces orbitales d'énergie similaire ? La règle de HUND permet de répondre à cette question.

Règle de HUND : quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer le niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant un maximum d'orbitales, les spins des électrons non appariés étant parallèles.

Ainsi, un nombre maximal d'orbitales est utilisé en priorité en disposant des électrons de même nombre m_s (qui seront symbolisés par des flèches verticales de même sens). Il est possible de comprendre pourquoi deux électrons ne vont pas prioritairement occuper la même orbitale. En admettant à ce stade de notre étude que deux électrons décrits par les mêmes nombres quantiques n , ℓ et m ont une probabilité notable d'occuper les mêmes régions de l'espace, nous comprenons qu'il se développe dans ce cas une forte répulsion électrostatique entre deux électrons décrits par la même orbitale. Cette répulsion est minimisée lorsque les deux électrons occupent des régions différentes de l'espace, autrement dit lorsqu'ils occupent des orbitales atomiques distinctes. La préférence pour un alignement des spins dans un même sens (**alignement dit parallèle**) est d'origine purement quantique : la stabilisation d'un état possédant deux spins parallèles par rapport à un état possédant deux spins **antiparallèles** (deux spins différents) est appelée **énergie d'échange**. Une application de cette règle est fournie ci-après dans le cas de l'atome d'azote ($Z = 7$) dans son état fondamental. Le diagramme énergétique proposé à la figure 2.17 détaille le remplissage des différentes orbitales atomiques (notamment dans le cas des orbitales $2p$ dégénérées).

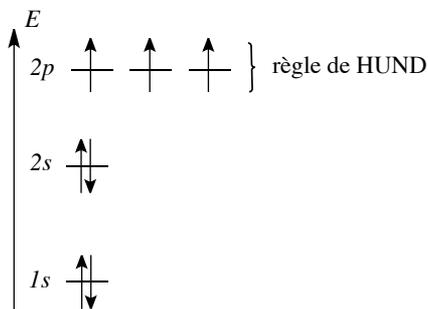


FIGURE 2.17 – Configuration électronique de l'azote (application de la règle de HUND)

Électrons de valence, électrons de cœur, représentation de LEWIS

Les propriétés chimiques d'un élément s'expliquent par le comportement des électrons périphériques qui sont peu liés (électrons les plus externes, situés loin du noyau et à une haute énergie). Deux catégories d'électrons sont distinguées : les **électrons de cœur** (internes et peu engagés dans la réactivité chimique) et les **électrons de valence** (qui régissent la réactivité). Au sein d'une configuration électronique, les **électrons de valence** sont les électrons de nombre quantique n le plus élevé auxquels sont ajoutés le cas échéant les électrons d'une sous-couche non saturée. Par opposition, tous les autres électrons sont qualifiés d'**électrons de cœur**.

Exercice résolu
Détermination des électrons de valence et des électrons de cœur

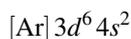
Identifier les électrons de cœur et les électrons de valence d'un atome de carbone ($Z = 6$) et d'un atome de fer ($Z = 26$).

Réponse :

La configuration électronique du carbone C ($Z = 6$) s'écrit : $1s^2 2s^2 2p^2$.

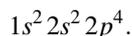
La valeur maximale du nombre quantique n est égale à 2. Il y a 4 électrons de valence (électrons $2s$ et $2p$) et 2 électrons de cœur (électrons $1s$). La configuration électronique du fer Fe ($Z = 26$) a été écrite à l'occasion du précédent exercice résolu. La valeur maximale du nombre quantique n est égale à 4 et la sous-couche d n'est pas complète : il y a 8 électrons de valence (2 électrons $4s$ et 6 électrons $3d$).

Il y a par ailleurs 18 électrons de cœur (correspondant à la configuration électronique de l'argon). La distinction électrons de cœur/électrons de valence justifie *a posteriori* l'écriture simplifiée de la configuration sous la forme :



puisque les électrons de cœur (correspondant à la configuration électronique de l'argon) ne sont pas mis en jeu dans les réactions chimiques.

À partir de la configuration électronique relative aux électrons de valence et de la règle de HUND, la structure de LEWIS de différents atomes peut être retrouvée et justifiée. Ainsi l'atome d'oxygène ($Z = 8$) possède une configuration électronique du type :



Les **électrons de valence** se répartissent en un doublet d'électrons $2s$, un doublet d'électrons $2p$ et deux électrons $2p$ célibataires. Ceci correspond à l'écriture bien connue de la structure de LEWIS de l'atome d'oxygène (voir figure 2.18).

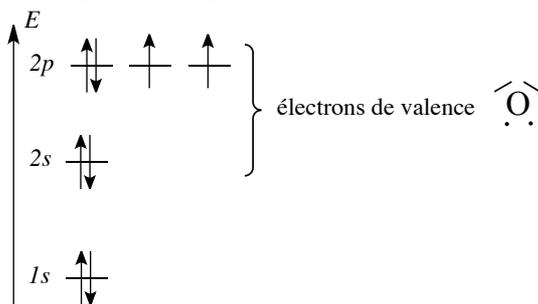


FIGURE 2.18 – Configuration électronique et structure de LEWIS de l'oxygène

Un raisonnement analogue mené sur l'atome d'azote ($Z = 7$) conduit à l'existence au sein des **électrons de valence** d'un doublet d'électrons $2s$ et de 3 électrons $2p$ célibataires ; ceci

est en conformité avec la structure de LEWIS bien connue pour l'atome d'azote (voir figure 2.19).

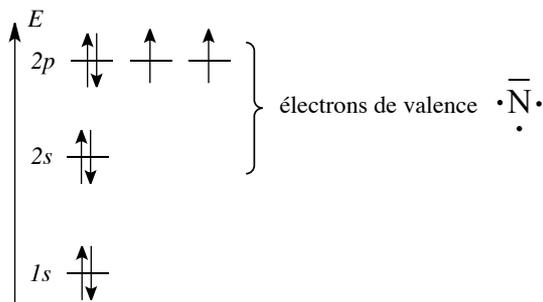
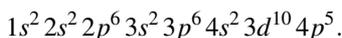


FIGURE 2.19 – Configuration électronique et structure de LEWIS de l'azote

Dans le cas du brome ($Z = 35$), la configuration électronique s'écrit selon la règle de KLECHKOWSKI :



Les **électrons de valence** sont les 2 électrons $4s$ auxquels sont ajoutés les 5 électrons $4p$ (les électrons d ne sont pas ajoutés car correspondent à une sous-couche complète et sont associés à des électrons de cœur). Ces électrons de valence se répartissent en un doublet d'électrons $4s$, deux doublets d'électrons $4p$ et un électron $4p$ célibataire, ce qui est en accord avec la structure de LEWIS proposée pour un atome halogène (voir figure 2.20).



FIGURE 2.20 – Structure de LEWIS d'un halogène



La correspondance entre la configuration électronique et la structure de LEWIS n'est pas toujours parfaite. Prendre l'exemple du carbone pour s'en persuader : la structure de LEWIS communément admise fait intervenir quatre électrons célibataires alors que la structure électronique déduite de la configuration électronique envisage l'existence d'un doublet d'électron ($2s$) et de deux électrons $2p$ non appariés.

Lien avec les propriétés macroscopiques : magnétisme

Les propriétés magnétiques macroscopiques de la matière font apparaître deux types de comportements en présence d'un champ magnétique externe : le **diamagnétisme** et le **paramagnétisme**.

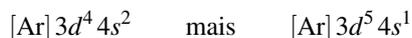
Dans le cas du **diamagnétisme**, il n'y a pas de moment magnétique permanent, ce qui se traduit par une tendance au déplacement vers les zones de champ magnétique faible (la substance occupe spontanément les régions de champ faible). Au contraire dans le cas du **paramagnétisme**, il existe des constituants (atomes ou ions) qui possèdent un moment magnétique permanent mais macroscopiquement il n'y a pas de moment magnétique pour l'échantillon étudié en absence d'un champ magnétique extérieur. Une tendance au déplacement vers

les zones de fort champ magnétique est observée (la substance est attirée par le champ magnétique, les moments magnétiques tendent à s'aligner avec le champ magnétique externe). Le **paramagnétisme** est une propriété à associer à l'existence d'électrons célibataires, le **diamagnétisme** est au contraire à associer aux entités ne possédant que des électrons appariés. Le diamagnétisme est donc universel. Parce qu'il est beaucoup plus grand que l'effet diamagnétique, l'effet paramagnétique prévaut en présence d'une substance possédant à la fois des électrons appariés et un ou plusieurs électrons célibataires. Ainsi l'atome de fer Fe est un atome paramagnétique (il possède un électron célibataire) tandis que l'atome d'hélium He ou encore l'atome de zinc Zn sont des atomes diamagnétiques (l'écriture d'une configuration électronique témoigne de l'existence exclusive de doublets d'électrons).

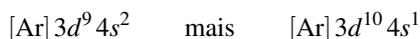
Exceptions aux règles de remplissage

Les exceptions aux règles de remplissage sont **peu nombreuses** dans le haut de la classification périodique (numéro atomique Z peu élevé) mais elles **se multiplient** dans le bas de la classification. En effet les niveaux d'énergie deviennent très proches et de multiples facteurs interviennent dans le choix de l'état fondamental. Notons tout de même les premières exceptions du haut de la classification périodique :

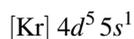
- le chrome ($Z = 24$) ne possède pas la configuration attendue :



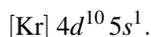
- le cuivre ($Z = 29$) ne possède pas la configuration attendue :



Une explication établie par des considérations quantiques est le caractère stabilisateur fourni par une couche d (ou f) remplie ou demi-remplie (la configuration réelle du chrome comprend une couche $3d$ demi-remplie et la configuration réelle du cuivre comprend une couche $3d$ remplie). Remarquons que le même type d'irrégularité est observé pour le molybdène et l'argent (situés au-dessous du chrome et du cuivre dans la classification périodique et adoptant respectivement les configurations :



et :



Des exceptions sont aussi rencontrées pour le niobium Nb, le ruthénium Ru ou le palladium Pd. Ce constat est expliqué par la proximité en énergie des orbitales $5s$ et $4d$.

Configuration électronique des ions

La configuration électronique d'un anion est facile à déterminer : il suffit d'établir la configuration électronique de l'atome correspondant et d'ajouter le nombre d'électrons correspondant à la charge portée en accord avec toutes les règles présentées précédemment.

