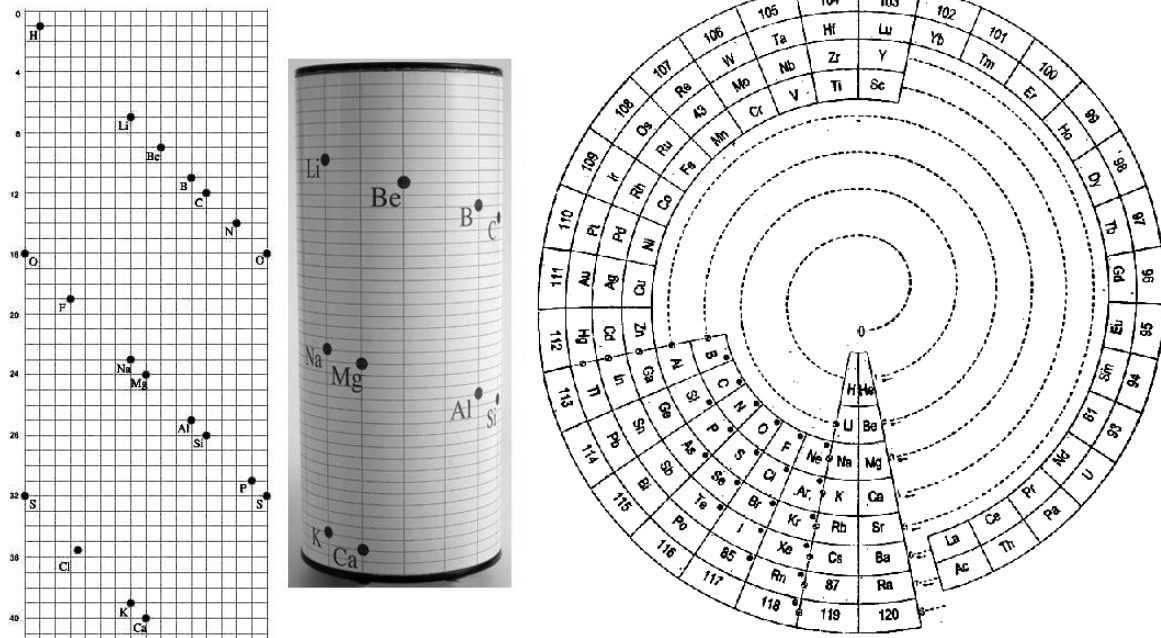


I. La Classification périodique

I.1. Historique

Dès le milieu du XIX^{ème} 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 répartit 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 Mendéléïeff 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 Mendéléïeff 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.

- 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 (s^1)

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

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 $4s^2 3d^6$

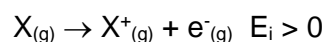
Il s'agit du fer

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.

