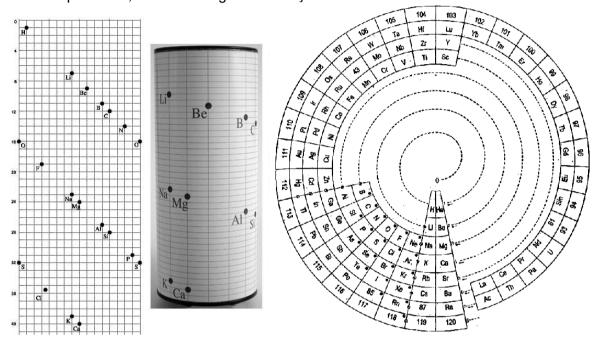
# I. La Classification périodique

#### I.1. Historique

Dès le milieu du XIX<sup>iéme</sup> siècle, de nombreux essais de classement des divers éléments connus ont été proposés afin d'expliquer l'analogie des propriétés chimiques de certains d'entre eux.

→ 1862 De Chancourtois : classement des éléments selon les masses atomiques croissantes. Il les repartit sur une hélice, une famille correspondant à une même génératrice. Nous trouvons deux représentations possibles, la toile d'araignée ou le cylindre.



- → 1863 Newland fit apparaître la notion de tableau périodique en répartissant les éléments d'une même famille dans des colonnes.
- → 1869 Dimitri Ivanovitch Mendéléieff proposa la classification en tableau qui est utilisée encore actuellement. Ce tableau comportait 63 éléments connus, les éléments d'une même colonne ayant des propriétés chimiques voisines. Pour obtenir ce résultat Mendéléïev laissa même des cases vides. Son mérite fut de prédire les propriétés des éléments inconnus et leur découverte quelques années plus tard fit le succès de sa classification.

(exemple : case vide entre le Silicium et l'Etain, puis découverte en 1886 du Germanium avec les propriétés annoncées).

A l'heure actuelle 110 éléments (certains stables, d'autres radioactifs) sont classés dans le tableau en 18 colonnes et 7 lignes.

#### I.2. Le tableau de Mendeleïev

- Principes de construction du tableau :
  - ♦ Les éléments sont rangés de gauche à droite dans le tableau par valeur de Z croissant ;
- ♦ Les éléments chimiques d'une même colonne ont même configuration électronique de valence ; on dit qu'ils appartiennent à une même **famille**.
- ♦ Les éléments d'une même ligne ou période ont même configuration électronique de cœur. La classification actuelle se présente sous la forme d'un tableau de 7 lignes numérotées de haut en bas et de 18 colonnes numérotées de gauche à droite.

#### • Tableau à 18 colonnes et 7 lignes

Par construction on range donc dans une même colonne les éléments ayant des propriétés chimiques comparables. En effet ce sont les électrons de valence qui sont responsables des propriétés chimiques de l'élément. Les éléments sont donc regroupés en 18 familles chimiques correspondant aux 18 colonnes du tableau.

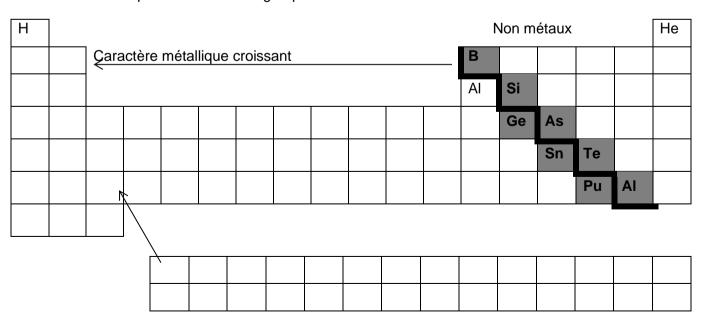
- ♦ Toutes les périodes finissent par un gaz noble.
- ♦ Le nombre d'éléments par période n'est pas toujours le même
  - $\rightarrow$  période n°1 : deux éléments correspondant à l'hydrogène (H Z = 1) et à l'hélium (He Z = 2)
  - → période n°2 et n°3 : huit éléments

Période n°2 Lithium (Li Z = 3) Béryllium (Be Z = 4), Bore (B Z = 5), Carbone (C Z = 6), Azote (N Z = 7), Oxygène (O Z = 8) Fluor (F Z = 9) et Néon (Ne Z = 10)