Un atome a tendance à accepter des électrons pour former des anions jusqu'à saturation de sa couche de valence (remplissage complet des orbitales atomiques de valence).

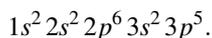
Exercice résolu

Configurations électroniques des anions

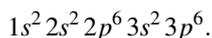
Écrire la configuration électronique des ions chlorure Cl^- (le numéro atomique du chlore est $Z = 17$) dans leur état fondamental. Justifier la formation d'un ion Cl^- dans le cas de l'atome de chlore.

Réponse :

La configuration électronique est obtenue à partir de la configuration électronique du chlore Cl :



Un électron ajouté permet de fournir l'ion chlorure qui possède par conséquent la configuration électronique :



Il s'agit de la configuration électronique de l'argon. L'ion chlorure est dit **isoélectronique** de l'argon Ar. La formation privilégiée de l'ion Cl^- est expliquée par la présence d'une couche de valence saturée.



Ceci ne signifie pas que l'ion chlorure est identique à l'argon. Le noyau de l'ion chlorure renferme toujours 17 protons tandis que le noyau de l'argon admet 18 protons. Le positionnement énergétique des différentes orbitales est différent dans l'ion chlorure et dans l'atome d'argon : la seule similitude est une occupation par le même nombre d'électrons du même type d'orbitales

La configuration d'un cation est elle aussi obtenue à partir de la configuration électronique de l'atome correspondant. Il reste alors à enlever un nombre d'électrons correspondant à la charge de l'ion. Les électrons les plus facilement éjectés de l'atome sont les électrons les moins liés au noyau (situés à une énergie importante).

Un atome a tendance à céder les électrons présents sur sa couche de valence.

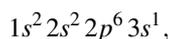
Exercice résolu

Configuration électronique des cations

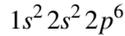
Établir les configurations électroniques de l'ion Na^+ ($Z = 11$ pour le sodium Na), de l'ion Al^{3+} ($Z = 13$ pour l'aluminium Al) et des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ($Z = 26$ pour le fer Fe) dans leur état fondamental.

Réponse :

- Le sodium Na possède la configuration électronique :

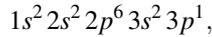


l'ion Na^+ possède donc la configuration électronique :



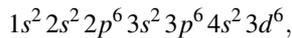
(configuration électronique du néon : l'ion Na^+ est **isoélectronique** du néon Ne).

- L'aluminium Al possède la configuration électronique :

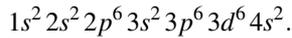


il suffit d'enlever les 3 électrons de valence pour atteindre la configuration électronique de l'ion Al^{3+} . Là encore l'ion est **isoélectronique** du néon Ne.

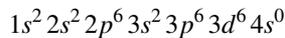
- Le fer Fe possède la configuration électronique (selon la règle de KLECHKOWSKI) :



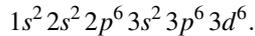
corrigée sous la forme :



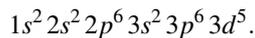
La configuration électronique de l'ion Fe^{2+} est obtenue en éliminant les deux électrons les moins liés (électrons $4s$). Il s'agit donc de :



ou plus simplement :



Pour atteindre la configuration électronique de l'ion Fe^{3+} un électron supplémentaire doit être éliminé. Cette configuration s'écrit donc :



Il est expérimentalement prouvé (spectroscopie) que dans le cas de l'atome de fer, les électrons les moins liés sont les électrons $4s$. La configuration $3d^6 4s^2$ est donc la meilleure description de la répartition des électrons de l'atome de fer. Il faut donc privilégier cette écriture et corriger dans ce cas la règle de KLECHKOWSKI. Cette constatation s'étend aux autres atomes à sous-couche incomplète dans l'écriture initiale d'une configuration selon la règle de KLECHKOWSKI.

5 Classification périodique des éléments

Nous décrivons ici la structure de la classification périodique, en lien direct avec la **configuration électronique** des atomes dans l'état fondamental.

5.1 Genèse du tableau périodique

La forme actuelle du tableau périodique fut proposée par le chimiste russe Dimitri MENDELEIEV qui, d'après la légende, fit sa découverte en un seul jour de réflexion, le 17 février 1869. Il classa sous forme d'un tableau les 63 éléments chimiques alors connus en mettant en exergue les similitudes de comportement chimique. En réalité, ce travail est le fruit d'une réflexion nourrie par de nombreux chimistes durant plusieurs dizaines d'années. La première tentative de répertoire des éléments chimiques incombe à LAVOISIER, FOURCROY, GUYTON de MORVEAU et BERTHOLLET qui dressèrent dès 1787 une liste des 33 éléments connus. La périodicité des propriétés chimiques fut soulignée en 1817 par un chimiste allemand, Johann DOBEREINER, qui classa les éléments en fonction de leur réactivité chimique par groupes de trois (*triades*). Le caractère bidimensionnel de l'actuelle classification périodique (structure en **lignes** et **colonnes**) fut proposé par Peter KREMERS, puis John NEWLANDS, chimiste anglais, découvrit qu'en classant par masse atomique les différents éléments, chaque élément avait les mêmes propriétés que celui disposé huit cases avant (NEWLANDS parla de *loi des octaves*). Une nouvelle étape était franchie. En 1868, le chimiste allemand Julius Lothar MEYER élaborait un premier tableau périodique mais ne publia son travail qu'en 1870. Ce retard laissa le nom de MENDELEIEV à la postérité puisqu'en 1869 le chimiste russe présenta son tableau périodique des éléments. L'énorme succès de MENDELEIEV provient du caractère prédictif de son travail. En effet la classification proposée était incomplète et présentait un certain nombre de cases vides : éléments non découverts mais pour lesquels il était déjà possible de prévoir certaines caractéristiques physico-chimiques et la réactivité chimique. Ce fut le cas du germanium, découvert en 1886, ou encore celui du gallium découvert en 1875. Il fallut attendre 1913 et les travaux du théoricien hollandais Anton van den BROEK pour préférer un classement en numéro atomique Z plutôt qu'en masse atomique. Cette hypothèse fut validée la même année par les travaux de Henry MOSELEY sur les rayons X.

5.2 Aspect général de la classification périodique

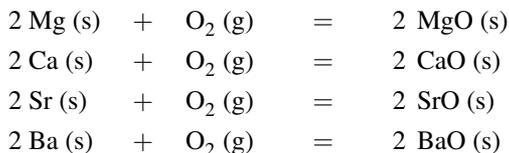
La classification périodique des éléments répertorie tous les éléments chimiques connus, classés par **numéro atomique** Z croissant.

Périodicité des propriétés

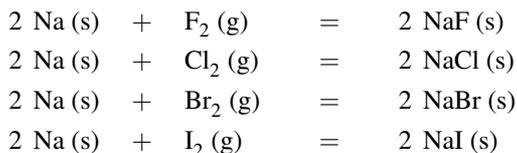
L'idée fondatrice de la classification périodique des éléments est de mettre en évidence les **similitudes de comportement chimique** des éléments lorsque le numéro atomique croît. Considérons par exemple les trois métaux que sont le lithium ($Z = 3$), le sodium ($Z = 11$) et le potassium ($Z = 19$). Ces métaux sont tous les trois moins denses que l'eau, ils sont mous (sectionnés par un simple couteau) et possèdent une température de fusion basse (au-dessous de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ils sont tous les trois très réactifs vis-à-vis de l'eau (ils conduisent à des hydroxydes solides, blancs, translucides et corrosifs) :



Le magnésium ($Z = 12$), le calcium ($Z = 20$), le strontium ($Z = 38$) et le baryum ($Z = 56$) possèdent eux aussi une réactivité analogue. Ils s'enflamment notamment de façon violente en présence de dioxygène pour former des oxydes cristallins et fortement ioniques (la liaison qui maintient la cohésion de la phase solide est une force d'origine électrostatique) :



Le fluor ($Z = 9$), le chlore ($Z = 17$), le brome ($Z = 35$) et l'iode ($Z = 53$) sont des éléments présents sous forme moléculaire X_2 sous $p = 1$ bar et aux températures usuelles. Ils possèdent une réactivité voisine, en s'associant par exemple avec le sodium pour former des solides selon les réactions suivantes :



En disposant les éléments par **numéro atomique** croissant, les propriétés chimiques évoluent régulièrement pour subir une brusque discontinuité. À partir de cette discontinuité les propriétés évoluent de façon analogue à la série précédente : il apparaît une **périodicité** des propriétés. Ce profil répétitif est mis en évidence par la structure en **lignes** et **colonnes** de la classification périodique. Chaque **ligne** (ou **période**) constitue une série d'éléments au sein de laquelle les propriétés évoluent régulièrement, le passage à la ligne suivante traduit la discontinuité du comportement chimique (et marque le début d'une nouvelle série, voisine de la précédente). Tous les éléments chimiques possédant une réactivité analogue se retrouvent par conséquent dans une **même colonne** (appelée aussi famille ou encore groupe). L'actuelle forme de la classification périodique est présentée à la figure 2.21 page 104.

Lecture de la classification périodique

La forme de la classification périodique la plus usitée comporte **dix-huit colonnes** (numérotées de 1 à 18). À ce stade, considérons le numéro de colonne comme moyen d'identification, nous verrons plus loin que le numéro de colonne renseigne sur le nombre d'électrons engagés dans la réactivité de l'élément chimique.

La colonne 1 constitue la famille des **métaux alcalins**, dans la colonne 2 sont rencontrés les **métaux alcalino-terreux**. La colonne 16 regroupe les **chalcogènes**. Dans la colonne 17 sont regroupés les **halogènes**. La colonne la plus à droite (colonne 18) contient les **gaz nobles** (ou **gaz rares**), caractérisés par leur très faible réactivité chimique. Les éléments des colonnes 1 et 2 d'une part et des colonnes 13 à 18 d'autre part sont les *éléments des groupes principaux*.

Les éléments rencontrés entre les colonnes 3 et 12 assurent la transition entre les deux ensembles d'éléments dits principaux. À ce titre ils sont qualifiés d'**éléments de transition** (ou **métaux de transition**). L'abondance naturelle de ces éléments est très variable (très importante pour le fer ou le titane, très faible pour le rhénium, l'hafnium ou l'iridium).

Notons une particularité : pour des raisons de lisibilité, les éléments dont les numéros atomiques sont compris entre 58 et 71 d'une part et entre 90 et 103 d'autre part, sont regroupés en bas de tableau. Chacune de ces deux séries regroupe des éléments aux propriétés chimiques très semblables. Les éléments de la première série sont qualifiés de **lanthanides** (ou de terres rares) tandis que les éléments de la deuxième série sont les **actinides** (éléments radioactifs dont la plupart ne sont pas rencontrés à l'état naturel).

