

1^{ère} partie : L'atome

- Chap. I : Structure de l'atome
- Chap. II : Les spectres atomiques
Cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes
- Chap. III : Le modèle quantique de l'atome
Bases de la mécanique quantique
- Chap. IV : Les atomes polyélectroniques
- Chap. V : **Tableau périodique - propriétés**

88

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

V.1. Le tableau périodique

V.1.a. Historique

Les triades de Döbereiner (1817) : Il suggéra l'existence de «triades» d'éléments semblables tels que le chlore, le brome et l'iode.

De Chancourtois (1862) : Mise en évidence d'une certaine répétition dans les propriétés des éléments.

Les octaves de Newlands (1863) : Classement sur un tableau périodique en mettant les éléments d'une même famille dans des colonnes. Tout élément a des propriétés semblables à celui qui se trouve 8 cases plus loin dans un tableau (périodique). Provoque l'hilarité générale car basé sur les octaves...

Mendeleïev (1869) : Éléments classés par masse atomique croissante mais avec des inversions, des cases manquantes... (63 éléments connus à cette époque). Il expliquait que les cases manquantes correspondaient à des atomes non encore découverts et il prédisait même les propriétés chimiques et physiques de trois d'entre eux en fonction de leur position dans son fameux tableau.

Rem : Ces éléments furent découverts quelques années après avec les propriétés envisagées par Mendeleïev... ce qui fit taire les critiques!



89

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

V.1.b. La classification actuelle

Elle se présente sous la forme d'un tableau périodique comprenant :

- **7 lignes** que l'on appelle aussi **périodes**
- **18 colonnes** que l'on appelle aussi **groupes ou familles**

Les éléments sont classés par **numéro atomique Z croissant**

Chaque période (sauf la 1^{ère}) commence par un **alcalin** et se termine par un **gaz rare**

90

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

Pour établir ce tableau, les principes suivants ont été retenus :

On place sur une **même ligne horizontale** et dans l'ordre des numéros atomiques croissants, l'ensemble des éléments dont la couche électronique externe correspond au **même nombre quantique principal n**

→ Ces éléments constituent une **période**

Ex: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar : couche électronique externe correspond à $n = 3$

On place sur une même **colonne verticale** les éléments dont les atomes possèdent, à l'état fondamental, la **même configuration électronique externe**

→ Ces éléments forment un **groupe ou famille** (propriétés analogues)

Ex: Be

Mg

Ca → configuration électronique externe en ns^2

Sr

Ba

Ra

91

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

Les périodes (période: même n pour la couche externe)

La première période : remplissage progressif de la sous-couche 1s elle ne peut donc comporter que **2 éléments** : ${}_1\text{H} : 1s^1$ ${}_2\text{He} : 1s^2$

La deuxième période : remplissage progressif des sous-couches 2s et 2p, elle ne peut donc comporter que **8 éléments** : de Li à Ne

La troisième période : remplissage progressif des sous-couches 3s et 3p, elle ne peut donc comporter que **8 éléments** : de Na à Ar

La quatrième période : remplissage progressif des sous-couches 4s, puis 3d (éléments de transition), puis 4p, soit **18 éléments**

La cinquième période : remplissage progressif des sous-couches 5s, puis 4d, puis 5p, soit **18 éléments**

La sixième période : remplissage progressif des sous-couches 6s, puis 4f (série des lanthanides ou terres rares), puis 5d, puis 6p, soit **32 éléments**

La Septième période : remplissage progressif des sous-couches 7s, puis 5f (série des actinides), puis 6d, puis 7p, soit **32 éléments**

92

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

Les colonnes

Pour les éléments appartenant à une même colonne, la structure électronique externe est identique

Colonne 1 (IA) : groupe des **métaux alcalins** (sauf H)

→ la structure électronique externe termine en : ns^1

Colonne 2 (IIA) : groupe des **métaux alcalino-terreux**

→ la structure électronique externe termine en : ns^2

Colonne 16 (VIA) : groupe des **chalcogènes**

→ la structure électronique externe termine en : np^4

Colonne 17 (VIIA) : groupe des **halogènes**

→ la structure électronique externe termine en : np^5

Colonne 18 (VIIIA) : groupe des **gaz rares (ou gaz nobles)**

→ la structure électronique externe termine en : np^6

93

Tableau périodique des éléments chimiques

Par Scaler, Michka B
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=8985780>

94

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

V.1.c. Détermination de la période et de la colonne

Comment retrouver la place d'un élément dans le tableau périodique ?

