

Structure de l'atome et classification périodique

Sommaire

1.1 Description classique d'un atome	2
1.1.1 Historique	2
1.1.2 Composition d'un atome ; notion d'élément chimique	3
1.1.3 Isotopes	3
1.2 Description quantique de l'atome	4
1.2.1 Nombres quantiques et orbitales	4
1.2.2 Remplissage des orbitales	5
1.2.3 Électrons de valence, de cœur et représentation de Lewis	7
1.2.4 Remplissage électronique des ions	7
1.3 Classification périodique des éléments	8
1.3.1 Présentation	8
1.3.2 Structure de la classification et configuration électronique	8
1.3.3 Familles d'éléments chimiques	9
1.3.4 Électronégativité	9

Questions de cours :

- Présenter les quatre nombres quantiques qui caractérisent l'état d'un électron dans un atome et leurs valeurs possibles. À partir de cela, établir le nombre d'électrons que peut contenir une sous-couche d ou f .
- Énoncer le principe de Pauli, la règle de Klechkowski et la règle de Hund.
- Donner les trois premières lignes de la classification périodique, la colonne des halogènes et des alcalins.
- Faire le lien entre la position dans la classification périodique et la structure électronique d'un atome en l'appliquant sur deux exemples au choix du colleur : à partir de Z trouver la position, et à partir de la position retrouver Z .
- Présenter les grandes familles du tableau périodique, avec d'éventuelles propriétés chimiques.

Capacités exigibles du BO :

- Utiliser un vocabulaire précis : élément, atome, corps simple, espèce chimique, entité chimique.
- Déterminer la longueur d'onde d'une radiation émise ou absorbée à partir de la valeur de la transition énergétique mise en jeu, et inversement.
- Établir un diagramme qualitatif des niveaux d'énergie électroniques d'un atome donné.
- Établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental (la connaissance des exceptions à la règle de Klechkowski n'est pas exigible).
- Déterminer le nombre d'électrons non appariés d'un atome dans son état fondamental.
- Prévoir la formule des ions monoatomiques d'un élément.
- Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique et au nombre d'électrons de valence de l'atome correspondant.
- Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux.
- Situer dans le tableau les familles suivantes : métaux alcalins, halogènes et gaz nobles.
- Citer les éléments des périodes 1 à 2 de la classification et de la colonne des halogènes (nom, symbole, numéro atomique).
- Mettre en œuvre des expériences illustrant le caractère oxydant ou réducteur de certains corps simples.
- Élaborer ou mettre en œuvre un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant dans une colonne.
- Relier le caractère oxydant ou réducteur d'un corps simple à l'électronégativité de l'élément. Comparer l'électronégativité de deux éléments selon leur position dans le tableau périodique.

Manipulations de cours :

- Structure de l'atome et classification périodique (infographie)
- Vidéo Crash Course Chemistry.
- Réactivité des alcalins et des halogènes (vidéo).

I. Description classique d'un atome

I.1 Historique

Il a fallu attendre de nombreuses expériences pour en arriver à la connaissance actuelle que nous avons de l'atome.

- dans l'antiquité, on a supposé l'existence de grains de matière indivisible appelés atomes (grec), qui sont la brique élémentaire ;
- cette idée va durer jusqu'à la fin du XIXe siècle où, avec la découverte de différents éléments (hydrogène, oxygène, métaux), on étoffe nos connaissances sur la constitution de la matière, par le biais de réactions chimiques ;
- Fin XIXe siècle, deux modèles de l'atome s'opposent :
 - **J.J. Thomson** : il découvre en 1897 l'existence de charges négatives dans l'atome, qu'il pouvait dévier à l'aide d'un champ électrique transverse au mouvement des électrons. Comme l'atome est neutre, il propose un modèle de "gelée" positive dans laquelle se meuvent les électrons ;

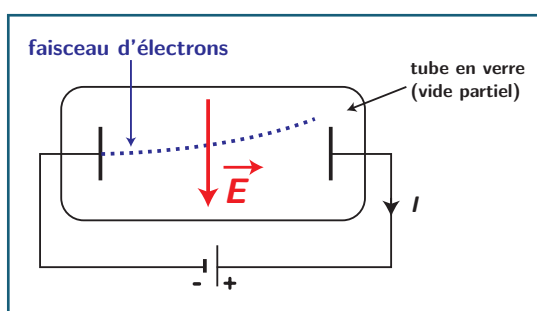


Figure 1.1 – Expérience de Thomson montrant l'existence de charges négatives qu'il appela électrons.