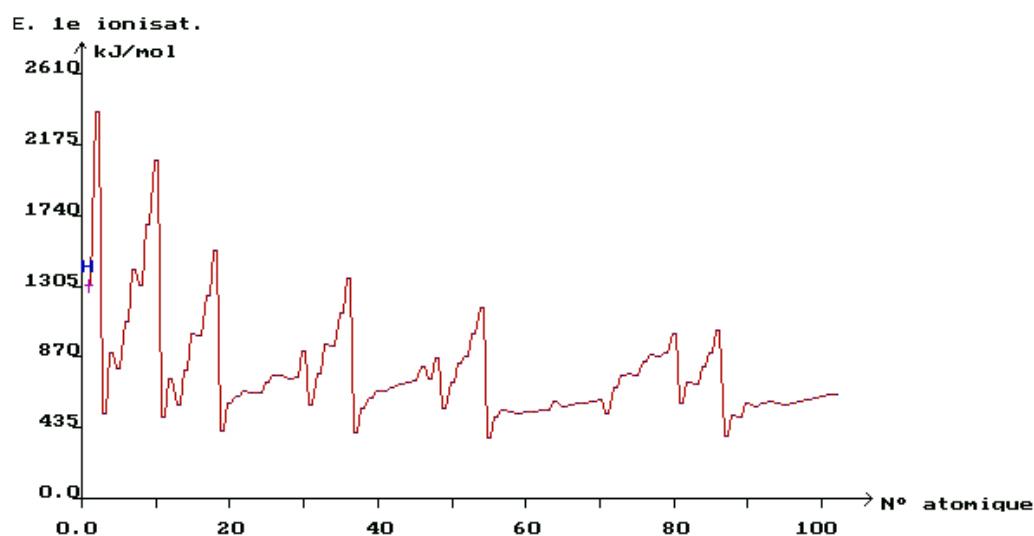


Ordre de grandeur : 10 à 20 eV. soit 965 à 1930 J/mol.

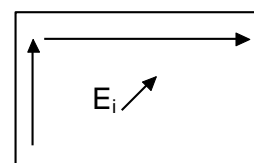
Si on pose $E_i = e V_i$, V_i désigne le potentiel de 1° ionisation.

Energie d'ionisation en eV

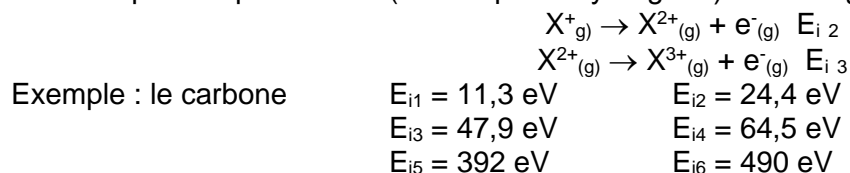
H 13.6							He 24.6
Li 5.4	Be 9.3	B 8.3	C 11.3	N 14.5	O 13.6	F 17.4	Ne 21.6
Na 5.1	Mg 7.7	Al 6.0	Si 8.2	P 10.5	S 10.4	Cl 13.0	Ar 15.8
K 4.3	Ca 6.1	Ga 6.0	Ge 7.9	As 9.8	Se 9.8	Br 11.8	Kr 14.0



- 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.

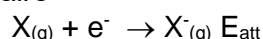


- Pour une même période Z augmente, l'électron est plus lié au noyau et sera donc plus difficile à arracher. Il sera facile d'arracher un électron aux alcalins (faible énergie d'ionisation), mais très difficile de l'arracher à un gaz rare.
- Sur une colonne, les électrons sont moins liés quand n augmente,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



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



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.

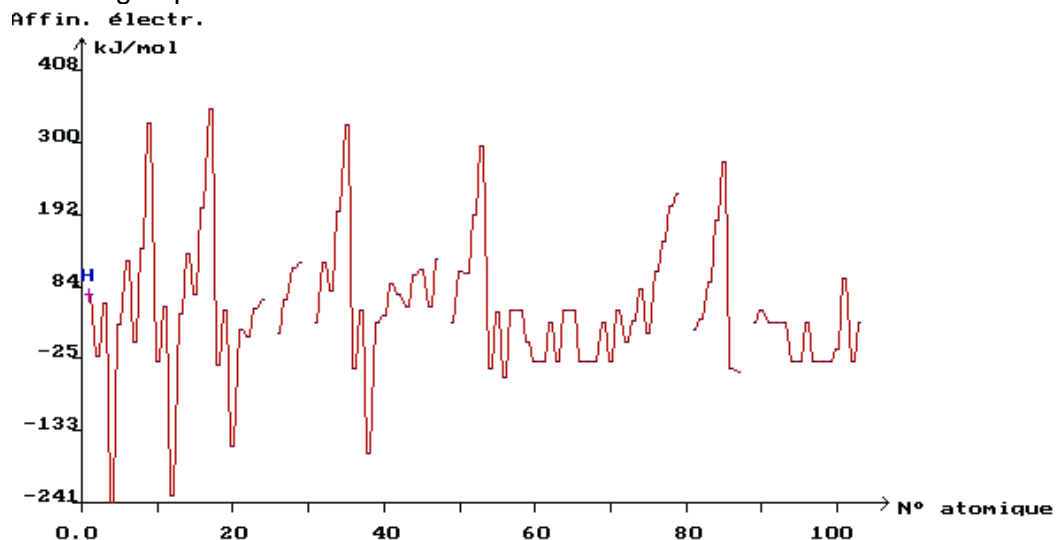
Si $A.E. > 0$ l'anion X^- est plus stable que l'atome X. Ce sont les halogènes qui ont les valeurs de l'A.E. les plus élevées.