Détermination de la période :

La **période** correspond à la **valeur de n la plus élevée** dans la configuration électronique

Détermination de la colonne :

Structure terminée par ns^x → Numéro de la colonne = x
 Structure terminée par $ns^x np^y$ → Numéro de la colonne = $x + y + 10$
 Structure terminée par $(n-1)d^y ns^x$ → Numéro de la colonne = $x + y$

Exceptions :

Structure $1s^2$ (He) → Numéro de la colonne = 18

Exemple : Zr $Z = 40 \rightarrow (Kr)4d^25s^2$
 → Période: 5 car c'est la valeur de n la plus élevée
 → Numéro de la colonne: $2 + 2 = 4$

95

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

Détermination du groupe :

Groupe A :

- Structure terminée par $ns^x np^y$
- Numéro du groupe = $x + y$

Exemple : Carbone $Z = 6 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^2$
 → appartient au groupe A
 → Numéro du groupe: $2+2 = 4 \rightarrow$ groupe IVA

Groupe B :

- Structure terminée par $(n-1)d^x ns^y$
- Numéro du groupe = $x + y$ si $y < 10$
 = x si $y = 10$

Exemple : Vanadium $Z = 23 \rightarrow (Ar) 3d^3 4s^2$
 → appartient au groupe B
 → Numéro du groupe: $3+2 = 5 \rightarrow$ groupe VB

Exceptions:

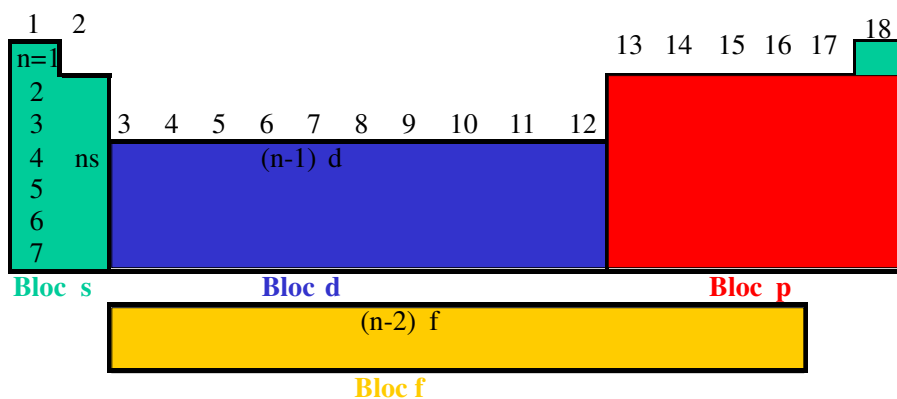
- Structure terminée par $ns^2 np^6$: **Groupe 0**
- Structure terminée par $(n-1)d^6 ns^2$
 $(n-1)d^7 ns^2$
 $(n-1)d^8 ns^2$ } **Groupe VIIIB**

96

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

Détermination du bloc

→ correspondent au remplissage des sous-couches s , p , d , et f



97

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

Bloc s : éléments en ns^1 , colonne 1 : **alcalins** (monovalents)
éléments en ns^2 , colonne 2 : **alcalinoterreux** (divalents)

Bloc p : éléments des colonnes 13 14 15 16 17 18
 ns^2 np^1 np^2 np^3 np^4 np^5 np^6

Colonne 13: **métaux trivalents**

Colonne 14 à 16 : **métalloïdes*** et **non métaux** divers

Colonne 17: **halogènes**

Colonne 18: **gaz nobles** (couche externe saturée)

Bloc d : série des **éléments de transition**, remplissage des orbitales $3d^i$, $4d^i$, $5d^i$
avec i variant de 1 à 10
Colonnes de 3 à 12

Bloc f : série des **lanthanides** (ou terres rares), remplissage des orbitales $4f$
série des **actinides**, remplissage des orbitales $5f$