- **J. Perrin** propose quant à lui l'existence d'un noyau positif, très petit, autour duquel gravitent les électrons : on parle de modèle « planétaire ».
- L'expérience de Rutherford (1909) permet de donner raison au second modèle : il envoie sur une feuille d'or très fine un jet de particules α produit par une source radioactive et observe leur trajectoire à l'aide d'une plaque en sulfure de zinc. Il constate alors que la majorité des atomes traverse la feuille d'or, sauf certains qui sont renvoyés en direction du jet « *It was as if you fired a 15 inch shell at a piece of tissue paper and it came back and hit you* », prouvant par là-même l'existence d'un noyau très petit sur lequel les particules α rebondissent, alors que le modèle de Thomson ne prévoyait qu'une légère déflexion du faisceau de particules α .

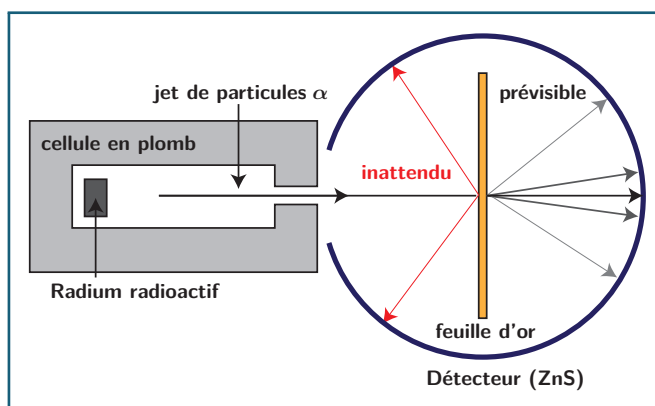


Figure 1.2 – Expérience de Rutherford (1909) mettant en évidence la présence du noyau au sein de l'atome.

- Chadwick met enfin en évidence le neutron en 1932, expliquant la différence de masse entre un noyau atomique et la somme des masses des protons le constituant.

- L'approche quantique de l'atome, développée au XXe siècle, met en avant une **probabilité de présence** des électrons autour du noyau, abandonnant la vision planétaire développée par Bohr (où les électrons gravitent autour du noyau) : on ne sait plus avec exactitude où se trouvent les électrons, on peut juste connaître la probabilité de trouver un électron à un endroit de l'espace si on effectue une mesure.

I.2 Composition d'un atome ; notion d'élément chimique

Composition d'un atome

Un atome est composé d'un noyau : protons et neutrons, dont le nombre total est appelé **nombre de masse** A ; et d'électrons dont le nombre est identique au nombre de protons, et noté **numéro atomique** Z . Z caractérise un **élément chimique**. La structure est ainsi résumée sous la forme A_ZX .

Attention au vocabulaire :

- ne pas confondre élément chimique avec **entité chimique** qui désigne tout atome, ion, molécule, bien défini chimiquement ou isotopiquement (échelle microscopique) ;
- on parle également d'**espèce chimique** pour désigner un **ensemble** d'entités moléculaires, ioniques, ou atomiques identiques, et identifiables par une formule chimique (échelle macroscopique).

Ordres de grandeurs

- Charges élémentaires : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ($-e$ pour l'électron, $+e$ pour le proton, le neutron est neutre)
- Masses : électron $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, proton $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, neutron $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- Rayons : noyau de l'ordre de quelques 10^{-15} m (= fm) ; atome de l'ordre de quelques 10^{-10} m (Å)

I.3 Isotopes

* Une espèce chimique est caractérisée par son numéro atomique Z . Néanmoins il existe des noyaux de même numéro atomique Z mais de nombre de masse A différents : ce sont des **isotopes**.

On peut citer ceux de l'hydrogène : ${}^3_1\text{H}$ (tritium), ${}^2_1\text{H}$ (deutérium), et ${}^1_1\text{H}$, le plus abondant sur Terre.

On introduit la notion d'**abondance isotopique**, en pourcentage, pour indiquer la teneur d'un échantillon en ses différents isotopes, par exemple 98,9% pour le carbone ${}^{12}_6\text{C}$. Les éléments les plus abondants sont en général ceux les plus **stables**, les autres subissant des réactions de désintégration nucléaire.

Applications : étude de la qualité d'un produit (douanes), PET-scan en médecine avec molécule marquée avec un isotope radioactif,...

II. Description quantique de l'atome

II.1 Nombres quantiques et orbitales

a) Pré-requis

Nous savons que les énergies au sein d'un atome sont quantifiées. Par exemple, les observations expérimentales des spectres de raies de certaines lampes telles que le dihydrogène ont permis de faire le lien entre raies atomiques et quantification de l'énergie. En particulier, l'énergie de l'électron du dihydrogène est quantifiée par des nombres entiers et se met sous la forme

$$E_n = -13,6 \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{en eV}) \quad (1.1)$$

avec $n \in \mathbb{N}^*$.