5.3 Métaux et non-métaux, métalloïdes

Le caractère **métallique** est associé à des propriétés physiques particulières :

- une bonne conduction électrique et thermique ;
- matériaux malléables (possibilité d'obtention de feuillets par laminage) ;
- matériaux ductiles (possibilité d'obtention de fils) ;
- leur résistivité électrique est proportionnelle à la température ;
- les oxydes métalliques ne sont pas volatils et ont des températures de fusion élevées.

Les métaux et les non-métaux occupent des places bien distinctes au sein de la classification périodique (comme en témoigne la figure suivante). Les non-métaux sont situés du côté droit dans la partie supérieure et sont séparés des métaux par une ligne zigzag. Les éléments situés à la frontière interviennent dans des corps simples dont le comportement est différent de celui des corps simples typiquement métalliques et de celui des non-métaux. Ce sont des solides plus ou moins brillants, cassants et qui ont de moindres capacités conductrices (électricité, chaleur) que les métaux. À ce titre ils sont qualifiés de **métalloïdes**.



Notons que le silicium et le germanium sont fréquemment utilisés dans l'industrie pour la fabrication de transistors, à cause de leurs propriétés de conduction particulières.

Remarquons que le caractère métallique augmente globalement de droite à gauche sur une ligne et de haut en bas sur une colonne (voir figure 2.22 page 106).

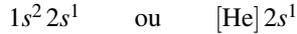
5.4 Configuration électronique et classification périodique

La structure actuelle de la classification périodique des éléments s'appuie sur la mécanique quantique et l'écriture de la configuration électronique de l'atome.

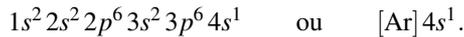
Lignes et colonnes

La classification périodique rassemble tous les éléments chimiques connus, **classés par numéro atomique Z croissant**. Le mode de construction obéit au principe de l'*aufbau* (mot allemand signifiant *construction par empilement*). Ceci signifie que l'on obtient les configurations électroniques des éléments en ajoutant successivement des électrons dans les orbitales atomiques (dans l'ordre énergétique fourni par la règle de KLECHKOWSKI).

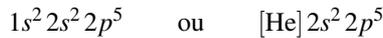
Chaque **ligne** de la classification (ou période) est associée à un nombre quantique principal n : la n -ième ligne débute par le remplissage de l'orbitale ns et finit par le remplissage de l'orbitale np . Chaque **colonne** (ou famille) rassemble des éléments possédant souvent la même structure électronique de valence (un même nombre d'électrons de valence occupant le même type d'orbitales). Dans la mesure où les électrons de valence gouvernent le comportement des éléments chimiques, les éléments situés dans une même colonne possèdent des propriétés chimiques comparables. Ainsi le lithium Li ($Z = 3$) et le potassium K ($Z = 19$) sont situés sur une même colonne : le lithium a pour configuration électronique :



et le potassium a pour configuration électronique :



Ces deux éléments ont une structure de valence comparable : un seul électron dans une orbitale de type s . De même le fluor F ($Z = 9$) et le chlore Cl ($Z = 17$) appartiennent à une même colonne : le fluor a pour configuration électronique :



et le chlore a pour configuration électronique :



Ces deux éléments ont une structure de valence identique : 2 électrons dans une orbitale s et 5 électrons dans des orbitales p . Le magnésium Mg ($Z = 12$) et le chlore Cl ($Z = 17$) appartiennent à une même ligne. Leurs configurations s'écrivent respectivement $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ et $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Le niveau $n = 3$ est en cours de remplissage dans les deux cas : ces deux éléments appartiennent à la troisième ligne.



L'hélium fait une légère exception au principe de construction des colonnes. Malgré sa structure électronique $1s^2$, il est situé dans la même colonne que des éléments possédant une structure de valence terminée par 6 électrons p (gaz rares). L'hélium He, du fait du caractère saturé de sa sous-couche $1s$ possède des propriétés semblables à celles des gaz rares, ce qui motive ce choix.

Construction des trois premières périodes

La **première période** associée au nombre $n = 1$ est très simple, elle ne comporte que deux éléments chimiques qui correspondent au remplissage de la seule orbitale pour laquelle $n = 1$: l'orbitale $1s$. L'hydrogène a la configuration électronique $1s^1$ et l'hélium possède une configuration électronique $1s^2$. La sous-couche $1s$ mais aussi la couche $n = 1$ sont alors saturées, le remplissage de l'orbitale $2s$ doit débiter pour poursuivre ($n = 2$), et par conséquent s'accompagner d'un passage à la deuxième période (deuxième ligne). La **deuxième période** débute par le lithium (configuration électronique $[\text{He}] 2s^1$), le béryllium (configuration électronique $[\text{He}] 2s^2$) puis se poursuit par le remplissage progressif des orbitales $2p$

(bore, carbone, azote, fluor et néon). Le néon termine la ligne (configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6$). la couche $n = 2$ est alors complète, la construction de la classification se poursuit par le remplissage d'une orbitale $3s$ et donc par un passage à la troisième ligne. La **troisième période** est complétée de façon rigoureusement identique à la deuxième période (remplissage successif des orbitales $3s$ et $3p$). La ligne débute par le sodium (configuration électronique $[\text{Ne}] 3s^1$) et se termine par l'argon (configuration électronique $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$).

Éléments de transition

La **quatrième période** débute par le remplissage de la sous-couche $4s$ avec le potassium K (configuration électronique $[\text{Ar}] 4s^1$) et le calcium Ca (configuration électronique $[\text{Ar}] 4s^2$). Elle se termine par le remplissage de la sous-couche $4p$ (du gallium Ga jusqu'au krypton Kr). Entre ces deux groupes d'orbitales se situe une **série de transition** qui correspond à l'occupation progressive des orbitales $3d$. Une série de transition est rencontrée à chaque fois que le remplissage d'une sous-couche $n' < n$ a lieu après celui de l'orbitale ns . Ici, le remplissage des orbitales $3d$ intervient après celui de l'orbitale $4s$ mais avant celui des orbitales $4p$; dans la classification périodique ceci se manifeste par l'intercalation d'un groupe de 10 éléments (du scandium Sc au zinc Zn) dans la quatrième ligne : il s'agit de la première série des métaux de transition. Ce groupe de 10 éléments correspond aux 10 électrons qui peuvent occuper les 5 orbitales d .

Définition

Un élément de transition correspond au remplissage partiel d'une orbitale d ou f pour l'atome ou pour un ion usuel de l'élément

Ainsi,

- le titane, de configuration de valence $3d^3 4s^2$ est un élément de transition (il appartient à la première série des métaux de transition à cause de son orbitale $3d$ non saturée) ;
- le cobalt, de configuration de valence $3d^7 4s^2$ est aussi un élément de la première série des métaux de transition ;
- le zinc, de configuration de valence $3d^{10} 4s^2$, n'est pas selon la définition proposée un métal de transition (l'ion Zn^{2+} a la configuration $3d^{10} 4s^0$).

La structure de la **cinquième période** est identique à celle de la quatrième période. Elle débute par le remplissage de la sous-couche $5s$ et se termine par celui de la sous-couche $5p$. Entre ces deux groupes d'orbitales s'intercale une **série de transition** (deuxième série des métaux de transition) correspondant au remplissage des orbitales $4d$. Les exceptions aux règles de remplissage se multiplient à cause de la proximité énergétique des orbitales $4d$ et $5s$ (cas de Nb, Mo, Ru, Rh, Pd et Ag). La **sixième période** est plus complexe : elle débute par le remplissage de l'orbitale $6s$, se termine par celui des orbitales $6p$ mais voit l'intercalation de deux **séries de transition** (correspondant au remplissage des orbitales $4f$ et $5d$). Le groupe de 14 éléments correspondant au remplissage des orbitales f suit immédiatement le lanthane. Il s'agit de la famille des **lanthanides**. Pour des raisons de lisibilité, ce groupe est expulsé hors de la classification et se trouve traditionnellement au bas du tableau. Seule reste dans la classification au niveau de la sixième ligne la troisième série de métaux de tran-

sition, correspondant au remplissage des orbitales $5d$. Il peut arriver qu'un électron occupe une orbitale $5d$ au lieu d'une orbitale $4f$ dans la famille des lanthanides. Les irrégularités deviennent nombreuses en raison du très faible écart d'énergie (inférieur à 1 eV) entre les orbitales $4f$, $5d$ et $6s$ (cas de La, Ce, Gd, Pt et Au). La **septième période** n'est pas complète, les exceptions sont légions. Elle débute par le remplissage de l'orbitale $7s$. Un groupe de 14 éléments suit immédiatement l'actinium et correspond au remplissage des orbitales $5f$: il s'agit de la famille des **actinides** qui est expulsée au bas de la classification, à l'instar des lanthanides. La classification se termine par des éléments dont la sous-couche $6d$ est en cours de remplissage.



Tous les membres de la famille des actinides sont **radioactifs** (propriété du noyau atomique). En fait, à l'exception du plutonium Pu qui se trouve à l'état de traces, les éléments au-delà de l'uranium U (éléments transuraniens) ne se rencontrent pas à l'état naturel et sont synthétisés dans les réacteurs nucléaires. Ils possèdent une durée de vie parfois très courte (inférieure à la seconde).

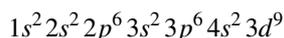
Notons qu'en réalité, au sein des actinides et des éléments du groupe $6d$, le remplissage est plus erratique. En raison de la proximité énergétique des orbitales $5f$ et $6d$, il n'est pas facile de prédire, à partir de la seule connaissance des numéros atomiques, la configuration électronique de l'état fondamental.

Structure en blocs

Il est intéressant de faire apparaître quatre **blocs** d'orbitales dans la classification périodique (comme le montre la figure 2.23), en fonction de la nature des **électrons de valence** rencontrés dans chaque élément.

- Le premier bloc regroupe les éléments de configuration s^1 et s^2 et correspond donc aux deux premières colonnes. Il s'agit du **bloc s** .
- Le deuxième bloc, qualifié de **bloc p** rassemble les éléments de configuration p^n . Il débute à la deuxième ligne par le bore et se termine par le néon. Ce bloc se poursuit verticalement dans le reste de la classification.
- Le troisième bloc ou **bloc d** s'insère entre le bloc s et le bloc p . Il s'étend actuellement sur quatre lignes (dernière ligne incomplète) et correspond à des sous-couches d en cours de remplissage.
- Le quatrième bloc ou **bloc f** est regroupé en bas de classification périodique et s'intercale à partir de la troisième période d'éléments de transition d . Il est constitué de deux lignes (lanthanides et actinides).