Le bloc f est placé à l'écart par souci de clarté et aussi parce que les éléments qui le constituent présentent des propriétés chimiques très proches

* Métalloïdes : éléments chimiques dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des métaux et des non métaux

98

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

bloc s			Anomalies de remplissage										bloc p					
	s^1	s^2											p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	
1	1s →																	
2	2s →												2p →					
3	3s →		d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	3p →					
4	4s →		3d →										4p →					
5	5s →		4d →										5p →					
6	6s →		* 5d →										6p →					
7	7s →		** 6d →										7p →					
			bloc f															
			f^1	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^8	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}	f^{14}		
			* 4f →															
			** 5f →															

99

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

V.1.d. Les éléments de transition

Un élément de transition est un élément qui possède une **sous-couche $(n-1)d$ partiellement remplie** à l'état élémentaire ou dans un état d'oxydation stable. Les éléments des colonnes 11 et 12 ne sont donc pas formellement des éléments de transition.

Les éléments de transition internes sont ceux qui possèdent une **sous-couche $(n-2)f$ partiellement remplie**, ils appartiennent à la famille des lanthanides et des actinides.

100

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

V.2. Propriétés physiques : évolution dans le tableau périodique

V.2.a. Rayon atomique et rayon ionique

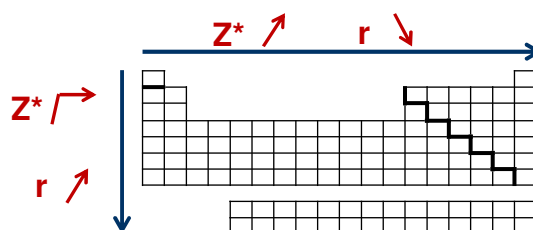
- Rayon atomique

Au sein d'une même période:

Lorsque $Z \uparrow \rightarrow$ la charge effective du noyau $Z^* \uparrow \rightarrow$ force d'attraction \uparrow
 \rightarrow contraction des O.A. \Rightarrow **dans une même période, $r \searrow$ quand Z augmente**

Dans une même famille (colonne):

Quand on change de période $\rightarrow n \uparrow$ d'une unité, le volume effectif de l'atome croît brusquement \Rightarrow **dans une même colonne, $r \uparrow$ quand $n \uparrow$**



101

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

- Rayon ionique

Ion : atome ou groupe d'atome dont la charge est devenue positive (ou négative) à la suite de la perte (ou de la capture) d'un ou de plusieurs électrons

Cation : charge positive

anion : charge négative

Un cation a toujours un rayon nettement plus petit que l'atome:
→ la perte d'un électron s'accompagne de la diminution de l'effet d'écran et de l'augmentation de l'attraction du noyau pour les autres électrons

$$r_{\text{cation}} < r_{\text{atome}}$$

Ex: Al (Z = 13) $r_{\text{Al}} = 0,143 \text{ nm}$ $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,050 \text{ nm}$

Un anion a toujours un rayon nettement plus grand que l'atome pour les raisons inverses

$$r_{\text{anion}} > r_{\text{atome}}$$

Ex: N (Z = 7) $r_{\text{N}} = 0,092 \text{ nm}$ $r_{\text{N}^{3-}} = 0,171 \text{ nm}$

102

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

V.2.b. Energie d'ionisation (E.I.)



→ Energie qu'il faut fournir à un atome gazeux pour lui arracher un électron
(réaction endothermique → E.I. > 0)

→ Plus l'électron externe est lié au noyau, plus EI ↑

Au sein d'une même période : E.I. ↑ quand Z ↑

(E.I. augmente avec Z car l'attraction électronique croît avec la charge du noyau qui augmente avec Z)