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
Na 0.546	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
Rb 0.486	Sr 0.0		Ag 1.30		Sn 1.25	Sb 1.05	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.

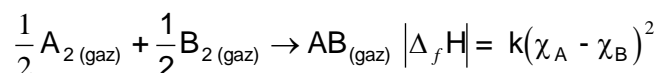


III.3. Electronégativité

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

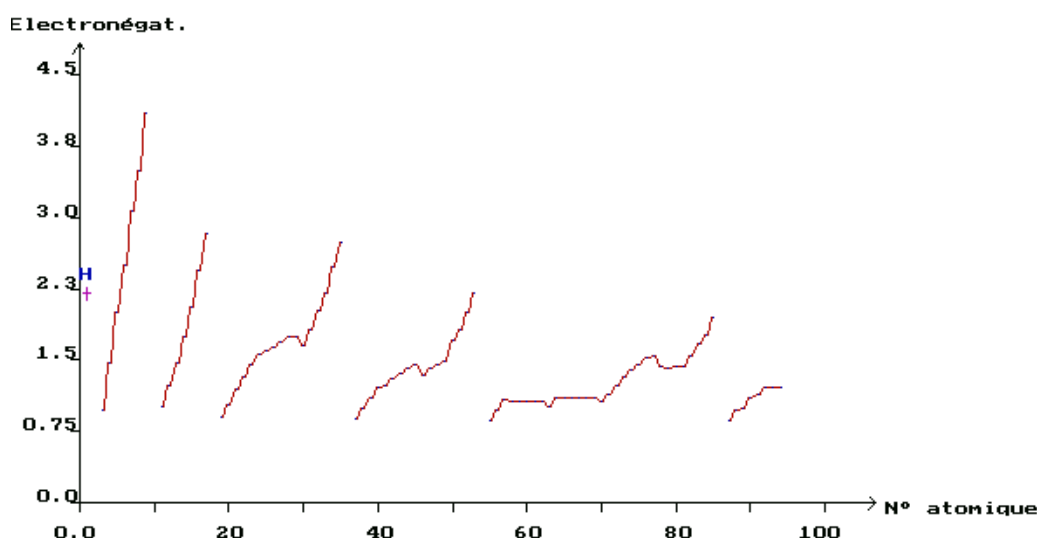
Il existe différentes échelles d'électronégativité, celle de Pauling est la plus utilisée.

- Pauling a déterminé les électronégativités χ_A et χ_B de deux éléments donnant lieu à une liaison A--B par les chaleurs de réaction.



L'élément de 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
							I 2.6



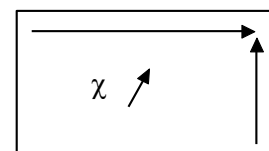
- Mulliken l'a définie à partir de l'énergie d'ionisation (EI) et l'affinité chimique (AE) exprimée en eV par $\chi_M = \frac{1}{2} (EI + AE)$.

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 χ 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'un 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.

<u>I. La Classification périodique</u>	<u>1</u>
<u>I.1. Historique</u>	<u>1</u>
<u>I.2. Le tableau de Mendeleïev</u>	<u>1</u>
<u>I.3. Métaux et non-métaux, métalloïdes</u>	<u>2</u>
<u>II. Structure en bloc</u>	<u>3</u>
<u>III. Evolution des propriétés atomiques</u>	<u>4</u>
<u>III.1. Energie d'ionisation</u>	<u>4</u>
<u>III.2. L'affinité électronique ou attachement électronique</u>	<u>5</u>
<u>III.3. Electronegativité</u>	<u>6</u>