CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1 STRUCTURE DE L'ATOME

1.1 Protons, neutrons et électrons

1.1.1 L'électron : expérience de Thomson (1897)

Expérience: Thomson dispose deux électrodes aux extrémités d'un tube en verre vide. Lorsqu'une forte différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes, il se forme un rayon lumineux partant de la cathode (pôle négatif) et allant vers l'anode (pôle positif). Lorsque ce rayon lumineux est exposé à un champ électrique extérieur, il est repoussé par le pôle négatif de ce champ.

- Le rayon lumineux est perturbé par un champ électrique \rightarrow le rayon lumineux est constitué de particules chargées.
- Les particules chargées sont repoussées par le pôle négatif du champ électrique \rightarrow les particules sont chargées négativement, on les appelle **électrons**.

Les atomes sont électriquement neutres, l'existence d'électrons chargés négativement implique donc l'existence de particules chargées positivement.

1.1.2 Protons et neutrons : expérience de RUTHERFORD (1909)

Expérience : RUTHERFORD envoie des particules α (noyaux d'He) sur une feuille d'or très fine. La majorité des particules traversent la feuille d'or, mais quelques unes sont fortement déviées.

- La majorité des particules α traversent la feuille d'or \rightarrow la matière est principalement constituée de vide.
- Certaines particules α (chargées positivement) sont fortement déviées par la feuille \rightarrow il existe des particules chargées positivement dans la matière, que l'on appelle **protons**.

D'autres expériences sont réalisées pour déterminer la masse et la charge de ces particules et mettent en évidence une troisième particule non chargée : le **neutron**.

1.1.3 Élément chimique

Un atome est une **entité chimique** neutre constituée d'un noyau chargé positivement et d'électrons chargés négativement tournant autour du noyau. L'interaction électromagnétique entre les électrons et le noyau est responsable de la cohésion de l'atome.

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

La structure de l'atome est notée : ${}^{A}_{Z}X$. L'atome est constitué de Z protons, A-Z neutrons dans le noyau et de Z électrons.

Un élément chimique est défini par son numéro atomique.

Particule	masse	$_{ m charge}$
Électron	$9{,}1094 \times 10^{-31} \mathrm{kg}$	$-1,602 \times 10^{-19} \mathrm{C}$
Proton	$1,6726 \times 10^{-27} \text{ kg}$	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Neutron	$1,6749 \times 10^{-27} \text{ kg}$	0

1.2 Masse atomique et isotopie

Deux atomes peuvent avoir un numéro atomique Z identique et des nombre de masse A différents. Ces atomes appartiennent au même élément chimique mais sont des atomes différents : on dit que ce sont des **isotopes**.

Dans un échantillon, les différents isotopes d'un même élément chimique ne sont pas présents dans les mêmes quantités : on parle d'**abondance isotopique**. Par exemple, l'abondance naturelle du $^{12}_{6}$ C est de 98,9%, c'est à dire qu'un échantillon de carbone naturel est constitué de 98,9% d'atomes de $^{12}_{6}$ C et de 1,1% d'autres isotopes (en l'occurrence de $^{13}_{6}$ C).

Les isotopes d'un même élément chimique n'ont pas la même masse. La masse d'un atome étant très faible, on utilise une unité adaptée : l'unité de masse atomique, noté uma, définie telle que l'atome $^{12}_{6}$ C a une masse de 12 uma. La **masse atomique** d'un élément chimique qui présente naturellement différents isotopes correspond à la moyenne pondérée des masses de ces isotopes. Ainsi pour le carbone naturel, le carbone 12 abondant à 98,9% a une masse atomique de 12,00 uma, et le carbone 13 abondant à 1,1% a une masse atomique de 13,00 uma :

$$m(C) = 12,00 \times \frac{98,9}{100} + 13,00 \times \frac{1,1}{100} = 12,011$$
uma

1.3 Taille d'un atome ou d'un ion

Pour mesurer le rayon d'un atome ou d'un ion, on utilise des expériences de diffraction des rayons X (DRX).

Par exemple, le **rayon atomique** du cuivre est déterminé sur un échantillon métallique Cu(s) : deux atomes de cuivre sont séparés de 256 pm, le rayon atomique du cuivre est donc défini comme la moitié de cette longueur, soit 128 pm.

De même, le **rayon ionique** est déterminé sur un échantillon de solide ionique, constitué d'une association de cations et d'anions. Par exemple, dans MgO(s) les ions Mg^{2+} et O^{2-} sont séparés par une distance de 205 pm. Cette distance est égale à la somme des rayons ioniques du cation et de l'anion : $r(Mg^{2+}) + r(O^{2-}) = 205$ pm. Dans le cas des rayons ioniques, une référence est nécessaire. On fixe souvent le rayon ionique de l'ion O^{2-} à 140 pm. On peut donc en déduire que le rayon ionique de l'ion Mg^{2+} est de 65 pm.

Remarque: Le rayon d'un cation est plus petit que le rayon de l'atome correspondant, tandis que le rayon d'un anion est plus grand que le rayon que l'atome correspondant.

2 Quantification de l'énergie

2.1 La lumière

La lumière peut être décrite comme une onde électromagnétique caractérisée par une longueur d'onde λ , une période T, une fréquence ν , et une vitesse de propagation c. La vitesse de la lumière, dans le vide est $c = 3 \times 10^8 \,\mathrm{m \cdot s^{-1}}$

La longueur d'onde λ et la période T sont liées par la relation : $\lambda = c \times T$

La fréquence ν et la période T sont liées par la relation : $\nu = \frac{1}{T}$

La lumière peut également être décrite comme un flux de **photons**, des particules se déplaçant à une vitesse c et caractérisées par une énergie $E = h \times \nu$ où h est la constante de Planck ($h = 6.62 \times 10^{-34} \, \text{J} \cdot \text{s}$).