Ainsi, à une transition entre deux niveaux d'énergie d'écart ΔE peut être associé (sous réserve que la transition soit dite radiative) une longueur d'onde vérifiant $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ soit $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$.

Cependant, comme on le verra au chapitre lié à la mécanique quantique (SP9), on ne connaît pas avec précision la position et la vitesse d'un électron, privilégiant la notion de probabilité de présence associée à une fonction mathématique appelée **fonction d'onde** Ψ . Cette dernière, de par sa valeur, renseigne sur la probabilité de trouver un électron à un endroit donné de l'espace.

b) Fonction d'onde et nombres quantiques

À l'aide d'une équation fondamentale de la mécanique quantique, l'**équation de Schrödinger**, il a été possible de montrer que la fonction d'onde de l'électron dans un atome caractérise une **orbitale atomique** (provient de la notion d'orbite) et se met sous la forme :

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r)\phi_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$$

où n , ℓ et m_ℓ sont trois nombres entiers et la fonction R traduit la probabilité de trouver un électron à une distance r du noyau et ϕ celle de trouver l'électron dans la direction (θ, φ) de l'espace (en coordonnées sphériques).

Nombres quantiques !

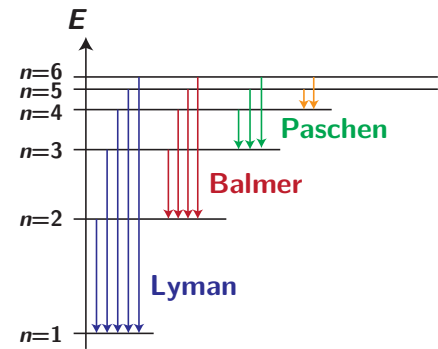
- **Nombre quantique principal n** : tel que $n \in \mathbb{N}^*$, il caractérise la **couche** quantique à laquelle appartient l'électron. Plus n est élevé, plus l'énergie de l'électron est élevée.
- **Nombre quantique secondaire ℓ** : tel que $\ell \in \mathbb{N}$ et $0 \leq \ell \leq n - 1$. Il est lié à la quantification du moment cinétique orbital de l'électron et caractérise la **sous-couche** quantique à laquelle appartient l'électron.
- * ▪ **Nombre quantique magnétique ou azimutal m_ℓ** : tel que $m_\ell \in \mathbb{Z}$ et $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$. Il correspond à la valeur de la projection du moment cinétique orbital selon un axe de référence Oz $L_z = m_\ell \hbar$
- **Nombre quantique de spin (ou spin) m_s** : l'électron possède un moment cinétique de « rotation propre » qui est quantifié et dont la projection selon l'axe (Oz) vaut $S_z = m_s \hbar$ avec $m_s = \pm \frac{1}{2}$. On parle de spin *up* ($+\frac{1}{2}$) ou *down* ($-\frac{1}{2}$)

L'état d'un électron dans un atome est complètement décrit par ces quatre nombres quantiques.

c) Niveaux d'énergie

Niveaux d'énergie

- * En l'absence de champ électromagnétique externe, les niveaux d'énergie ne sont caractérisés que par les nombres quantiques n et ℓ .

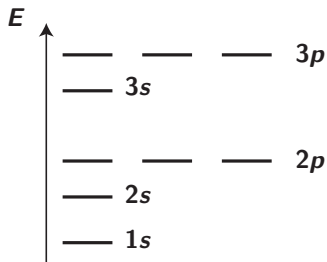


Les niveaux d'énergie d'un atome ont une notation traditionnelle :

- * $(n, \ell = 0)$ s'écrit ns ,
- * $(n, \ell = 1)$ np ,
- * $(n, \ell = 2)$ nd ,
- * $(n, \ell = 3)$ s'écrit nf, \dots

Mais les règles vues précédemment impliquent par exemple qu'il n'existe pas de niveau $1p$ ou $2d$:

- * pour $n = 1, \ell = 0$ uniquement donc $1s$;
- * pour $n = 2, \ell = 0$ ou 1 donc $2s$ ou $2p$;
- * pour $n = 3, \ell = 0, 1$ ou 2 donc $3s, 3p$ ou $3d$;



Considérons maintenant le niveau $2p$. Il correspond donc à $n = 2$ et $\ell = 1$. Alors $m_\ell \in \{-1, 0, +1\}$: il y a trois niveaux d'énergie possibles qui sont dits **dégénérés**. De manière schématique, on représente les niveaux d'énergie comme le confère le schéma ci-contre. À noter que l'ordre des niveaux est le même pour tous les atomes jusqu'à $3p$ mais cela peut différer ensuite.