Notons que la configuration électronique obéissant rigoureusement à la règle de KLECHKOWSKI, même si elle ne correspond pas toujours à la configuration réelle (c'est-à-dire expérimentale), permet de **placer très rapidement** un élément dans la classification périodique à partir de la seule donnée du numéro atomique. Ainsi pour le cuivre Cu ($Z = 29$), la règle de KLECHKOWSKI fournit la configuration :



Bloc s		Bloc p																					
1	H	2	He							10	Ne												
3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F										
11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar								
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd
55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg
87	Fr	88	Ra	89	Ac	bloc d																	
				81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn								
				49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe								
				31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr								

Bloc f																											
58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr

FIGURE 2.23 – Structure en blocs

qui permet de situer l'élément cuivre à la quatrième ligne (car la valeur maximale de n est 4) et à la neuvième colonne du bloc d (car l'exposant de $3d$ est 9). Le cuivre est donc situé à la onzième colonne de la classification périodique alors que la configuration expérimentalement observée est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

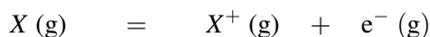
6 Évolution de quelques propriétés atomiques

6.1 Énergie d'ionisation et affinité électronique

Définitions des deux grandeurs considérées

Définition

L'énergie de première ionisation de X est l'énergie nécessaire pour arracher, à l'état gazeux, un premier électron du cortège électronique de l'atome X . Elle est associée au processus :



avec X^+ et e^- infiniment séparés et sans énergie cinétique.

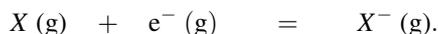
L'énergie de n -ième ionisation est l'énergie nécessaire à l'arrachement du n -ième électron à l'état gazeux à partir de l'ion $X^{(n-1)+}$. Elle est donc associée au processus :



L'énergie de première ionisation est notée I_1 ou encore E_{I_1} . Elle est quelquefois qualifiée (de façon abusive) de **potentiel d'ionisation**. Expérimentalement, une méthode spectroscopique permet de mesurer les énergies d'ionisation : cette énergie correspond à celle de la longueur d'onde la plus courte du spectre d'émission ou du spectre d'absorption de l'atome étudié. Notons qu'une énergie d'ionisation est une grandeur **positive** : il faut fournir de l'énergie pour ioniser un atome. Les énergies d'ionisations suivantes (deuxième, troisième ionisation...) sont toujours plus élevées que l'énergie de première ionisation.

Définition

L'énergie d'attachement électronique E_{att} de l'atome X est l'énergie à fournir à l'état gazeux pour fixer un électron et réaliser :



L'énergie d'attachement électronique E_{att} est généralement négative ; son opposé est fréquemment utilisé, il s'agit de l'**affinité électronique** $AE = -E_{\text{att}}$.



L'affinité électronique est souvent exprimée en eV (elle se rapporte alors à un seul atome) tandis que l'énergie d'ionisation peut plus fréquemment être rencontrée en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (elle concerne alors une mole d'atomes). Il est indispensable de savoir

réaliser une conversion d'unités : $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, le résultat est exprimé en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ après multiplication par la constante d'AVOGADRO $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Évolutions observées dans la classification périodique

Le tableau 2.2 montre l'évolution de l'énergie de première ionisation (en eV) dans la classification périodique.

Retenons que **l'énergie de première ionisation augmente globalement de gauche à droite sur une ligne et augmente de bas en haut dans une colonne**. Nous accepterons que de gauche à droite sur une ligne de la classification périodique, les électrons de valence se révèlent de plus en plus liés au noyau et sont de plus en plus difficilement arrachés pour conduire à un cation. Notons toutefois l'existence d'anomalies, notamment entre Be et B, N et O ou encore entre Mg et Al, P et S... La plus petite énergie de première ionisation est rencontrée dans le césium (bas-gauche de la classification périodique) tandis que la plus grande valeur est rencontrée dans l'angle supérieur droit (vers He). Autrement dit il faut relativement peu d'énergie pour ioniser les atomes voisins du césium et beaucoup plus pour ioniser les atomes des éléments voisins de He. Les faibles valeurs de l'énergie d'ionisation des éléments de l'angle inférieur gauche du tableau périodique sont une contribution à leur fort caractère réducteur (par exemple Cs, tout comme K ou encore Na, réagit violemment sur l'eau en provoquant une réduction en dihydrogène).

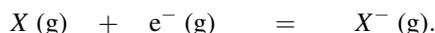
1 H 13,6	← bloc d →						2 He 24,6
3 Li 5,4	4 Be 9,3	5 B 8,3	6 C 11,3	7 N 14,3	8 O 13,6	9 F 17,4	10 Ne 15,8
11 Na 5,4	12 Mg 9,3	13 Al 8,3	14 Si 11,3	15 P 14,3	16 S 13,6	17 Cl 17,4	18 Ar 15,8
19 K 5,4	20 Ca 9,3	31 Ga 8,3	32 Ge 11,3	33 As 14,3	34 Se 13,6	35 Br 17,4	36 Kr 15,8
37 Rb 5,4	38 Sr 9,3	49 In 8,3	50 Sn 11,3	51 Sb 14,3	52 Te 13,6	53 I 17,4	54 Xe 15,8

TABLE 2.2 – Évolution de l'énergie de première ionisation dans la classification périodique

D'un point de vue propriétés chimiques, il est aussi possible de relier cette faible énergie d'ionisation au caractère métallique des éléments de la gauche du tableau périodique. À l'état solide, un métal est microscopiquement modélisé par une armature de cations immergés dans une *mer* d'électrons très mobiles ; un tel solide n'est envisageable qu'avec des atomes

facilement ionisables. Les éléments de la droite du tableau périodique, manifestant une forte énergie d'ionisation, ne présentent pas un caractère métallique.

Notons enfin que les énergies d'ionisation suivantes (deuxième, troisième ionisation. . .) présentent au sein de la classification périodique une évolution similaire à celle observée pour les énergies de première ionisation. L'affinité électronique AE de l'atome X est définie comme l'opposé de l'énergie d'attachement électronique E_{att} . E_{att} est l'énergie à fournir pour réaliser la réaction :



Cette définition montre que plus il est facile de fixer un électron à un atome X (à l'état gazeux), plus l'affinité électronique AE est élevée. L'évolution de l'affinité électronique AE dans le haut du tableau périodique est fournie dans le tableau 2.3 (en eV), elle témoigne d'un signe souvent positif (et donc d'une énergie d'attachement souvent négative).

La tendance générale qui se dessine dans le tableau périodique (à l'exception des gaz rares) est une augmentation de l'affinité électronique AE dans la partie supérieure droite de la classification périodique (avec une augmentation de gauche à droite sur une ligne *entre les colonnes 13 et 18*). Une quasi-stagnation (à quelques exceptions près) de l'affinité électronique AE est observée le long d'une même colonne. L'affinité électronique est maximale dans la région des halogènes (colonne 17). Cette forte affinité électronique est une contribution à un **fort pouvoir oxydant** : un halogène comme le fluor, le chlore, le brome ou l'iode a une forte tendance à **capter un électron**. Notons l'intervention d'une anomalie dans la colonne de l'azote : l'affinité électronique AE est anormalement petite. Ceci est expliqué dans le cadre du modèle quantique de l'atome polyélectronique. Les évolutions de l'affinité électronique AE sont plus erratiques que celles de l'énergie d'ionisation. Il est difficile de se hasarder à des prédictions plus précises qui ne relèveraient que de la conjecture.

1 H 0,75	← bloc d →						2 He -0,21
3 Li 0,62	4 Be -0,18	5 B 0,28	6 C 1,26	7 N -0,07	8 O 1,46	9 F 3,40	10 Ne -0,30
11 Na 0,55	12 Mg -0,21	13 Al 0,46	14 Si 1,38	15 P 0,75	16 S 2,08	17 Cl 3,62	18 Ar -0,36
19 K 0,50	20 Ca -1,93	31 Ga 0,30	32 Ge 1,21	33 As 0,81	34 Se 2,02	35 Br 3,37	36 Kr -0,40
37 Rb 0,49	38 Sr -1,51	49 In 0,30	50 Sn 1,20	51 Sb 1,05	52 Te 1,97	53 I 2,69	54 Xe -0,43

TABLE 2.3 – Évolution de l'affinité électronique dans la classification périodique

Échelles d'électronégativité

La première échelle présentée est certainement la plus intuitive ; elle est basée sur le principe qu'une forte affinité pour les électrons sera associée à une **énergie d'ionisation** élevée (il est difficile d'expulser un électron) mais aussi à une forte **affinité électronique** (il est facile d'apporter un électron supplémentaire). La première échelle présentée moyenne les deux tendances, il s'agit de l'échelle de MULLIKEN. L'électronégativité de l'atome X est proportionnelle à la demi-somme de l'énergie d'ionisation EI et de l'affinité électronique AE :

$$\chi_M = k \frac{EI + AE}{2}.$$

Notons la difficulté qui consiste à réaliser une application numérique à partir de cette relation. En effet les grandeurs à manipuler ne sont pas exactement les simples énergie d'ionisation et affinité électronique présentées plus haut mais des grandeurs qui tiennent compte des liaisons de l'atome avec ses voisins. En conséquence on ne cherchera pas à retrouver par des calculs trop élémentaires les valeurs numériques indiquées par MULLIKEN, mais on acceptera qu'un traitement adéquat de données s'appuyant de façon non évidente sur les concepts d'énergie d'ionisation et d'affinité électronique permet d'établir cette échelle. Une deuxième échelle, elle aussi intuitive, est l'échelle d' ALLRED-ROCHOW : si l'atome X est électronégatif, il aura tendance à attirer fortement un électron excédentaire. Ainsi dans cette deuxième échelle, l'électronégativité χ est une fonction affine de la force d'attraction qu'exercerait dans une description en physique classique (non quantique) le noyau sur un électron ajouté au cortège électronique. L'électronégativité χ s'écrit :

$$\chi_{AR} = k' \frac{Z^*}{r^2} + C$$

où k' et C sont des constantes, r est le rayon de l'atome étudié et Z^* la charge du noyau, ressentie par l'électron ajouté au cortège électronique (la charge Z^* est calculée à partir de règles empiriques (les règles de SLATER) qui tiennent compte de la présence d'électrons entre le noyau et l'électron ajouté). La dernière échelle d'électronégativité est la plus utilisée par les chimistes (notamment en chimie organique). Elle a été introduite en 1932 par Linus PAULING qui avait remarqué que les liaisons $A-B$ sont plus solides que la valeur attendue à partir d'une moyenne des liaisons $A-A$ et $B-B$. L'échelle proposée utilise des données sur les énergies de liaison. L'énergie de liaison AB est l'énergie à fournir à l'état gazeux pour rompre la liaison AB , elle est notée D_{AB} . Dans l'échelle de PAULING la différence d'électronégativité entre les atomes A et B suit la relation :

$$|\chi_{P,A} - \chi_{P,B}|^2 = k'' (D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}})$$

où k'' est une constante, D_{AA} , D_{BB} et D_{AB} sont conformément à la notation évoquée plus haut les énergies de liaison AA , BB et AB . Notons que la constante k qui apparaît dans la définition de l'échelle de MULLIKEN et les constantes k' et C qui apparaissent dans la définition d'ALLRED-ROCHOW sont choisies de façon à fournir $\chi = 2,2$ pour l'hydrogène, valeur qui est à la base de la première échelle de PAULING.