- → période n°4 et n°5 : dix-huit éléments
- → période n°6 et n°7 : trente-deux éléments, il y a les Lanthanides et les Actinides qui viennent s'intercaler. Il a été choisi de les mettre à part pour avoir une représentation plus compacte.
- ◆ Certaines colonnes (ou familles) portent des noms spécifiques
  - → colonne 1 : métaux alcalins
  - → colonne 2 : métaux alcalino-terreux
  - → colonne 16 : chalcogènes
  - $\rightarrow$  colonne 17 : halogènes : Fluor (F Z = 9), Chlore (Cl Z = 17), Brome (Br Z = 35) et l'Iode (I Z = 53)
  - → colonne 18 : gaz nobles (ou gaz rares)

## I.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'obtenir des feuillets par laminage)
  - → matériaux ductiles (possibilité d'obtenir des fils)
  - → résistivité électrique proportionnelle à la température
  - → leurs oxydes ne sont pas volatils et ont des températures de fusion élevées.
- Le tableau est séparé en deux sous-groupes: les métaux et les non-métaux:



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 que les métaux. Ils sont qualifiés de Métalloïdes.

#### II. Structure en bloc

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

• A chaque période correspond une valeur de n pour les électrons de valences.

Rang de la période	n =1	n = 2	n = 3	n =4	n = 5	n = 6	n = 7
Sous couches disponibles	1s	2s 2p	3s 3p	4s 3d 4p	5s 4d 5p	6s 4f 5d 6p	7s 5f 6d 7p
Nombre d'éléments	2	8	8	18	18	32	32

- Les différents blocs
  - ♦ Les deux premières colonnes correspondent au **bloc s** les corps simples des éléments correspondant sont tous facilement oxydables.

Il correspond au remplissage des sous-niveaux ns (I = 0).

♦ Les colonnes de 3 à 12 correspondent au **bloc d** les corps simples des éléments correspondant sont des métaux. Ces métaux sont généralement durs, résistants d'un point de vue mécanique et ils ont une température de fusion élevées. Leurs ions en solution aqueuse donnent des solutions colorées (exemple Cu²+ : bleu, Ni²+ : vert, Co²+ : rose ...). Il correspond au remplissage des sous-niveaux nd (I = 2).

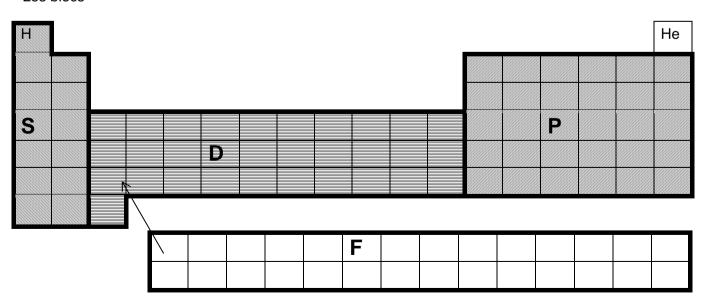
Ce bloc est situé au centre du tableau entre les blocs s et p (conformément à la règle de Klechkowski). La structure électronique des éléments de ce bloc est  $(n-1)d^{\alpha}$  ns<sup>2</sup> avec  $1 \le \alpha \le 10$ .

♦ Les colonnes de 13 à 18 correspondent au **bloc p** les corps simples des éléments correspondant sont de natures diverses. On trouve des métaux des non-métaux, les gaz nobles. Il correspond au remplissage des sous-niveaux np (I = 1).

La structure électronique des éléments de ce bloc se termine par  $np^{\alpha}$  avec  $1 \le \alpha \le 6$ .

- ♦ Les deux lignes des Lanthanides et des Actinides constituent le **bloc f.** Il correspond au remplissage des O.A. 4f et 5f:
  - les Lanthanides ou Terres rares, de structure électronique de valence  $4f^{\alpha}$  6s<sup>2</sup> (à une exception près); ils se situent après le Lanthane (Z = 57);
  - les Actinides (parmi eux les transuraniens) se situent après l'Actinium ( Z = 89).

#### • Les blocs



• Ainsi en connaissant la structure d'un élément on pourra le replacer dans la classification périodique et inversement.