2.2 Transitions électroniques

2.2.1 Expérience de FRANCK et HERTZ (1924)

FRANCK et HERTZ en 1924 ont démontré expérimentalement que l'énergie électronique dans l'atome est quantifiée.

Expérience : Un filament chauffé (cathode) émet des électrons qui sont accélérés par une anode (pôle positif) dans une vapeur de mercure. On mesure le flux d'électrons (courant i) qui arrive à l'anode en fonction de la tension U (différence de potentiel entre l'anode et la cathode) appliquée.

- $U < 4.9 \,\mathrm{V}$: le courant i augmente avec la tension U jusqu'à un maximum.
- $4.9 \text{ V} \le U < 9.8 \text{ V}$: le courant diminue, passe par un minimum et ré-augmente jusqu'à atteindre un second maximum à 9.8 V.
- $-9.8 \text{ V} \leq U < 20 \text{ V}$: le courant diminue de nouveau, passe par un second minimum, puis ré-augmente, comme précédemment, et atteint un troisième maximum.

Interprétation : Les électrons accélérés par une tension de 4,9 V ont une énergie cinétique de 4,9 eV, qui correspond à une transition électronique de l'atome de mercure Hg.

- $U < 4.9 \,\mathrm{V}$: les électrons qui rencontrent un atome de mercure ne perdent pas d'énergie et atteignent l'anode.
- $4.9 \text{ V} \ge U < 9.8 \text{ V}$: les électrons qui rencontrent un atome de mercure perdent de l'énergie (4.9 eV) qui est transmise au mercure (l'atome de mercure est alors **excité**) et n'atteignent plus l'anode. Le courant passe par un minimum.
- $9.8 \text{ V} \ge U < 20 \text{ V}$: les électrons peuvent maintenant exciter deux atomes de mercure. Le courant passe par un second minimum.

Les électrons ne peuvent exciter les atomes de mercure que lorsqu'ils ont une énergie suffisante de 4,9 eV qui correspond à l'énergie de transition électronique de l'atome de mercure. Dans la matière, l'énergie est quantifiée.

Ce phénomène de quantification peut également être mis en évidence par spectroscopie. Le premier spectre d'émission de l'hydrogène a été observé par BALMER en 1885.

2.2.2 Spectre d'émission de l'hydrogène, série de Balmer (1885)

Expérience : Balmer place du dihydrogène gazeux $H_2(g)$ dans un tube en verre parcouru par des arcs électriques générés par deux électrodes. De la lumière est émise par le gaz. Cette lumière est analysée par un système optique constitué d'une fente, d'un réseau et d'une plaque photographique. La lumière émise par le gaz n'est constituée que de quelques **raies**.

Interprétation: Les atomes d'hydrogène sont excités par l'arc électrique : ils ont un excédent d'énergie. Cet état excité est instable, pour évacuer cet excédent d'énergie, les atomes d'hydrogène émettent des photons dont l'énergie ne prend pas n'importe quelle valeur : elle est quantifiée. On n'observe ainsi que quelques raies à différentes longueurs d'onde définies par la relation $\lambda = \frac{hc}{E}$. C'est le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

Remarque: On peut également observer le spectre d'absorption de l'hydrogène en faisant passer de la lumière au travers d'un échantillon gazeux de dihydrogène. Le rayonnement est analysé en sortie de l'échantillon de la même manière que précédemment. On n'observe plus des raies lumineuses sur fond noir, mais des raies noires sur fond lumineux.

2.2.3 Transitions entre niveaux d'énergie

Pour expliquer la forme du spectre d'émission de l'hydrogène, BOHR énonce deux postulats en 1913 :

- L'électron lié à un proton (atome d'hydrogène) ne peut prendre que certaines valeurs d'énergie particulières : son énergie est **quantifiée**.
- L'émission ou l'absorption de lumière résulte d'une **transition** entre deux états électroniques.

Au cours du processus d'émission, un électron d'énergie E_p peut revenir à l'état d'énergie E_n inférieur en émettant un photon d'énergie $\Delta E = E_p - E_n$. Ce photon est alors caractérisé par :

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

Réciproquement, au cours du processus d'absorption, un électron d'énergie E_n peut atteindre un état d'énergie E_p supérieur en absorbant un photon d'énergie $\Delta E = E_p - E_n$.

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'électron lié au noyau ne peut prendre que les valeurs d'énergie :

$$E_n(eV) = -\frac{13,6}{n^2}$$
 , $n \in \mathbb{N}$, $(1 eV = 1,6 \times 10^{-19} J)$

L'état fondamental est l'état électronique d'énergie minimale. Cela correspond à n=1. L'énergie de l'atome d'hydrogène est donc $E_1=-13,6\,\mathrm{eV}$. Les états correspondant à des valeurs de n supérieures sont dits états excités. Dans ces états excités, l'électron possède un excédent d'énergie.

Remarque : L'état d'énergie E = 0 $(n \to \infty)$ correspond à un électron qui n'est plus lié au noyau, c'est à dire à un ion H^+ .

Remarque: Les transitions électroniques ne sont pas les seuls processus mettant en jeu une quantification de l'énergie. Elles sont les plus simples à observer car elles correspondent au domaine visible du spectre électromagnétique. Ainsi, par exemple, les transitions vibrationnelles, rotationnelles et les transitions de Résonance magnétique nucléaire (RMN) sont également quantifiées, mais correspondent à des domaines différents du spectre électromagnétique:

- Transition électronique : domaine visible.
- Transition vibrationnelle : domaine infrarouge
- Transition rotationnelle : domaine micro-ondes
- Transition RMN : domaine radio-fréquence