Évolution dans le tableau périodique

La figure 2.24 indique l'évolution de l'électronégativité (dans les trois échelles évoquées) au sein du tableau périodique. De façon générale l'**électronégativité** croît lors d'un déplacement de gauche à droite sur une ligne ainsi que de bas en haut sur une colonne du tableau périodique. L'élément le plus électronégatif est le **fluor**, l'élément le moins électronégatif (qualifié alors d'*électropositif*) est le **césium**. Tous les halogènes ont une forte tendance à capter un électron (l'anion a alors la structure du gaz noble le plus proche) : ils manifestent une **forte électronégativité**. À l'opposé, tous les métaux de la gauche du tableau (Li, Na. . .) sont **très faiblement électronégatifs** (ils sont dits *électropositifs* par opposition) : ils auront au contraire tendance à perdre des électrons. Notons que l'hydrogène fait exception à cette évolution et possède une électronégativité voisine de celle du carbone. Ce résultat est important en chimie organique.

Utilisation de l'électronégativité

La notion d'électronégativité permet souvent de justifier la réactivité de certaines molécules. La très large majorité des substances rencontrées en chimie (et notamment en chimie organique) est constituée de **corps composés** (qui contiennent plusieurs éléments chimiques différents, par opposition aux **corps simples** qui ne contiennent qu'un seul élément chimique). Certaines propriétés de ces corps composés sont prévisibles, ou du moins justifiables, à partir de l'analyse de la différence d'électronégativité des atomes constituant la substance étudiée.

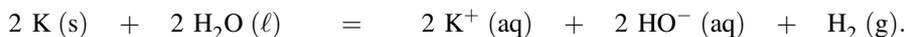
Ainsi les électrons liant deux atomes d'électronégativité très différente se situent préférentiellement sur l'atome d'électronégativité la plus élevée, conférant à la liaison un caractère **polaire** voire **ionique** (la polarité des molécules est étudiée au chapitre 3 (*Modèle de LEWIS des molécules et des ions*)).

7 Étude de quelques familles de la classification

7.1 Les éléments du bloc *s*

Les éléments du bloc *s* sont les éléments des deux premières colonnes de la classification périodique. Ils sont partagés entre les **métaux alcalins** (première colonne, un électron externe) et les **métaux alcalino-terreux** (deuxième colonne, deux électrons de valence). Remarquons que l'hydrogène est évidemment un non-métal et n'entre pas dans le cadre de ce paragraphe. Les éléments du bloc *s* possèdent un ou deux électrons externes peu liés du fait de leur **faible électronégativité**, ce qui leur confère un caractère métallique ainsi qu'une forte réactivité chimique (**rôle réducteur**). Les éléments de la première colonne (alcalins) ont tendance à perdre un électron pour former le cation monochargé correspondant. Les éléments de la deuxième colonne (alcalino-terreux) ont quant à eux tendance à former le cation doublement chargé, correspondant à une double ionisation. Nous pouvons citer à titre d'exemple les ions Li^+ , Na^+ et K^+ correspondant aux atomes de lithium, sodium et potassium ayant perdu un électron. Les ions Mg^{2+} , Ca^{2+} ou encore Sr^{2+} correspondent pour leur part à des atomes de magnésium, calcium et strontium ayant perdu deux électrons. Du point de vue de la réactivité chimique, tous les éléments de la première colonne réagissent violemment avec l'eau, en la

réduisant en dihydrogène. Ainsi, la réduction de l'eau par le potassium s'écrit :



Les éléments de la deuxième colonne (à l'exception du béryllium) **réduisent** aussi l'eau mais d'une façon beaucoup moins violente. Ces métaux ont tendance à former des **oxydes**.

Définition

Un oxyde est un composé de formule M_xO_y , dans lequel chacun des atomes ou ions oxygène est lié directement et exclusivement à un atome ou un ion d'un autre élément.

Tous les éléments du bloc *s* forment des **oxydes** solides fortement **ioniques** : c'est-à-dire que dans le cristal (solide du type MO ou M_2O) l'oxygène est pratiquement rencontré à l'état d'ion oxyde O^{2-} tandis que le métal est sous forme de cation M^+ ou M^{2+} . Ce phénomène s'explique facilement en considérant la forte différence d'électronégativité entre l'élément oxygène et les éléments du bloc *s* : O a eu tendance à capter les électrons que le métal avait naturellement tendance à perdre. Par suite de la présence d'ions O^{2-} (fortement basiques) et de l'absence de propriétés acides des cations, ces oxydes sont qualifiés d'**oxydes basiques** : ils réagissent sur l'eau en captant un proton et en formant des hydroxydes. Ainsi l'oxyde de lithium $\text{Li}_2\text{O(s)}$ ($2\text{Li}^+\text{O}^{2-}$) agit sur l'eau selon la réaction :



Notons l'existence d'oxydes analogues formés à partir des ions calcium et des ions magnésium : oxyde de calcium CaO(s) ($\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$) et oxyde de magnésium MgO(s) ($\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$). Le béryllium occupe une position particulière car possédant l'énergie d'ionisation la plus élevée de la colonne, son caractère métallique est le moins marqué. L'oxyde BeO engageant le béryllium n'est pas aussi ionique que ses congénères et manifeste à la fois des propriétés acides et basiques : il est **amphotère**.

7.2 Les éléments du bloc *p*

Métaux du bloc *p*, formation d'oxydes

Certains éléments du bloc *p* manifestent un caractère **métallique**. Rappelons que la frontière séparant métaux et non-métaux traverse le bloc *p* de façon diagonale. Les métaux du bloc *p* ont tendance à former des cations très chargés (citons à titre d'exemple les ions Al^{3+} et Sn^{4+}). Ils interviennent dans des oxydes présentant à la fois un caractère acide (dû à la présence de cations très chargés) et basique (présence d'ions O^{2-}) : ces oxydes sont dits **amphotères**. Ainsi l'oxyde d'aluminium $\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$ réagit sur l'eau en se comportant à la fois comme un **acide** et une **base**. Les réactions rencontrées sont :



pour le comportement basique mais aussi :



pour le comportement acide. Il est possible de noter que l'aluminium se comporte d'une façon similaire au béryllium. La ressemblance entre deux éléments voisins de façon diagonale est rencontrée dans plusieurs cas du tableau périodique. Le terme de *parenté diagonale* est parfois utilisé (une tentative d'explication de cette constatation peut avancer que l'électronégativité augmente de gauche à droite sur une ligne, diminue de haut en bas sur une colonne et stagne par conséquent sur une diagonale).

Non-métaux du bloc *p*, formation d'oxydes

Les éléments placés à droite de la frontière évoquée ci-dessus sont des non-métaux. Ils donnent naissance à des **oxydes covalents** (l'atome d'oxygène est lié par liaison covalente) en raison d'une électronégativité comparable entre l'oxygène et l'élément lié. Citons les exemples du dioxyde et du trioxyde de soufre (SO_2 et SO_3) ou encore du monoxyde et du dioxyde de carbone (CO et CO_2). Les oxydes sont alors des composés gazeux moléculaires et non des solides ioniques. Les halogènes manifestent un rôle particulier dans ce bloc *p*.

Halogènes

Les atomes d'halogène (souvent notés *X*) possèdent sept électrons sur leur couche externe. Ils ont tendance à capter un électron et à se présenter sous forme d'anions halogénure X^- (*X* est un atome **fortement électronégatif**). Les halogènes rencontrés en chimie sont le fluor, le chlore, le brome et l'iode. L'astate est un élément radioactif qui se désintègre rapidement (son isotope le plus stable $^{210}_{85}\text{At}$ a une durée de demi-vie de 8,3 h seulement). Les halogènes peuvent établir des liaisons covalentes (mise en commun d'électrons) aussi bien que des liaisons ioniques. Ils établissent par exemple des liaisons covalentes en formant des molécules de dihalogènes X_2 (molécules possédant un pouvoir très **oxydant**) :

- difluor F_2 : gaz jaune pâle (très oxydant) ;
- dichlore Cl_2 : gaz jaune-vert ;
- dibrome Br_2 : liquide rouge-brun ;
- diiode I_2 : solide violacé.

Notons que les états physiques donnés sont ceux rencontrés pour une température $T = 298 \text{ K}$ et une pression $p = 1 \text{ bar}$. En combinaison avec des éléments très électropositifs, les halogènes forment des solides ioniques : citons les sels halogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux de type NaCl (Na^+Cl^-), KF (K^+F^-), CaF_2 ou encore MgCl_2 . Le caractère **oxydant** est de plus en plus marqué lorsqu'on montre la colonne de la classification périodique. Ce résultat est à corrélérer avec l'évolution de **l'électronégativité** des atomes.

