

Classification périodique des éléments à partir du modèle quantique de l'atome

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 6 juin 2020

Merci à Solène Legrand, Arthur Lasbleiz, Martin Vérot et Joachim Galiana pour leur précieuse aide.

Mots-clés : classification périodique, rayon atomique, énergie d'ionisation, affinité électronique, électronégativité.

Niveau : L1

Pré-requis :

- Élément chimique, présentation du tableau périodique [secondaire]
- Electronégativité [secondaire]
- Modèle quantique de l'atome (nombres quantiques, configuration électronique, orbitale atomique, niveaux d'énergie quantifiés) [L1]
- Règles de remplissage des orbitales atomiques [L1]
- Modèle de Slater (charge effective, nombre quantique principal effectif) [L1]

Bibliographie :

- Site web Les éléments chimiques [Niveau : ★]
- Conférence de M. Vérot "Le tableau périodique : 150 ans d'évolution" [Niveau : ★★]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* [Niveau : ★★]
- Burrows, *Chimie³* [Niveau : ★]
- Définitions IUPAC de l'énergie d'ionisation (*ionisation energy*, E_i), l'affinité électronique (*electron affinity* E_{ea}), l'électronégativité (*electronegativity*) [Niveau : ★]

Plan proposé

I - Construction de la classification périodique	1
A/ Tableau de Mendeleiev	1
B/ Lien avec la configuration électronique	2
II - Evolution de quelques propriétés	4
A/ Le rayon atomique	4
B/ L'énergie d'ionisation et l'affinité électronique	4
C/ L'électronégativité	5

Introduction pédagogique

Ce cours s'inscrit dans une séquence sur l'atomistique, qui constituerait l'un des premiers cours de L1. Le premier cours de la séquence correspond au modèle quantique de l'atome et aux règles de remplissage électronique. Le présent cours montre comment la classification périodique, outil quotidien du chimiste obéit, ou non, à ce modèle.

Difficultés :

- lecture du tableau périodique pour les propriétés ("au sein d'une période" signifie de gauche à droite sur une même ligne, "au sein d'une colonne" signifie de haut en bas) ;
- l'électronégativité est un concept, auquel on peut associer une valeur à l'aide de différentes échelles. On peut donc attribuer à un élément différentes électronégativités.

Exemples de TD :

- déterminer la position d'un élément dans la classification périodique à partir de son numéro atomique ;
- classer des atomes en fonction de leurs propriétés, à l'aide d'une classification périodique.

Introduction

L'année 2019 correspond aux 150 ans du tableau périodique, créé par Mendeleïev. Il s'agit de l'outil de base du chimiste, quel que soit son domaine pour accéder à des numéros atomiques, masses molaires, propriétés, ...

Mendeleïev n'est pas le seul à avoir proposé une organisation des éléments. On peut évoquer les triades de Döbereiner, la vis de Chancourtois, la représentation de Meyer (contemporaine de celle de Mendeleïev), ...

Au lycée, la structure du tableau périodique a été justifiée par un modèle simplifié, le modèle des couches KLM. On va désormais présenter une nouvelle manière de le construire, à partir de la configuration électronique.

Objectifs – Placer un élément dans le tableau périodique à partir de sa configuration électronique.

Connaître les évolutions des propriétés des éléments dans le tableau périodique.

I - Construction de la classification périodique

A/ Tableau de Mendeleïev

La forme actuelle de la classification périodique est majoritairement due aux travaux de Mendeleïev. En 1869, alors qu'il cherchait un moyen de montrer à ses étudiants des liens entre les propriétés des éléments, il eut l'idée de les classer par masse atomique croissante et de placer les éléments possédant des propriétés similaires sur une même ligne puis sur une même colonne.

La force des travaux de Mendeleïev tient dans le fait qu'il a pu prédire des éléments et leurs propriétés (température de fusion, couleur, ...) avant leur découverte, par exemple le gallium. Il a également eu l'idée d'inverser l'iode et le tellure dans le tableau, ne respectant pas la règle de la masse atomique croissante pour que les propriétés soient semblables au sein d'une même colonne.

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.
ОСНОВАННОЙ НА ВѢСЪ АТОМНОНЪ ВѢСЪ И ХИМИЧЕСКОНЪ СХОДСТВѢ.