Pour lever cette dégénérescence, il convient par exemple d'appliquer un champ magnétique).

d) Représentation des orbitales (H.P.)

Ci-dessous une représentation de la densité de probabilité de présence des électrons pour différentes sous-couches :

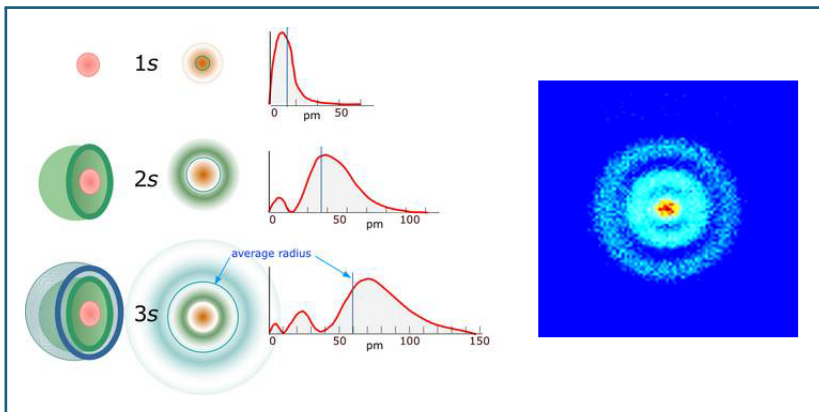


Figure 1.3 – Représentation schématique des trois premières orbitales s , ainsi que le tracé graphique de la probabilité de présence radiale $R_{n,\ell}(r)$. À droite, observation expérimentale récente d'une orbitale atomique.

La figure précédente permet néanmoins de définir des zones préférentielles pour la position d'un électron appartenant à une sous-couche. Pour une sous-couche de type s , on peut donc définir un "rayon" pour l'orbite de l'électron, afin de se rapprocher du modèle de Bohr. Néanmoins pour les sous-couches p et d , la forme est plus singulière :

Ces représentations (ainsi que celles au niveau moléculaire) sont à l'origine d'explications rigoureuses de la réactivité en chimie.

II.2 Remplissage des orbitales

Prenons le cas de l'atome de carbone. Il possède 6 électrons. Comment connaître l'énergie de cet atome dans son état fondamental ? À quel niveau d'énergie appartiennent chacun de ses électrons ? Il existe différentes règles, quasiment toujours respectées.

a) Nombres quantiques d'un électron

Principe de Pauli ♥

- * Dans un édifice monoatomique, deux électrons ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques.

- * Par exemple, pour la sous-couche $1s$, seuls les états $(1, 0, 0, \pm \frac{1}{2})$ sont autorisés. Si deux électrons remplissent cette sous-couche, on dit qu'ils sont **appariés**, sinon ils sont **célibataires**.
Prendre une couche s , puis p , puis d . Et faire ensuite le bilan avec $n = 1$, $n = 2$, etc.

Conséquences du principe de Pauli

- * On dénombre respectivement 2, 6, 10 et 14 états pour les sous-couches s , p , d et f et chaque couche de nombre quantique principal n ne peut contenir tout au plus que $2n^2$ électrons.

b) Ordre de remplissage

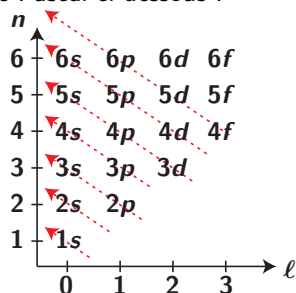
Pour écrire une structure électronique, on a coutume de nommer la sous-couche et d'indiquer en puissance le nombre d'électrons qu'elle contient, soit par exemple $1s^1$, $3p^5$, etc. Cependant, dans quel ordre les remplir ?

Il existe deux règles essentiellement expérimentales, permettant de **construire la configuration électronique de plus basse énergie** :

Règle de Klechkowski

- * Dans un atome polyélectronique, plus la somme $n + \ell$ est élevée, plus l'orbitale atomique correspondante est haute en énergie. Pour une même valeur de $n + \ell$, c'est l'orbitale de nombre quantique principal n le plus faible qui est la plus basse en énergie.
Par conséquent, la structure électronique de plus basse énergie consiste à remplir complètement les sous-couches dans l'ordre croissant des énergies, c'est-à-dire avec $n + \ell$ croissant ; en cas d'égalité on commence par la valeur de n la plus petite.