Gaz rares ou gaz nobles

Les gaz rares ou gaz nobles constituent la dernière colonne du tableau périodique. Ces éléments possèdent huit électrons sur leur couche externe. Ils manifestent une faible réactivité chimique et sont rencontrés la plupart du temps à l'état atomique. L'hélium He provient en grande partie de gisements de gaz naturel et est utilisé comme réfrigérant ou comme diluant de gaz dans des atmosphères artificielles. Le néon et l'argon sont utilisés dans les ampoules à incandescence en raison de leur inertie chimique, de leur caractère non-corrosif et de leur spectre d'émission particulier (appartenant au spectre visible). Seuls le xénon et le krypton

peuvent manifester une réactivité chimique : il est possible de les associer à d'autres atomes, notamment oxygène et halogènes, pour former des molécules du type XeO_3 (composé explosif), XeF_4 ou XeF_6 .

7.3 Les éléments du bloc *d*

Tous les éléments du bloc *d* sont des métaux. Les éléments situés à gauche du groupe ont des propriétés voisines de celles des métaux du bloc *s* tandis que les éléments situés à droite s'apparentent plutôt aux métaux du bloc *p*. Pour cette raison ils sont qualifiés de **métaux de transition**. Les métaux du bloc *d* forment souvent plusieurs types de cations responsables d'une réactivité chimique riche et variée. Par exemple, le fer donne naissance aux cations Fe^{2+} , Fe^{3+} ; le cuivre forme les ions Cu^{2+} ou Cu^+ et le cobalt les ions Co^{2+} et Co^{3+} . Ces cations sont très souvent **paramagnétiques** : ils ont un comportement particulier dans un champ magnétique. Cette propriété est généralement à relier à la présence d'électrons célibataires (sous-couche *d* incomplète). Notons aussi que les cations des métaux de transition sont généralement colorés en solution aqueuse et ont tendance à s'associer à des molécules ou à des ions sous forme d'édifices de centre métallique (appelés **complexes** ou **ions complexes**). Ainsi les ions Cu^{2+} en milieu aqueux apparaissent bleus. En réalité, il s'agit d'un édifice de centre Cu^{2+} associant six molécules d'eau et de formule $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (ion complexe). Les oxydes de métaux de transition sont quelquefois acides (en raison de cations métalliques très chargés, ils occasionnent une solution acide par contact avec l'eau). C'est notamment le cas de $\text{CrO}_3(\text{s})$ qui réagit sur l'eau selon :



Ce caractère est d'autant plus marqué que le cation est fortement chargé. Ainsi des oxydes comme $\text{MoO}_3(\text{s})$ ou encore $\text{Mn}_2\text{O}_7(\text{s})$ se révèlent acides.



Toutes les tendances d'oxydes sont rencontrées chez les éléments du bloc *d* : lorsque les cations sont peu chargés (+1 ou +2), la présence des ions O^{2-} assure un comportement basique notable pour l'oxyde. Ainsi $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ ou $\text{NiO}(\text{s})$ sont des oxydes basiques, $\text{ZnO}(\text{s})$ est pour sa part un oxyde amphotère.

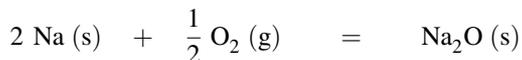
8 Mise en œuvre expérimentale

Quelques expériences simples permettent d'illustrer les principales propriétés chimiques des éléments, en fonction de leur position dans la classification périodique. Des éléments situés dans une même colonne manifestent des propriétés voisines alors que les propriétés chimiques évoluent fortement le long d'une ligne.

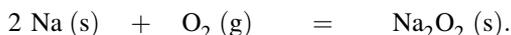
8.1 Combustion de quelques corps simples dans le dioxygène Sodium et magnésium : éléments du bloc *s*

Le sodium est préalablement chauffé dans un creuset (bec Bunsen). Lors de son introduction dans un flacon rempli de dioxygène, il brûle en dégageant des fumées blanches. Si le fond du

flacon contient une petite quantité d'eau et de phénolphtaléine (solution incolore), les fumées blanches disparaissent et la solution vire au rose. La réaction d'oxydation fournit $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ et $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$ (fumées blanches) selon les réactions :



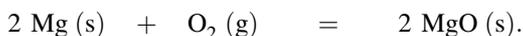
et :



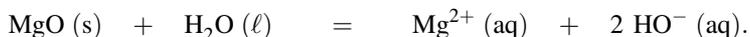
Notons que $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$ est un peroxyde qui contient l'ion O_2^{2-} . Le caractère basique des oxydes formés est mis en évidence par la coloration de la phénolphtaléine (virage au rose en milieu basique). La réaction de $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ avec l'eau s'écrit :



La même réaction est menée avec un ruban de magnésium. La réaction est beaucoup plus vive (flamme éblouissante et très riche en ultra-violetes dont il faut se protéger en ne regardant pas le ruban en combustion et en portant des lunettes de protection). Il se produit la réaction de combustion :



Le caractère basique de l'oxyde est mis en évidence par la coloration de la phénolphtaléine. La réaction engageant l'oxyde de magnésium et l'eau s'écrit :



Carbone et soufre : éléments du bloc *p*

Un flacon est préalablement rempli de dioxygène gazeux (et d'une petite quantité d'eau). Un creuset rempli de soufre est enflammé puis plongé dans le flacon. La réaction a lieu beaucoup plus vivement que dans l'air. Une obturation du flacon avec une membrane en caoutchouc témoigne d'un effet ventouse (le flacon ne doit pas être en verre trop mince). La réaction de combustion s'écrit :



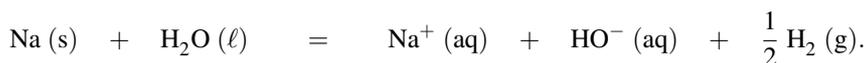
L'effet ventouse est expliqué par la forte solubilité de $\text{SO}_2(\text{g})$ dans l'eau. Le dioxyde de soufre possède des propriétés décolorantes (il décolore l'indigo, les encres à stylo, les fleurs colorées...). Un morceau de papier pH trempé dans la solution du flacon témoigne d'un caractère acide : $\text{SO}_2(\text{g})$ se dissout dans l'eau sous forme d'acide sulfureux H_2SO_3 . Notons qu'il se forme aussi au cours de la combustion une petite quantité de trioxyde de soufre SO_3 (fumées blanches, peu solubles dans l'eau). La réaction est réitérée avec un morceau de fusain ($\text{C}(\text{s})$) préalablement porté au rouge (bec Bunsen) et tenu par un support. L'incandescence se révèle plus vive dans le flacon de dioxygène. Le même effet ventouse est constaté que lors de l'expérience utilisant le soufre. La réaction de combustion s'écrit :



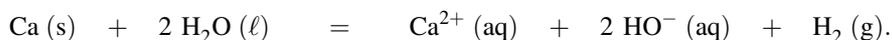
Le dioxyde de carbone se dissout très facilement dans l'eau sous forme $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ (quelquefois noté H_2CO_3 et appelé acide carbonique). Un test au papier pH montre facilement le caractère acide de la solution.

8.2 Propriétés réductrices des alcalins et des alcalino-terreux

Les éléments de la première colonne manifestent un **fort caractère réducteur** (tendance à céder un électron). Un petit morceau de sodium convenablement coupé et essuyé est introduit dans un cristallisoir à demi plein d'eau et dans lequel on a préalablement ajouté quelques gouttes de phénolphtaléine. Le morceau de sodium se déplace alors vivement à la surface de l'eau (phénomène de caléfaction) et s'enflamme en donnant une flamme jaune. Une traînée rose apparaît (caractéristique d'un milieu basique) au passage du morceau de sodium. La réaction qui a lieu engage le sodium et l'eau : si la même expérience est réalisée en recouvrant l'eau d'une couche d'huile, le morceau de sodium se positionne à l'interface entre les deux liquides et s'enflamme, ce qui témoigne de l'action de l'eau et non du dioxygène de l'air. Lors de cette réaction, le sodium réduit l'eau en dihydrogène selon l'équation :



L'apparition d'un milieu basique est indiquée par la phénolphtaléine. L'expérience peut aussi être menée en utilisant un morceau de calcium (situé dans la deuxième colonne). Lors de la manipulation, le morceau de calcium tombe au fond du cristallisoir et il se dégage du dihydrogène (facile à recueillir avec une éprouvette par déplacement d'eau). La phénolphtaléine permet une nouvelle fois de montrer le caractère basique de la solution. La réaction de réduction de l'eau par le calcium (alcalino-terreux) s'écrit :

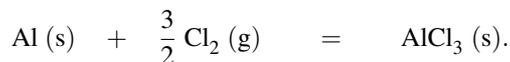


8.3 Propriétés chimiques des dihalogènes et des halogénures

Au sein de la classification périodique, les halogènes sont rencontrés en fin de ligne tandis que les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux se situent en début de ligne. Les dihalogènes manifestent des propriétés **oxydantes** (tendance à capter des électrons).

Dichlore gazeux, diiode solide

De la poudre d'aluminium (limaille) est placée dans le coude d'un tube en U. Un bec Bunsen assure le chauffage de la poudre d'aluminium. Un flux de dichlore gazeux parcourt le tube en U et se trouve au contact de l'aluminium chauffé : des fumées blanches apparaissent. La réaction qui a lieu est une réaction d'oxydation de l'aluminium en chlorure d'aluminium $\text{AlCl}_3(\text{s})$ (fumées blanches) selon la réaction :



De façon analogue, le mélange de paillettes de diiode et de poudre d'aluminium additionné d'une goutte d'eau (catalyseur) conduit à une réaction très violente (formation de $\text{AlI}_3(\text{s})$), la réaction n'est pas toujours immédiate.

Comparaison du pouvoir oxydant des dihalogènes

Il est possible de comparer expérimentalement le pouvoir oxydant des dihalogènes. Les dihalogènes X_2 sont plus solubles en phase apolaire type heptane qu'en solution aqueuse. Au

contraire, les composés ioniques comme Na^+X^- sont fortement solubles en phase aqueuse. Le dibrome dans l'heptane présente une couleur orange tandis que le diiode dans l'heptane présente une couleur violette. On réalise les mélanges suivants et on agite. On observe les couleurs des phases supérieures (phase heptane) après chaque agitation.

- Solution aqueuse d'iodure de potassium KI + dibrome dans l'heptane. On observe une couleur violette dans la phase surnageante.
- Solution aqueuse de bromure de potassium KBr + diiode dans l'heptane. On observe une couleur violette dans la phase surnageante.
- Solution aqueuse de chlorure de potassium KCl + dibrome dans l'heptane. On observe une couleur orange dans la phase surnageante.
- Solution aqueuse de chlorure de potassium KCl + diiode dans l'heptane. On observe une couleur violette dans la phase surnageante.



Nous n'utilisons pas le difluor beaucoup trop réactif et toxique.