# Exemples.

Le sodium Na (Z = 11):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 

Il est donc situé sur la troisième période (n = 3) première colonne (s¹)

L'aluminium AI (Z = 13):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ 

Il est donc situé sur la troisième période (n = 3) treizième colonne ( $p^1$ )

A quelle structure électronique correspond la position :

- Quatrième période, huitième colonne :

Quatrième période n = 4, huitième colonne 4s<sup>2</sup>3d<sup>6</sup>

Il s'agit du fer

#### III. Evolution des propriétés atomiques

On fait les mesures sur un atome à l'état gazeux, libre de toute interaction.

# **III.1. Energie d'ionisation.**

L'énergie de première ionisation est l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome gazeux pour lui arracher un électron.

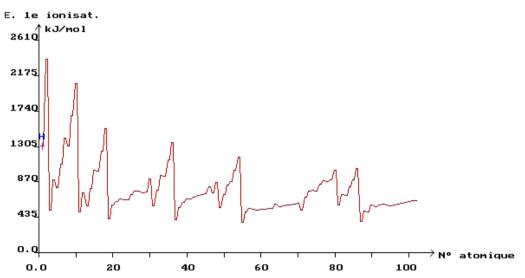
$$X_{(g)} \to X^+_{(g)} + e^-_{(g)} E_i > 0$$

Ordre de grandeur : 10 à 20 eV. soit 965 à 1930 J/mol.

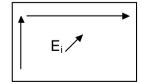
Si on pose  $E_i = e V_i$ ,  $V_i$  désigne le potentiel de 1° ionisation.

# Energie d'ionisation en eV

H 13.6							He 24.6
Li 5.4	Be 9.3	B 8.3	C 11.3	N 14.5	O 13.6	F 17.4	Ne 21.6
Na 5.1	Mg 7.7	Al 6.0	Si 8.2	P 10.5	S 10.4	CI 13.0	Ar 15.8
K 4.3	Ca 6.1	Ga 6.0	Ge 7.9	As 9.8	Se 9.8	Br 11.8	Kr 14.0



• L'énergie de première ionisation est toujours positive, elle est d'autant plus grande que l'électron à arracher est fortement lié au noyau. Elle évolue de façon périodique, elle augmente de gauche à droite au cours d'une même période et de bas en haut dans une même colonne.



- Pour une même période Z augmente, l'électron est plus lié au noyau et sera donc plus difficile à arracher. Il sera facile d'arracher un électron aux alcalins (faible énergie d'ionisation), mais très difficile de l'arracher à un gaz rare.
- Sur une colonne, les électrons sont moins liés quand n augmente, l'énergie des électrons externes est plus grande, donc E<sub>i</sub> diminue.
- Remarque : on peut définir (hormis pour l'hydrogène) des énergies d'ionisation successives :

 $X^{+}_{g)} \rightarrow X^{2+}_{(g)} + e^{-}_{(g)} E_{i 2}$  $X^{2+}_{(g)} \rightarrow X^{3+}_{(g)} + e^{-}_{(g)} E_{i 3}$ 

Exemple : le carbone  $E_{i1} = 11,3 \text{ eV}$   $E_{i2} = 24,4 \text{ eV}$ 

 $E_{i3} = 47,9 \text{ eV}$   $E_{i4} = 64,5 \text{ eV}$   $E_{i5} = 392 \text{ eV}$   $E_{i6} = 490 \text{ eV}$ 

III.2. L'affinité électronique ou attachement électronique

L'énergie d'attachement électronique est l'énergie mise en jeu pour apporter à cet atome gazeux dans l'état fondamental un électron supplémentaire

$$X_{(g)} + e^{-} \rightarrow X_{(g)} E_{att}$$

L'affinité électronique correspond à l'énergie nécessaire pour fixer un électron à un atome gazeux.

$$A.E. = -E_{att}$$

Plus X-(g) est stable et plus l'affinité électronique est élevée.

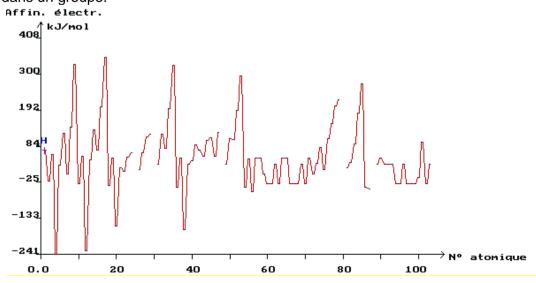
Si A.E. > 0 l'anion X<sup>-</sup> est plus stable que l'atome X. Ce sont les halogènes qui ont les valeurs de l'A.E. les plus élevées.