	Ti=50	Zr=90	?=180.		
	V=51	Nb=94	Ta=182.		
	Cr=52	Mo=96	W=184.		
	Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,4		
	Fe=56	Rn=104,4	Ir=198.		
	Ni=59	Pi=106,4	O=199.		
	Cu=63,4	Ag=108	Hg=200.		
Be=9,4	Mg=24	Zn=65,4	Cd=112		
B=11	Al=27,4	?=68	Ur=116	Am=197?	
C=12	Si=28	?=70	Sn=118		
N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210?	
O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?		
F=19	Cl=35,4	Br=80	I=127		
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204.
		Ca=40	Sr=87,4	Ba=137	Pb=207.
		?=45	Ce=92		
		?Er=56	La=94		
		?Yl=60	Di=95		
		?In=75,4	Th=118?		

Д. Менделѣевъ

Figure 1 – Tableau périodique de Mendeleïev, version de 1870 (Source : Les éléments chimiques).

B/ Lien avec la configuration électronique

La classification périodique que l'on utilise aujourd'hui est classée par numéro atomique croissant. Sa forme est proche de celle du tableau de Mendeleïev, et respecte les règles de remplissage électronique.

Tableau périodique des éléments chimiques

The modern periodic table shows elements arranged by increasing atomic number. It features color-coded blocks for different groups: alkali metals (red), alkaline earth metals (orange), transition metals (various colors), post-transition metals (green), metalloids (purple), nonmetals (yellow), and noble gases (blue). The lanthanide and actinide series are shown as separate rows below the main table.

Figure 2 – Classification périodique depuis 2016 (Source : Wikipédia).

On remarque premièrement que les lignes du tableau correspondent à des configurations électroniques de même nombre quantique principal n . Elles sont donc appelées **périodes** et sont numérotées par le nombre quantique principal correspondant.

On remarque aussi qu'au sein d'une même colonne, la dernière orbitale atomique est remplie avec le même nombre d'électron et possède le même nombre quantique l .

Exemple – Dans la colonne des halogènes,

- fluor : $2p^5$;
- chlore : $3p^5$;
- brome : $4p^5$;
- iode : $5p^5$.

On peut ainsi facilement placer un élément dans le tableau périodique à l'aide de sa configuration électronique.

Exemple – Magnésium Mg ($Z = 12$)

Sa configuration électronique, suivant les règles de remplissage, est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.
Il se trouve donc dans la 3^{me} période du tableau, et dans la 2^{me} colonne.

On peut alors définir quatre **blocs** dans le tableau périodique, dont les orbitales de valence des éléments les constituants ont le même nombre quantique l .

Figure 3 – Structure en blocs de la classification périodique (Source : Fosset (p. 113)).

Exemple – Le magnésium se trouve donc dans le bloc s .

La **représentation de Janet** est celle qui respecte le mieux les règles de remplissage des orbitales atomiques puisqu'elle intègre le bloc f dans les périodes.

H																	He														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar														
K	Ca											Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr											Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Figure 4 – Représentation de Janet (Source : M. Vérot).

II - Evolution de quelques propriétés

A/ Le rayon atomique

Définition – Rayon atomique : moitié de la distance qui sépare deux atomes voisins d'un corps pur.

On peut assimiler le rayon atomique au rayon de l'orbitale atomique de valence :

$$r = \frac{n^{*2}}{Z^*} a_0 \quad (1)$$

avec n^* le nombre quantique principal réduit, Z^* la charge effective de l'atome et a_0 le rayon de Bohr.

On remarque ainsi que au sein d'une colonne, puisque n^* augmente, le rayon atomique augmente. En outre, au sein d'une période, la charge effective augmente, le rayon atomique diminue. Cette variation est moins remarquable car il y a une dépendance en n^{*2} contre Z^{*-1}

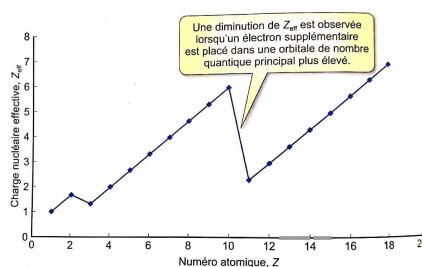
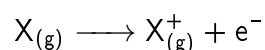


Figure 5 – Evolution de la charge effective en fonction du numéro atomique (**Source** : *Chimie*³ (p. 114)).