Nous analysons les résultats expérimentaux :

- la première expérience montre que le dibrome oxyde les ions iodure en diiode selon le bilan :



- La deuxième et la troisième expérience montrent que le diiode n'oxyde pas les ions bromure et que le dibrome n'oxyde pas les ions chlorure.
- La quatrième expérience montre que le diiode n'oxyde pas les ions chlorure.

Le dibrome se révèle donc meilleur oxydant que le diiode, mais le dibrome est moins oxydant que le dichlore. Le diiode est moins oxydant que le dichlore. **Le pouvoir oxydant est donc croissant dans la liste $\text{I}_2 - \text{Br}_2 - \text{Cl}_2$.**

Nous observons que le pouvoir oxydant des dihalogènes X_2 évolue de la même façon que l'électronégativité des atomes X : plus on monte dans une colonne de la classification périodique, plus l'électronégativité augmente.

Solutions aqueuses de dichlore et de diiode

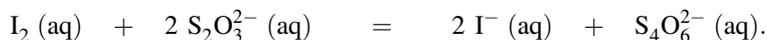
Les dihalogènes manifestent aussi leurs propriétés oxydantes en solution aqueuse. Une solution contenant Cl_2 dissous est appelée eau de chlore. Le diiode (solide violacé) se solubilise en solution aqueuse contenant des ions iodure I^- sous forme I_3^- et conduit à une solution brune.

Une première expérience consiste à mélanger une petite quantité d'eau de chlore avec une solution (fraîchement préparée) de sulfate de fer(II) ($\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$). Les ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ sont oxydés en ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ tandis que $\text{Cl}_2(\text{aq})$ est réduit en ions $\text{Cl}^-(\text{aq})$ selon la réaction :



La présence des ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ est mise en évidence par le test caractéristique suivant : des ions thiocyanate $\text{SCN}^-(\text{aq})$ sont ajoutés à la solution, la coloration rouge sang caractéristique de l'entité $[\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$ apparaît ($\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ se combine à $\text{SCN}^-(\text{aq})$ pour former l'ion complexe $[\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$).

Une deuxième expérience vise à montrer le caractère oxydant d'une solution brune de diiode. Une solution contenant les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ est ajoutée à une solution brune de diiode : la coloration brune disparaît. Le diiode a oxydé les ions thiosulfate en ions tétrathionate ($S_4O_6^{2-}$) selon la réaction :



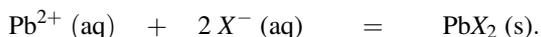
Cette réaction est à la base des titrages de solution de diiode.

Propriétés des ions halogénure

Les ions halogénure possèdent des propriétés comparables ; une expérience simple le montre rapidement. Une solution contenant des ions Ag^+ (aq) est versée dans trois solutions contenant Cl^- (aq), Br^- (aq) et I^- (aq). Dans les trois cas un solide apparaît : il s'agit d'un précipité blanc de chlorure d'argent $AgCl$ (s) ou de bromure d'argent $AgBr$ (s) et d'un précipité jaune d'iodure d'argent AgI (s). La réaction générique suivante rend compte de la formation des solides :



Une expérience analogue peut être menée en additionnant des ions Pb^{2+} (aq) à des solutions contenant des ions halogénure. Une nouvelle fois trois solides (précipités) apparaissent (blanc pour $PbCl_2$ (s) mais jaune vif pour PbI_2 (s)). Les réactions de formation s'écrivent :



SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Numéro atomique et nombre de masse, isotopes.
- Aspect ondulatoire de la lumière (fréquence), aspect corpusculaire (énergie).
- Énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes.
- Nombres quantiques de l'électron n , ℓ , m ; nombre quantique de spin m_s .
- Règles de KLECHKOVSKI et de HUND. Principe de PAULI.
- Structure en lignes et colonnes de la classification périodique des éléments ; blocs.
- Principe de construction de la classification périodique ; principales familles.
- Énergie d'ionisation et de l'affinité électronique, évolution dans la classification.
- Électronégativité ; échelles, évolution dans la classification.

SAVOIRS-FAIRE

- Utiliser la notation A_ZX , identifier Z et A pour indiquer la composition du noyau.
- Calculer une masse atomique à partir de l'abondance et de la masse des isotopes.
- Identifier la nature d'une radiation électromagnétique selon son domaine spectral.
- Utiliser la relation $\Delta E = E_p - E_n = \frac{hc}{\lambda}$ pour une transition électronique.
- Calculer l'énergie d'ionisation d'un ion hydrogénoïde.
- À partir du nombre quantique n , déterminer les valeurs possibles de ℓ et de m .
- Appliquer la règle de KLECHKOVSKI.
- Remplir chaque orbitale atomique par le nombre d'électrons adéquat.
- Établir la configuration électronique d'un ion à partir de celle de l'atome correspondant.
- Distinguer les électrons de valence et les électrons de cœur.
- Localiser les métaux et les non-métaux dans une classification périodique.
- À partir de la configuration électronique d'un atome, positionner un élément dans la classification.
- À partir de la position d'un élément dans la classification périodique (ligne et colonne), déterminer la configuration électronique d'un atome.
- Prévoir l'électronégativité d'un atome en fonction de la position dans la classification.

MOTS-CLÉS

- | | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| • isotope | • nombre quantique de spin |
| • élément chimique | • principe de PAULI |
| • quantification de l'énergie | • règle de KLECHKOVSKI |
| • spectre d'émission | • règle de HUND |
| • spectre d'absorption | • électrons de cœur |
| • transition entre états | • électrons de valence, |
| • nombres quantiques | • colonne de la classification |

- ligne de la classification
- bloc de la classification
- métaux alcalins
- métaux alcalino-terreux
- éléments de transition
- halogènes
- gaz nobles
- lanthanides
- actinides
- électronégativité.

Activité documentaire : les radionucléides

Depuis leur découverte il y a environ un siècle, les nucléides jouent un rôle important dans notre société contemporaine lorsqu'ils peuvent participer à des réactions nucléaires spontanées ou des réactions nucléaires provoquées. Nos connaissances en physique du noyau de l'atome et en cinétique sont suffisantes pour pouvoir interpréter de nombreux documents relatifs à leurs utilisations et à leurs comportements dans divers phénomènes.

Les réactions de fissions nucléaires

Stabilité des noyaux

Les noyaux des atomes sont des édifices où les nucléons (protons et neutrons) sont liés entre eux.

Énergie de liaison par nucléon

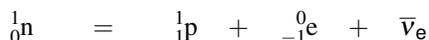
Pour séparer les nucléons d'un noyau, il est nécessaire de fournir une énergie appelée énergie de cohésion du noyau. Lorsque cette énergie est divisée par le nombre de nucléons, on obtient une grandeur appelée énergie de liaison par nucléon. La mesure de cette énergie pour les noyaux connus montre que les noyaux les plus stables sont ceux qui contiennent environ 60 nucléons (noyau de fer et de nickel) avec un peu plus de neutrons que de protons. Les noyaux de faible masse atomique et les noyaux de masse atomique élevée sont moins stables. Cette variation de l'énergie de liaison explique l'existence de réactions de fusion nucléaire pour les noyaux légers et de réactions de fission pour les noyaux massifs. Ces transformations nucléaires sont à l'œuvre dans les bombes thermonucléaires (appelées parfois bombe H) pour les réactions de fusion et dans les centrales nucléaires pour les réactions de fission. Contrairement à la désintégration radioactive, ces réactions nucléaires ne sont pas spontanées mais provoquées par un agent extérieur au noyau, très souvent un neutron. L'existence de nucléides fissiles, c'est-à-dire qui peuvent donner des réactions de fission, est un élément important de la production d'énergie dans nos sociétés modernes.

Rapport neutron/proton

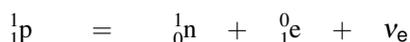
Le rapport du nombre de neutrons au nombre de protons dans un noyau qui assure la stabilité maximale à un noyau évolue lentement avec l'augmentation du nombre

de masse. Pour les noyaux légers, la rapport qui assure la stabilité maximale est voisin de 1 ; il croît ensuite régulièrement avec l'augmentation du numéro atomique et atteint environ 1,4 pour les noyaux les plus massifs. Les noyaux qui s'écartent de cet optimum sont radioactifs et évoluent de façon à satisfaire la condition locale de stabilité.

Ceux qui contiennent un « excès » de neutron présentent une radioactivité β^- afin de faire décroître le rapport neutron/proton :



Ceux qui contiennent un "déficit" de neutron présentent une radioactivité β^+ afin de faire croître le rapport neutron/proton :



Le nucléide ${}_{92}^{235}\text{U}$

C'est un des rares nucléides fissiles. La réaction observée est l'absorption d'un neutron suivie de la rupture du noyau initial en deux noyaux de masse plus faible, appelés fragments, et de l'émission de quelques neutrons. Cette réaction nucléaire s'écrit :



x est un entier égal à 2 ou 3. Ce processus de fission n'est pas unique. Plusieurs noyaux peuvent se former. Les neutrons émis ont une énergie voisine de 2 MeV, essentiellement sous forme d'énergie cinétique qui est ensuite transférée à l'ensemble du cristal auquel appartiennent les atomes initialement à l'état d'atomes d'uranium. Cela se traduit par une augmentation de température. On pourra convertir cette énergie en grandeur molaire et constater que l'énergie libérée est 10^6 fois plus élevée qu'une réaction chimique usuelle. Rappelons, à titre de comparaison, que le transfert thermique dégagé par la combustion d'une mole de carbone graphite avec une mole de dioxygène pour conduire à la formation d'une mole de dioxyde de carbone est de 393 kJ.

Sources naturelles du nucléide fissile ${}_{92}^{235}\text{U}$

L'uranium naturel contient deux isotopes : le nucléide ${}_{92}^{238}\text{U}$ (teneur 99,28 %) et le nucléide ${}_{92}^{235}\text{U}$ (teneur 0,72 %). Il y a aussi des quantités infimes de ${}_{92}^{234}\text{U}$. Il existe aussi trois nucléides artificiels fissiles produits dans des réacteurs nucléaires. Des deux isotopes naturels de l'uranium, seul le nucléide ${}_{92}^{235}\text{U}$ est fissile. L'uranium se trouve à l'état naturel sous forme oxydée dans l'uraninite de formule U_3O_8 et la carnotite $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La question de l'indépendance énergétique d'un pays est liée à la maîtrise des technologies afférentes (par exemple l'industrie nucléaire), mais il faut tout de même disposer des ressources naturelles. Actuellement, les mines d'uranium qui alimentent les centrales nucléaires françaises sont localisées au Niger.