Un moyen mnémotechnique permettant de retrouver rapidement l'ordre consiste à utiliser le triangle de Pascal ci-dessous :



Par exemple :

- * \square pour l'azote : $Z = 7$, on a donc $1s^2 2s^2 2p^3$
 \square pour le fer : $Z = 26$, on a donc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$



Exercice

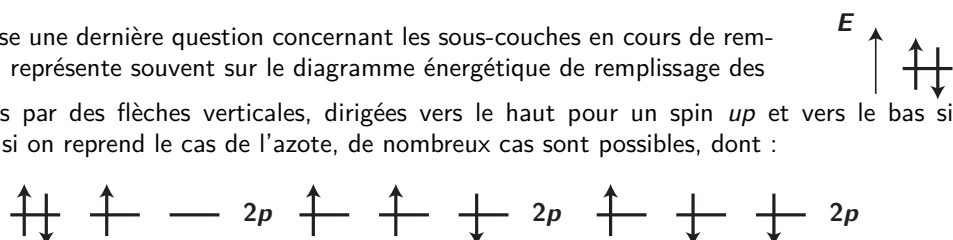
Donner la structure électronique des éléments suivants : ${}_{15}\text{P}$, ${}_{40}\text{Zr}$, ${}_{68}\text{Er}$, ${}_{79}\text{Au}$.
 $\text{P} : \dots 3s^2 3p^3$, $\text{Zr} \dots 5s^2 4d^2$, $\text{Er} \dots 6s^2 4f^{12}$, $\text{Au} : \dots 6s^2 4f^{14} 5d^9$.

Pour les structures longues, on abrège de temps en temps en indiquant entre crochet le nom de l'élément qui précède ayant l'ensemble de sa couche n saturée. Par exemple pour le rubidium ($Z = 37$) : $[\text{Kr}] 5s^1$, comme le krypton ($Z = 36$) a sa couche $n = 4$ saturée.

Il existe des exceptions, qui ne sont pas à connaître ! Par exemple, pour le chrome $Z = 24$, la structure s'écrit $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ et non $4s^2 3d^4$: **En général le fait de remplir à moitié ou complètement certaines sous-couches rend l'édifice atomique plus stable en énergie.**

c) Remplissage au sein d'une sous-couche

Enfin, se pose une dernière question concernant les sous-couches en cours de remplissage. On représente souvent sur le diagramme énergétique de remplissage des sous-couches par des flèches verticales, dirigées vers le haut pour un spin up et vers le bas sinon. Cependant, si on reprend le cas de l'azote, de nombreux cas sont possibles, dont :



Règle de Hund

- * Quand des niveaux d'énergie sont dégénérés et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer ce niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant le maximum de sous-niveaux, les spins des électrons non appariés étant parallèles entre eux.

D'où pour l'azote la solution ci-contre :



II.3 Électrons de valence, de cœur et représentation de Lewis

Le comportement des électrons périphériques, peu liés au noyau, est au cœur des propriétés chimiques d'un élément. On distingue ainsi deux sortes :

- *
 - les **électrons de valence** : ce sont les électrons de nombre quantique n le plus élevé auxquels sont ajoutés le cas échéant les électrons d'une sous-couche non saturée. Ils régissent la réactivité.
 - les **électrons de cœur** : ce sont les autres électrons qui sont plus liés et proches du noyau.

Exemples d'électrons de valence :

- carbone $1s^2 2s^2 2p^2$;
- fer ($Z = 26$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$.

Le nombre d'électrons de valence est en lien avec la structure de Lewis des atomes. On représente des doublets non liants pour deux électrons appariés, et un point pour un électron célibataire (qui va contribuer aux liaisons chimiques). Par exemple pour l'oxygène, il y a 6 électrons de valence dont deux électrons non appariés, d'où la structure $\cdot\bar{O}\cdot$, pour l'azote avec 5 électrons de valence $\cdot\bar{N}\cdot$.

Exercice

Faire de même pour le soufre ($Z = 16$), et le chlore $Z = 17$.

Soufre : avec 6 électrons de valence $\cdot\bar{S}\cdot$, chlore : 7 électrons de valence $|\bar{Cl}\cdot$.

II.4 Remplissage électronique des ions

La configuration électronique d'un ion suit les règles précédentes. Dans tous les cas, **il faut impérativement établir la configuration électronique de l'atome correspondant sous peine d'erreur** puis :

- pour les anions ajouter le nombre d'électrons correspondant à la charge portée en accord avec les règles de remplissage ;
- pour les cations retrancher le nombre d'électrons correspondant à la charge portée, **présents sur sa couche de valence. Lorsque, dans un atome, la dernière sous-couche occupée est de la forme $(n-1)d$ ou $(n-2)f$, il est expérimentalement prouvé que ce sont les électrons de la couche ns qui sont enlevés en premier (puis $(n-1)d$).**

Par exemple pour Fe^{2+} , $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$ ou simplement $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$.