Au sein d'une même colonne : E.I. ↓ quand Z ↑

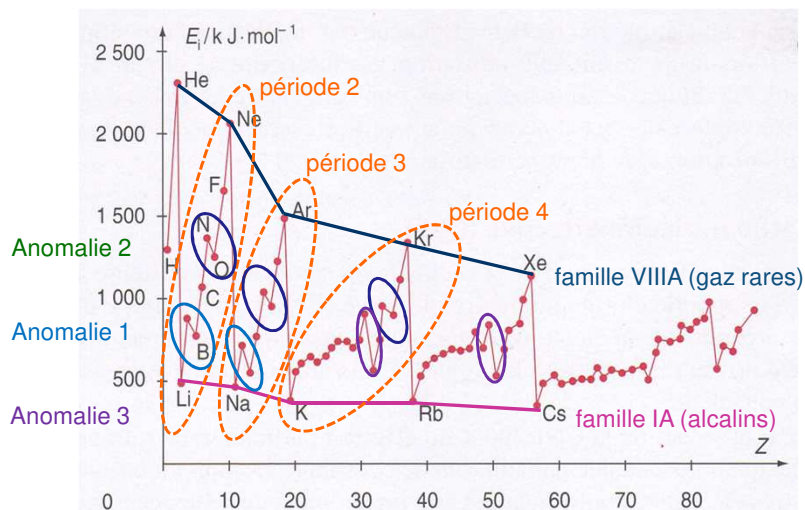
(E.I. diminue car la distance noyau - e⁻ de plus haute énergie ↑)

⇒ E.I. varie en raison inverse du rayon atomique

103

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

Evolution de l'énergie de 1^{ère} ionisation en fonction de Z: quelques anomalies



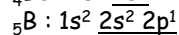
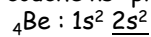
104

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

Anomalie 1 (ex. entre ${}_4\text{Be}$ et ${}_5\text{B}$)

E_I pour arracher un $e^- ns^2$ plus élevée que E_I pour arracher un $e^- np^1$

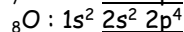
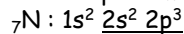
→ sous-couche ns^2 pleine plus stable



Anomalie 2 (ex. entre ${}_7\text{N}$ et ${}_8\text{O}$)

E_I pour arracher un $e^- np^3$ plus élevée que E_I pour arracher un $e^- np^4$

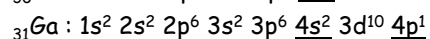
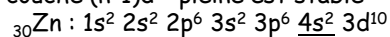
→ sous-couche np^3 demi-pleine : gain de stabilité par rapport à np^4



Anomalie 3 (ex. entre ${}_{30}\text{Zn}$ et ${}_{31}\text{Ga}$)

E_I pour arracher un $e^- (n-1)d^{10}$ plus élevée que E_I pour arracher un $e^- np^1$, mais aussi que pour arracher un $e^- ns^2$

→ sous-couche $(n-1)d^{10}$ pleine est stable



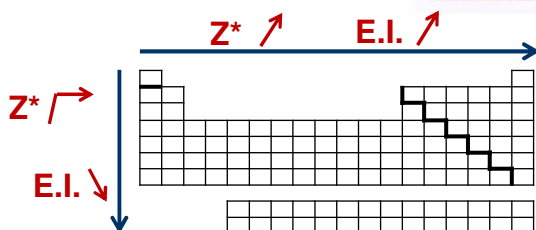
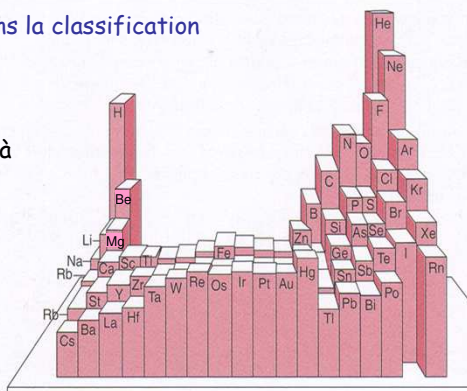
105

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

Evolution dans la classification

L'énergie de 1^{ère} ionisation caractérise l'aptitude d'un atome X à former un cation X⁺

Plus E.I. est faible, plus cette aptitude est élevée

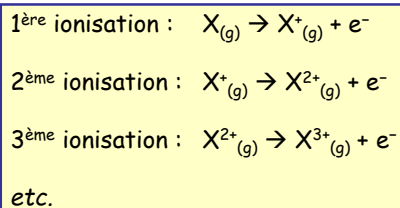


106

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

Energies d'ionisation successives

On pourra bien évidemment arracher plus d'un électron
On parlera alors d'énergies de 2^{ème} ionisation, de 3^{ème} ionisation, etc



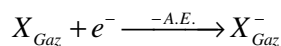
Ex. le fer $_{26}\text{Fe}$ avec la formation des cations Fe^{2+} et Fe^{3+}

Les énergies sont beaucoup plus élevées que pour la 1^{ère} ionisation:
 → dans un cation, l'attraction du noyau sur les électrons restants est beaucoup plus forte que dans un atome neutre

107

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

V.2.c. Affinité électronique (A.E.)