Fonctionnement d'un réacteur nucléaire

Réaction en chaîne

Le principe d'un réacteur nucléaire est d'utiliser une réaction nucléaire provoquée, puis ensuite entretenue par l'émission des neutrons produits lors de la fission. Le but recherché est que les neutrons émis lors d'une fission servent dans une réaction ultérieure. Or les neutrons produits n'ont pas les propriétés adéquates pour être absorbés par des noyaux voisins : ils sont trop énergétiques, trop rapides.

Pour entretenir la réaction nucléaire, il faut :

- augmenter la probabilité de capture par augmentation de la teneur en isotope fissile dans le matériau utilisé ;
- ralentir les neutrons pour que la probabilité de capture soit augmentée ;
- avoir un rapport volume/surface de l'échantillon suffisant pour ne pas trop perdre de neutrons par rayonnement à travers la surface qui délimite l'échantillon.

Faire fonctionner une centrale nucléaire, c'est faire un choix de différents paramètres qui assurent une réaction en chaîne stable. Si le taux de neutrons émis qui donnent une nouvelle réaction nucléaire est trop élevé, la chaîne diverge et la réaction est explosive : c'est la situation recherchée dans une bombe nucléaire à fission (bombe A). Si le taux est trop faible, la réaction en chaîne s'arrête et la centrale ne fonctionne pas.

Combustible nucléaire

Satisfaire les contraintes précédentes conduit à des choix technologiques.

Teneur en nucléide fissile

De très nombreuses centrales fonctionnent avec un combustible nucléaire enrichi en isotope $^{235}_{92}\text{U}$. Par des processus complexes, la teneur en isotope fissile est portée de 0,72 % (teneur naturelle) à environ 3 %. Cette augmentation qui semble modeste nécessite des opérations complexes et des installations industrielles de haute technologie.

Plusieurs procédés ont été mis au point. Une possibilité est de transformer l'uranium contenu dans les minerais en hexafluorure d'uranium(VI) UF_6 . La vitesse de diffusion d'un gaz à travers une paroi poreuse est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la masse molaire du gaz (loi de GRAHAM). Lorsqu'un mélange gazeux constitué de $^{235}_{92}\text{UF}_6$ et $^{238}_{92}\text{UF}_6$ est soumis à diffusion gazeuse, les deux molécules ne traversent pas les parois poreuses à la même vitesse et le gaz recueilli est de teneur isotopique différente du gaz soumis à diffusion. On pourra calculer le rapport des vitesses de diffusion en calculant le rapport des masses des deux molécules soumises à diffusion. En répétant le processus de nombreuses fois, on obtient un enrichissement isotopique notable. On pourra comparer le nombre de barrière de diffusion à prévoir pour passer du taux de 0,72 % à un taux de 2 % dans le cas d'un rendement idéal prévu par la loi de GRAHAM aux 1400 étapes de l'usine du Tricastin.

Formulation chimique

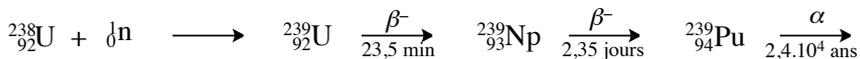
Les conditions physiques qui règnent dans un réacteur nucléaire sont des températures et des pressions élevées. Évacuer l'énergie thermique dégagée par les réactions nucléaires impose le choix d'un fluide caloporteur. Un choix technologique possible est l'eau liquide sous pression : $\theta = 323 \text{ °C}$ et $p = 155 \text{ bar}$ dans les réacteurs nucléaires PWR (les plus répandus en France). Le combustible fissile contient l'élément chimique uranium sous forme de dioxyde d'uranium UO_2 contenu dans une enveloppe métallique qui évite la dispersion de matériaux radioactifs dans le fluide caloporteur et qui assure un bon transfert thermique entre le combustible nucléaire et le fluide caloporteur. La température à l'intérieur des barreaux atteint 2500 °C . Le choix du dioxyde d'uranium s'explique par la température de fusion élevée (2800 °C) de celui-ci et sa bonne tenue mécanique à l'irradiation par les neutrons. Le choix du métal constituant l'enveloppe est guidé essentiellement par la résistance à la corrosion (ce métal est en contact avec l'eau à haute température) et le comportement vis-à-vis du flux de neutrons (bonne tenue mécanique et faible absorption des neutrons). Le choix s'est porté sur un alliage de zirconium.

Contrôle du flux de neutrons

Les neutrons émis par la réaction de fission de l'uranium ${}^{235}_{92}\text{U}$ ont une énergie cinétique élevée (neutrons rapides) qui rend peu probable leur capture par un autre noyau. Le fonctionnement en continu du réacteur nécessite l'emploi de matériaux qui doivent favoriser le ralentissement des neutrons sans les absorber : ces neutrons ralentis sont appelés neutrons lents ou neutrons thermiques. Différents choix sont possibles : le graphite, l'eau ou l'eau lourde (D_2O). Faiblement absorbante et très bon ralentisseur, cette dernière permet l'emploi d'uranium naturel (ce qui évite la phase coûteuse d'enrichissement). Malheureusement, ce modérateur est aussi le plus cher. Le modérateur utilisé en pratique est donc l'eau normale et comme celle-ci à un pouvoir absorbant notable, le combustible doit être enrichi.

Formation du nucléide ${}^{239}_{94}\text{Pu}$

Lors du fonctionnement d'un réacteur nucléaire, le nucléide ${}^{238}_{92}\text{U}$ se transforme, par absorption d'un neutron, en un nucléide fissile, le plutonium ${}^{239}_{94}\text{Pu}$ selon la séquence :



La plutonium produit donne ensuite des réactions de fission dans le réacteur. Néanmoins, les neutrons thermiques ne sont pas propices à cette transformation et les quantités formées sont limitées dans les réacteurs usuels.

Retraitement du combustible nucléaire

Nécessité du retraitement

Le fonctionnement d'un réacteur nucléaire résulte d'un équilibre entre teneur en nucléide fissile, ralentissement des neutrons et absorption des neutrons par des noyaux. Lors de son fonctionnement, la disparition des noyaux $^{235}_{92}\text{U}$ et l'apparition de nouveaux noyaux aux pouvoirs absorbants différents se traduit donc par une évolution des propriétés du milieu. Il n'est pas possible d'assurer le fonctionnement du réacteur jusqu'à épuisement de l'uranium fissile, malgré sa faible teneur, dans les conditions choisies avec le combustible initial.

En effet, plusieurs produits de fission sont des absorbeurs de neutrons qui vont interrompre la chaîne. Il faut donc régulièrement retirer le combustible nucléaire, éliminer les produits de fission, et conditionner à nouveau l'uranium pour un nouvel emploi dans les réacteurs.

La tâche est très ardue. En effet, le combustible partiellement consommé est un système très complexe. C'est un milieu hautement radioactif et donc difficilement manipulable. Il est composé de nombreux éléments chimiques : bien sûr de l'uranium majoritaire mais aussi du plutonium, d'autres transuraniens et une trentaine d'éléments plus légers de nombre de masse compris entre 90 et 100 (éléments de la deuxième ligne du bloc *d*) et entre 130 et 145 (lanthanides).

L'objectif du retraitement est de séparer les produits toujours fissiles (uranium légèrement enrichi en plutonium) des produits de fission indésirables.

Différentes étapes du retraitement

Le retraitement utilise des procédés chimiques et est désigné par le nom de procédé PUREX (acronyme pour *Plutonium Uranium Recovery by Extraction*).

Refroidissement en piscine

La première étape est un stockage en piscine sous quelques mètres d'eau pendant plusieurs mois pour assurer le refroidissement et la désintégration radioactive des espèces à courte durée de vie.

Extraction liquide/liquide

Le traitement chimique débute par une réaction avec une solution aqueuse d'acide nitrique à $7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'uranium est solubilisé sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+} (nombre d'oxydation +VI) et le plutonium sous forme d'ion Pu^{4+} . Ces ions sont ensuite extraits par le tributylphosphate (TBP) dans le dodécane (ou le kérosène, mélange d'alcane) : le milieu est alors biphasique, la phase aqueuse contient les produits de fission indésirables, la phase organique (dodécane ou kérosène) contient les produits fissiles uranium ou plutonium. Les produits de fission indésirables contenus dans la phase aqueuse sont ensuite conditionnés sous différentes formes en fonction de leur radioactivité. Plusieurs extractions successives sont nécessaires pour

atteindre un degré de pureté suffisant.

Séparation uranium/plutonium

La phase organique est mise en présence d'une phase aqueuse qui contient du sulfamate de fer(II) $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ qui réduit le plutonium(IV) en plutonium(III). Cette transformation s'effectue en phase aqueuse et se traduit par l'extraction du plutonium par la phase aqueuse. Il y a séparation de l'uranium du plutonium, l'uranium restant en phase organique.

Conditionnement du plutonium

Le plutonium(III) est oxydé par l'acide nitrique en plutonium(IV). Celui-ci est ensuite traité par l'acide oxalique HOOC-COOH pour former de l'oxalate de plutonium(IV) hexahydraté. Porté à haute température ($\theta > 360\text{ °C}$), celui-ci se transforme en oxyde de plutonium(IV). On pourra écrire les différentes réactions mises en jeu lors de ce procédé. Cet oxyde de plutonium est utilisé comme combustible fissile dans les centrales nucléaires.

Conditionnement de l'uranium

La phase organique qui ne contient désormais que de l'uranium est traitée par une solution aqueuse d'acide nitrique à $0,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'ion uranyle est extrait de la phase organique (on utilise des quantités importantes de phase aqueuse). Après évaporation de l'eau, on obtient du nitrate d'uranyle qui est ensuite porté à haute température pour conduire à l'oxyde d'uranium(VI). Celui-ci est ensuite réduit en oxyde d'uranium(IV) qui est alors prêt à être réutilisé comme combustible nucléaire.

La question des déchets nucléaires

Il reste ensuite le problème non réellement résolu à ce jour de stockage plus ou moins définitif de ces déchets radioactifs. Un enfouissement à grande profondeur est prévu. Cela induit à la fois des coûts de stockage probablement très élevés et des résistances notables des populations qui vivront au voisinage de ces sites. Cela suppose d'opérer à grande profondeur (d'où un coût élevé), dans des couches géologiques très stables et à grandes distances des nappes phréatiques.