Exercice

Donner la structure électronique des ions Au^+ , Er^{3+} , ${}_{29}\text{Cu}^{2+}$

Les raisons pour lesquelles un ion est stable sont multiples :

- il peut acquérir la structure électronique d'un gaz noble ;
- la forme ionique a permis de vider / remplir entièrement une sous-couche, vider / remplir à moitié une sous-couche d ou f ;
- il est stabilisé du fait de son entourage immédiat : par exemple l'ion Cu^{2+} est stable en solution aqueuse car il est entouré de six molécules d'eau qui vont former avec lui ce que l'on appelle un "complexe".

Dans bien des cas, une réponse appropriée est qu'il est plus stable énergétiquement...

III. Classification périodique des éléments

III.1 Présentation

« Vidéo ». Quelques éléments à retenir :

- la classification est due à Mendeleïev, chimiste russe, fin XIXe siècle. À l'époque, seule une soixantaine d'éléments chimiques sont connus.
- elle est basée sur la **réactivité des atomes** et la similitude de cette réactivité pour différents éléments (exemple : lithium, sodium comme potassium sont des métaux mous ayant une température de fusion basse et réagissant fortement avec l'eau)
- elle est expliquée plus tard par la découverte de la charge du noyau puis les propriétés électroniques.

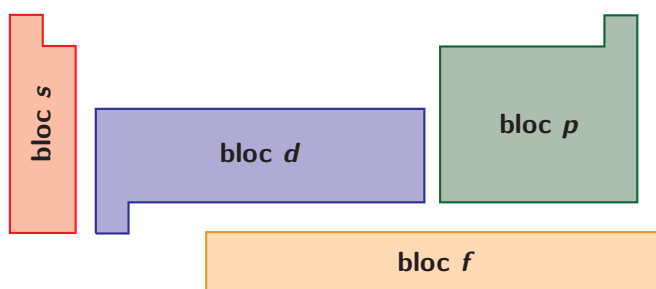
III.2 Structure de la classification et configuration électronique

La forme la plus utilisée de classification comporte 18 colonnes, et 7 lignes où les éléments sont classés par numéro atomique croissant. À chaque ligne ou **période** correspond un nombre quantique principal, tandis que chaque colonne rassemble les éléments possédant la même structure électronique de valence, ce qui confère des propriétés chimiques similaires.

Les trois premières périodes correspondent à un remplissage des sous-couches s et p et sont à connaître. Moyens mnémotechniques :

- Deuxième période : **Lili Berça Bébé Chez Notre Oncle Fernand Nestor.** ;
- Troisième période : **Nana Mange Allégrement Six Poulets Sans Claquer d'Argent.**

À partir de la quatrième période, on commence à remplir la sous-couche d , on parle alors d'**éléments de transition** (valable tant qu'il y a remplissage partiel d'une sous-couche d ou f).



En réalité le bloc f s'insère entre le bloc s et le bloc d .

Une structure de bloc se dégage également en fonction de la nature de la sous-couche en cours de remplissage : bloc s pour les deux premières colonnes, bloc p pour les six dernières, bloc d pour les éléments de transition, et bloc f en bas de la classification.

Lien entre classification et configuration électronique

On peut ainsi positionner très facilement un élément dont on connaît la configuration électronique, et inversement :

- * le numéro de la période/ligne correspond à la couche maximale qui est remplie ou en cours de remplissage ;
- * le numéro de la colonne (entre 1 et 18) est directement lié au nombre d'électrons dans les différentes sous-couches, sachant que le bloc s comporte 2 colonnes, le bloc d 10 et le bloc p 6. Cela ne s'applique pas aux éléments en cours de remplissage du bloc f .

Par exemple le fer : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ est sa structure électronique, impliquant qu'il se trouve dans le bloc d , à la quatrième ligne ($n_{\max} = 4$), et donc à la 8e colonne (6e colonne du bloc d car $3d^6$).



Exercice

Déterminer la position dans la classification périodique de l'osmium $Z = 76$. Préciser le numéro atomique d'un élément se situant à la 5e ligne et la 15e colonne de la classification.

Osmium : 6e ligne, 8e colonne; Antimoine, $Z = 51$.

III.3 Familles d'éléments chimiques

On distingue plusieurs familles / colonnes ayant des comportements à souligner :

- **Gaz nobles** : dernière colonne, tous ses éléments ont leurs couches électroniques totalement remplies. Ce sont des gaz aux CNTP et sont inertes chimiquement (ne participent pas à des réactions chimiques).
- **Alcalins** : première colonne, ce sont des métaux très réactifs car bons conducteurs. Ils sont difficiles à trouver à l'état atomique du fait de leur réactivité. Ils tendent à avoir la même structure électronique que le gaz noble qui le précède en cédant un électron : Na^+ , K^+ , etc.
- **Alcalino-terreux** : deuxième colonne, moins réactifs que les précédents, on les trouve souvent sous forme d'ions X^{2+} .
- **Halogènes** : avant-dernière colonne, sous forme X_2 , il s'agit d'oxydants très puissants. Sous forme X^- en solution, ils vont tendre vers la structure électronique du gaz noble qui le suit.
- **Métaux de transition** : ce sont les éléments du bloc d qui portent ce nom. Ils ont un caractère métallique (très bonne conduction électrique et thermique, malléable,...).