Energie d'attachement électronique :

→ énergie libérée lorsqu'il y a capture par l'atome gazeux d'un électron

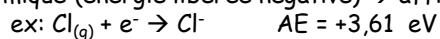
→ peut être > 0 ou < 0

L'affinité électronique A.E. est l'opposée de l'énergie d'attachement électronique

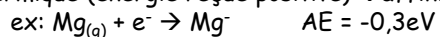
⇒ A.E. > 0 ou < 0

Exemples:

- les halogènes: couche externe en ns^2np^5 → captent spontanément un électron pour atteindre la structure stable du gaz noble en $ns^2 np^6$ → réaction exothermique (énergie libérée négative) → affinité électronique positive



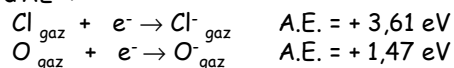
- un alcalino-terreux en ns^2 → sous couche externe saturée → n'a pas tendance à capter un électron → réaction non spontanée → nécessite de l'énergie → réaction endothermique (énergie reçue positive) → affinité électronique négative



108

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

Exemples d'AE :



Cl_{gaz} possède la plus forte A.E.

Les éléments de plus forte A.E. se trouvent en haut à droite du tableau,

A.E. a tendance à ↑ de gauche à droite (mais on observe de nombreuses irrégularités)

Exemples d'irrégularités :

Les alcalins (ns^1) cherchent à saturer leur sous-couche s pour donner la structure ns^2 (plus stable), bien que situés à gauche dans le tableau périodique, ils ont alors des A.E. > 0

Les éléments de la colonne de l'azote (ns^2np^3), ils possèdent une certaine stabilité (sous-couche à moitié remplie).

L'azote bien que situé à droite dans le tableau, a une A.E. < 0

109

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

V.2.d. Electronégativité (χ) d'un élément chimique et énergie de liaison E_{A-B}

Les caractéristiques (**E.I.** et **A.E.**) d'un élément sont rassemblées dans le concept d'**électronégativité**

L'**électronégativité (χ)** traduit la capacité d'un élément à attirer les électrons dans un doublet de liaison, c'est-à-dire sa tendance à attirer vers lui les e⁻ d'un autre atome avec lequel il est engagé dans une liaison chimique

Un élément **attracteur** est dit **électronégatif** et possède un χ **élevé**
Un élément **donneur** est dit **électropositif** et possède un χ **faible**

Sur une **même ligne** : $\chi \uparrow$ lorsque $Z \uparrow$
Sur une **même colonne** : $\chi \downarrow$ lorsque $Z \uparrow$

110

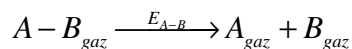
Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

Plusieurs méthodes de détermination des électronégativités des éléments

Echelle de PAULING (la plus utilisée):

→ construite à partir des **énergies de liaison**

Energie de liaison E_{A-B} : l'énergie qu'il faut **fournir** au composé $A-B_{gaz}$ pour casser la liaison et obtenir 2 atomes gazeux séparés : $E_{A-B} > 0$



$$\chi_A - \chi_B = 0,102 \sqrt{E_{D(A-B)} - \sqrt{E_{D(A-A)} \cdot E_{D(B-B)}}}$$

- χ_A et χ_B : électronégativités des atomes A et B (en (eV/at)^{1/2}) avec $\chi_A > \chi_B$
- $E_{D(A-B)}$, $E_{D(A-A)}$, $E_{D(B-B)}$: énergies de dissociation A-B, A-A et B-B en kJ.mol⁻¹

Plus la différence d'électronégativité entre 2 atomes est grande, plus le nuage électronique qui relie les 2 atomes est déformé... plus la liaison est dite **polarisée**