Voir en ligne – Evolution du rayon atomique mesuré dans le tableau périodique des éléments (**Source** : Les éléments chimiques).

B/ L'énergie d'ionisation et l'affinité électronique

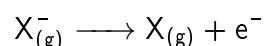
Définition – Energie d'ionisation : énergie minimale requise pour arracher un électron d'un atome à l'état fondamental :



Il est d'autant plus difficile d'arracher un électron à un atome que l'électron est attiré par le noyau. Or, on sait que la charge effective augmente au sein d'une période et diminue au sein d'une colonne. On en déduit que l'énergie d'ionisation suit la même tendance.

Voir en ligne – Evolution de l'énergie d'ionisation dans le tableau périodique des éléments (**Source** : Les éléments chimiques).

Définition – **Affinité électronique** : énergie minimale requise pour retirer un électron d'un anion chargé -1 :



On peut également considérer la réaction inverse, dont l'énergie est l'opposé de l'affinité électronique et appelée **énergie d'arrachement électronique**.

Il n'existe cependant pas de tendance notable d'évolution de l'affinité électronique dans le tableau périodique.

Voir en ligne – Evolution de l'affinité électronique dans le tableau périodique des éléments (**Source** : Les éléments chimiques).

C/ L'électronégativité

Définition – **Electronégativité** : capacité d'un atome à attirer les électrons à lui.

Il existe de nombreuses manières de calculer l'électronégativité d'un atome, correspondant à différentes échelles.

Echelle de Pauling Il s'agit de l'échelle la plus utilisée en chimie. Elle est définie pour une liaison et prend pour référence l'atome d'hydrogène dont l'électronégativité est fixée à 2,1.

Pour une liaison A-B hétéronucléaire,

$$\chi_P(A) - \chi_P(B) = \frac{1}{\sqrt{E_0}} \sqrt{E_d(AB) - \frac{1}{2}[E_d(AA) - E_d(BB)]} \quad (2)$$

avec E_d l'énergie de dissociation d'une liaison et $E_0 = 1$ eV pour assurer l'homogénéité de la relation.

Voir en ligne – Evolution de l'électronégativité de Pauling dans le tableau périodique des éléments (**Source** : Les éléments chimiques).

On retient que l'électronégativité de Pauling augmente au sein d'une période et diminue au sein d'une colonne, ce qui fait que le fluor est l'élément le plus électronégatif : $\chi(F) = 3,98$.

Electronégativité de Allred Si l'échelle de Pauling est une vision thermodynamique du concept d'électronégativité, l'échelle d'Allred repose sur le modèle quantique de l'atome.

L'électronégativité de Allred est une fonction affine du facteur $\frac{Z^*}{r^2}$, représentant la force de Coulomb du noyau sur les électrons :

$$\chi_A = a \times \frac{Z^*}{r^2} + b \quad (3)$$

Cela induit une tendance semblable à celle de l'échelle de Pauling dans le tableau périodique.

Voir en ligne – Evolution de l'électronégativité d'Allred dans le tableau périodique des éléments (**Source** : Les éléments chimiques).

Electronégativité de Mulliken La dernière échelle d'électronégativité que l'on présente fait intervenir l'affinité électronique (AE) et l'énergie d'ionisation (EI) précédemment définies.

$$\chi_M = \frac{EI + AE}{2} \quad (4)$$

On s'attend à ce que l'électronégativité de Mulliken suive la même tendance que l'énergie d'ionisation dans le tableau périodique.

On retrouve donc la même tendance pour les trois échelles d'électronégativité : elle augmente au sein d'une période et diminue le long d'une colonne.

Conclusion

La classification périodique des éléments actuelle, inspirée des travaux de Mendeleiev, repose sur le modèle quantique de l'atome. Il est possible de déterminer la configuration électronique d'un élément à partir de sa place dans le tableau : la période donne le nombre quantique n , la colonne donne les nombres quantiques l et m_l .

Cependant, les premières représentations du tableau périodique ne reposaient pas sur le modèle quantique, mais sur des propriétés communes des atomes. Il se trouve que les deux sont liés et que l'on peut comparer les rayons atomiques, les énergies d'ionisation ou encore les électronégativités de deux atomes en fonction de leurs places relatives dans le tableau périodique.