D'autres éléments ont également un caractère métallique, dans le bloc s et une partie du bloc p (séparé par une ligne en zig-zag).

III.4 Électronégativité

a) Expérience

On constate d'après la vidéo (<https://www.youtube.com/watch?v=QROSCx4fYFc>) que la réactivité des alcalins augmente à mesure que l'on descend la colonne. Il s'agit de très bons réducteurs, c'est-à-dire qu'ils cèdent très facilement un électron.

- * De la même manière, les éléments du bloc p ont des propriétés oxydantes, en particulier les halogènes. L'expérience montre que le chlore est plus oxydant que le brome, lui-même plus oxydant que l'iode. Le pouvoir oxydant semble donc diminuer à mesure qu'on descend dans la classification périodique. Comment l'interpréter ?

b) Notion d'électronégativité

Définition

- * L'**électronégativité** χ est une notion relativement empirique, caractérisant l'aptitude d'un atome à attirer à lui le cortège électronique d'un autre atome qui lui est proche. Il s'agit d'un nombre sans dimension, et plus sa valeur est grande, plus le cortège est attiré.

Plusieurs échelles d'électronégativité existent, on va détailler celle de Pauling (la plus couramment utilisée de nos jours) basée sur l'énergie de liaison, énergie à fournir à l'état gazeux pour rompre la liaison entre deux entités A et B : on la note D_{AB} . Dans l'échelle de Pauling, la différence d'électronégativité entre deux atomes suit la relation

$$|\chi_A - \chi_B|^2 = k(D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}}) \quad (1.2)$$

Une référence est nécessairement prise, on fixe pour l'hydrogène $\chi_H = 2,2$.

c) Évolution dans la classification périodique

On constate expérimentalement que l'**électronégativité croît lorsqu'on se déplace de gauche à droite sur une ligne, ainsi que de bas en haut sur une colonne.**



Il peut être hasardeux de comparer autrement que sur une ligne ou une colonne.

L'élément le plus électro-négatif est le fluor, tandis que celui qui l'est le moins est le césium. Ainsi le caractère réducteur est associé aux éléments ayant une faible électro-négativité, et le caractère oxydant à une forte électro-négativité.

Cela explique donc certaines tendances dans la classification :

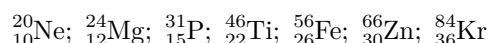
- * |
 - le pouvoir réducteur diminue quand on se déplace sur une ligne de gauche à droite ainsi que lorsqu'on se déplace de bas en haut sur une colonne, comme l'électro-négativité croît ;
 - inversement le pouvoir oxydant croît pour le même parcours d'une ligne ou d'une colonne.

1.1 Série de Balmer

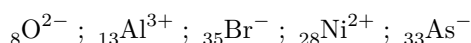
1. La série de Balmer correspond à l'ensemble des longueurs d'ondes liées à la désexcitation de l'électron de l'atome d'hydrogène d'un niveau caractérisé par le nombre quantique $n > 2$ vers le niveau d'énergie $n = 2$. En déduire les longueurs d'onde extrêmes de la série de Balmer de l'atome d'hydrogène.
2. Calculer (en eV puis en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) l'énergie nécessaire pour ioniser un atome d'hydrogène initialement dans son deuxième état excité.

1.2 Composition et configuration électronique

1. Donner la composition (protons, neutrons, électrons) et la configuration électronique des atomes suivants :



2. Donner la configuration électronique des anions et des cations suivants :



3. Le cobalt appartient à la quatrième période et à la neuvième colonne. En déduire la configuration électronique de cet atome dans leur état fondamental.
4. Toujours pour le Cobalt, représenter le diagramme énergétique avec les niveaux remplis. On rappellera le nom des règles employées.

1.3 Le silicium et la silice

1. Écrire la configuration électronique dans l'état fondamental du silicium ($Z = 14$). Citer un élément de la même colonne. Est-ce un métal ?
2. Le silicium existe à l'état naturel sous les trois formes isotopiques dont l'abondance est indiquée en pourcentage : ${}^{28}\text{Si}$: 92.2% ; ${}^{29}\text{Si}$: 4.7% ; ${}^{30}\text{Si}$: 3.1% . Estimer la masse molaire moyenne.
3. Sachant que la masse molaire de l'oxygène est de $16\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, quelle est la masse molaire moyenne de la silice SiO_2 ?