- * Élément le plus électronégatif: le fluor ($\chi_F = 3,98$)
- * $\chi_F = 0$ pour les gaz rares

111

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

V.3. Propriétés chimiques: évolution dans le tableau périodique

Elles sont dues aux électrons de la couche externe
→ **électrons de valence**

114

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

V.3.a. Degré d'oxydation

Cas des éléments les plus à gauche :

Les ions issus des colonnes 1, 2 et 13:

→ présentent des degrés d'oxydation positifs respectivement **+I, +II et +III**
Ils cherchent à prendre la structure du gaz rare qui les précèdent

Exemples:

Colonne 1	Na : $1s^2 2s^2 3s^1 \rightarrow (\text{Ne}) 3s^1$	Na ⁺ : (Ne)
Colonne 2	Mg : $1s^2 2s^2 3s^2 \rightarrow (\text{Ne}) 3s^2$	Mg ²⁺ : (Ne)
Colonne 13	Al : $1s^2 2s^2 3s^2 3p^1 \rightarrow (\text{Ne}) 3s^2 3p^1$	Al ³⁺ : (Ne)

Cas des éléments les plus à droite :

Les ions issus des colonnes 16 et 17 présentent des degrés d'oxydation négatifs, respectivement **-II et -I**

Ils cherchent à prendre la structure du gaz rare qui les suivent

Exemples:

Colonne 16	S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 \rightarrow (\text{Ne}) 3s^2 3p^4$	S ²⁻ : $(\text{Ne}) 3s^2 3p^6 \rightarrow (\text{Ar})$
Colonne 17	Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \rightarrow (\text{Ne}) 3s^2 3p^5$	Cl ⁻ : $(\text{Ne}) 3s^2 3p^6 \rightarrow (\text{Ar})$

115

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

Cas des éléments au centre, autres que les éléments de transition :
Comportement plus varié avec des **degrés d'oxydation variés**

Exemple :

L'azote dans la colonne 15 est au degré d'oxydation :

-III dans NH_3 , 0 dans N_2 , +II dans NO , +IV dans NO_2 , +V dans HNO_3

Cas des éléments de transition :

Ils donnent en général des **ions positifs** avec **divers degrés d'oxydation**

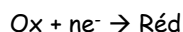
Exemple :

Fe^{2+} : +II et Fe^{3+} : +III

116

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

V.3.b. Caractère oxydo-réducteur



OXYDANT = «gourmand» d'électrons

REDUCTEUR = donneur d'électrons

Sur une même période, le pouvoir oxydant \uparrow qd $Z \uparrow$
Sur une même colonne, le pouvoir oxydant \downarrow qd $Z \uparrow$

(même évolution que l'électronégativité (χ): capacité d'un élément à attirer les électrons dans un doublet de liaison)

117

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

V.3.c. Caractère acido-basique des oxydes

A gauche avec les **métaux très électropositifs**, on obtient des **oxydes basiques**

Exemple : Na_2O est un oxyde fortement ionique et donc très basique car :
 O^{2-} est une base forte : $\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}^-$

A droite avec les **non métaux**, on obtient des **oxydes acides**

Exemple : SO_3 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

Intermédiairement, on obtient des **oxydes amphotères**
(comportement acide ou basique)

Exemple : $\text{Al}(\text{OH})_3$

118

Chap. V : Le tableau périodique - propriétés

V.3.d. Nature des liaisons

Une combinaison stable de plus d'un atome
→ liaisons entre les atomes

Différents types de liaisons en fonction de la différence d'électronégativité
($\Delta\chi = \chi_A - \chi_B$)

Lorsque $\chi_A - \chi_B$ est **grand** ($> 1,7$) - éléments situés aux 2 extrémités du tableau
⇒ liaisons dites **ioniques** (Ex : NaCl , Na_2O , CaO)

Lorsque $\chi_A - \chi_B$ est **faible** ($\leq 1,7$) - éléments proches dans le tableau périodique

- si les éléments sont à droite du tableau, c'est la liaison dite de **covalence**
(ex : H_2 , SO_2)

- si les éléments sont à gauche du tableau c'est la liaison **métallique**
(les e^- sont délocalisés dans l'ensemble du métal)
(Ex: alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition...)

119