Certains éléments ont une affinité électronique nulle : ceux pour lesquelles les sous-couches sont entièrement remplies ( alcalino-terreux, gaz rares ).

### Affinités électroniques des éléments AE/eV

H 0.754								He 0.0
Li 0.62	Be 0.0		B 0.28	C 1.27	N 0.0	O 1.46	F 3.4	Ne 0.0
Na0.546	Mg 0.0		Al 0.46	Sc 1.38	P 0.74	S 2.08	Cl 3.62	Ar 0.0
K 0.501	Ca 0.0	Cu 1.23		Ge 1.2	As 0.8	Se 2.02	Br 3.36	Kr 0.0
Rb0.486	Sr 0.0	Ag 1.30		Sn 1.25	Sb 1.0 5	Te 1.97	I 3.06	Xe 0.0
Cs 0.471								

⇒ L'affinité électronique augmente dans une période de la gauche vers la droite, mais reste à peu près constante dans un groupe.



#### III.3. Electronégativité

On la note  $\chi$ , elle traduit l'aptitude d'un élément <u>engagé dans une liaison</u> à attirer les électrons du doublet de liaison. Un élément attracteur est dit électronégatif (  $\chi$  élevée ), un élément donneur est dit électropositif ( $\chi$  faible ).

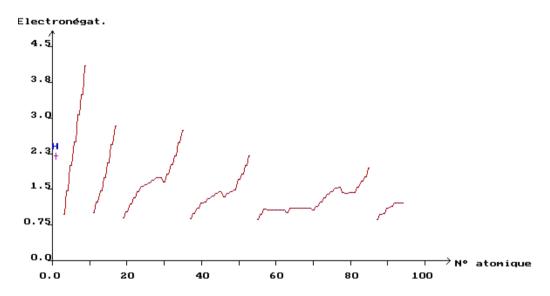
Il existe différentes échelles d'électronégativité, celle de Pauling est la plus utilisée.

• Pauling a déterminé les électronégativités  $\chi_A$  et  $\chi_B$  de deux éléments donnant lieu à une liaison A--B par les chaleurs de réaction.

$$\frac{1}{2}\mathsf{A}_{2\,(\mathsf{gaz})} + \frac{1}{2}\mathsf{B}_{2\,(\mathsf{gaz})} \to \mathsf{AB}_{(\mathsf{gaz})} \left| \Delta_f \mathsf{H} \right| = \mathsf{k} \left( \chi_\mathsf{A} - \chi_\mathsf{B} \right)^2$$

<u>L'élément de</u> référence est l'hydrogène  $\chi_H$  = 2.2, et k = 1 pour des énergies exprimées en eV.

H 2.2							
Li 1.0	Be 1.6		B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3		Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.1
		Fe 1.9					Br 2.9
							12.6



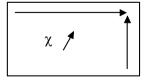
• Mulliken l'a définie à partir de l'énergie d'ionisation ( EI ) et l'affinité chimique (AE) exprimée en eV par  $\chi_{\rm M}=1/2$  ( EI + AE ).

Relation avec l'échelle de Pauling :  $\chi_P = 0.34\chi_M - 0.21$ .

Dans le tableau périodique et quelle que soit la définition de  $\chi$  les éléments les plus électronégatifs sont en haut et à droite.

L'électronégativité augmente quand on se déplace de bas en haut pour une colonne donnée et de gauche à droite pour une période donnée.

De sorte que c'est le fluor qui a l'électronégativité la plus élevée et le Césium l'électronégativité la plus faible ( $\chi_{Cs} = 0.7$ ).



#### • Utilisation de l'électronégativité

C'est une notion qui permet souvent de justifier la réactivité de certaines molécules. La plus part des réactifs en chimie sont des corps composés (par opposition aux corps simples qui ne contiennent qu' n seul atome).

Plus un élément sera électronégatif et plus il sera « avide » d'électrons et aura donc un caractère oxydant

Plus un élément sera électropositif et moins il sera « avide » d'électrons et aura donc un caractère réducteur.

# AT3 CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

I. La Classification périodique	1
I.1. Historique	_
I.2. Le tableau de Mendeleïev	
I.3. Métaux et non-métaux, métalloïdes	
II. Structure en bloc	_
III. Evolution des propriétés atomiques	_
III.1. Energie d'ionisation.	_
III.2. L'affinité électronique ou attachement électronique	
III.3. Electronégativité	_