1. En suivant les règles habituelles, il vient $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Juste au dessus de lui se trouve le carbone (vous devez connaître les 3 premières lignes de la classification !). Enfin, appartenant au bloc p , ce n'est pas un métal (c'est même un semi-conducteur).
2. On va calculer la masse molaire du Silicium 28 à partir de la masse des nucléons $m_n \simeq 1,67\cdot 10^{-27}\text{ kg}$. On a donc $M({}^{28}\text{Si}) = 28m_n \times N_A = 28,1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Puis la masse molaire moyenne prend en compte les pourcentages :

$$M(\text{Si}) = \sum_i p_i M_i = 28,3\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (1.3)$$

avec p_i le pourcentage de chaque isotope de masse molaire M_i .

3. On a donc $M(\text{SiO}_2) = 2M(\text{O}) + M(\text{Si}) = 60\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (cette question n'était là que pour tester vos connaissances sur l'usage des chiffres significatifs et de la précision lors d'une addition !)

1.4 L'élément manganèse

1. Donner la structure électronique fondamentale de l'atome de Manganèse ($Z = 25$).
2. À quel bloc appartient cet élément ? Pourquoi ? Est-ce un métal ?
3. Quels sont les degrés d'oxydation (c'est-à-dire le nombre de charges que l'on peut enlever ou ajouter "facilement") accessibles au Manganèse ? Quels sont les plus stables a priori ?
4. S'attend-on à ce que son électronégativité soit plus grande que le potassium, appartenant à la même période et dont on rappellera le nom de la famille à laquelle il fait partie ? Que peut-on dire de l'yttrium ($Z = 39$) ?

5. Déterminer, sans regarder la classification et en justifiant soigneusement, le numéro atomique juste au-dessus et juste en-dessous de l'yttrium.

1. Il s'agit de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$.
2. Il s'agit d'un élément du bloc d, étant donné que sa dernière couche remplie ou en cours de remplissage est la $3d$. Il s'agit d'un métal.
3. On demande ici les différents ions que l'on pourrait former. On peut s'attendre à Mg^+ , Mg^{2+} , mais peut-être aussi Mg^- ou encore d'autres... On peut imaginer vider ou remplir certaines sous-couches. Par contre, on peut s'attendre un peu plus à trouver l'ion Mg^{2+} car on vide alors entièrement la sous-couche $4s$ (attention, il s'agit d'un cas où la structure électronique finit en $3d$, donc on enlève d'abord sur la $4s$).
4. On sait que le potassium est un alcalin, première colonne de la classification. Comme l'électronégativité croît suivant une période (ligne), l'électronégativité du potassium sera plus faible que celle du manganèse. Concernant l'yttrium, si on écrit sa structure électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^1$. Il n'est donc ni dans la même colonne ni la même ligne que le manganèse : on ne peut donc RIEN dire !!
5. L'élément juste au-dessus de l'yttrium doit avoir la même configuration de valence, donc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$, c'est-à-dire $Z = 21$, tandis que l'élément juste en dessous aura sa structure électronique finissant par $5d^1$, soit $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^1$, donc $Z = 71$.



Ne pas raisonner, car c'est assez courant, en ajoutant ou enlevant 18, comme il s'agit du nombre de colonnes de la classification. Pour les 2 premières lignes, ça ne va pas marcher, mais c'est aussi le cas dès que le bloc f entre en jeu...

1.5 Stabilité

1. Rappeler ce que sont les gaz nobles. Où se situent-ils dans la classification périodique ?
2. Qu'est-ce qui justifie la stabilité des ions suivants : Cu^{2+} ; Li^+ ; I^-
3. À votre avis, sous quelle forme s'attend-on à trouver l'élément Baryum ($Z = 56$) ?

1. Il s'agit de gaz ayant l'intégralité de leur couches remplies (et non juste une sous-couche entièrement remplie). Cela leur confère une grande stabilité, et ils sont généralement inertes, c'est-à-dire qu'ils ne vont pas réagir chimiquement. Ils se situent dans la dernière colonne de la classification.
2. Cu^{2+} (alcalino-terreux), Li^+ (alcalin) et I^- (halogène), acquièrent la structure électronique du gaz noble ! Par conséquent leurs couches sont entièrement remplies, ce qui explique leur stabilité.
3. En suivant le même raisonnement, et avec la structure électronique du baryum étant $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$ on le trouvera certainement sous la forme Ba^{2+} , vidant ainsi la sous-couche $6s$!