

La classification périodique des éléments chimiques

I) La classification périodique

I-①/ Historique

Depuis le début du 19^{ème} siècle, divers scientifiques ont cherché à classer les éléments chimiques dans un tableau.

1^{er} essai : B. de Chamcourtois (1862) a classé les éléments chimiques par masse atomique croissante le long d'une hélice.

2^{ème} essai : 1 an plus tard, Newlands classe les éléments dans un tableau de 7 colonnes et de 7 lignes.

3^{ème} essai : en 1869, Mendeleïev élabore le classement le plus proche du tableau périodique actuel : en plus du classement des éléments chimiques par masse atomique croissante, il met dans les mêmes colonnes les éléments ayant les propriétés physico-chimiques voisines.

Le tableau de Mendeleïev contenait 7 colonnes (également appelées **groupes**) et 12 lignes (appelées **périodes**).

Ce tableau contenait des cases vides car tous les éléments n'avaient pas encore été découverts : on en connaissait une soixantaine à l'époque.

I-②/ La classification périodique actuelle

On connaît actuellement 109 éléments, dont 90 existent dans la nature ; les autres ont été préparés artificiellement par réactions nucléaires.

Le tableau périodique actuel classe les éléments par numéro atomique Z croissant. Il diffère peu de la classification selon l'ordre croissant des masses atomiques, c'est pourquoi on l'appelle parfois tableau de Mendeleïev.

Ce tableau devrait comporter 32 colonnes et 7 lignes, mais pour diminuer l'encombrement du tableau on représente deux séries d'éléments de Z = 58 à 71 et de Z = 90 à 103 en dessous du tableau principal qui comporte 18 colonnes (groupes) et 7 lignes (périodes).

A/ Tableau périodique et configuration électronique

Etant donné que le numéro atomique Z, ou nombre de protons du noyau, est égal au nombre d'électrons pour un atome, le tableau périodique est étroitement lié à la configuration électronique des atomes qui constituent les éléments.

1^{ère} période : 2 éléments

Hydrogène	H	(Z=1)	1s ¹
Hélium	He	(Z=2)	1s ²

2^{ème} période : 8 éléments

Lithium	Li	(Z=3)	1s ² 2s ¹
Béryllium	Be	(Z=4)	1s ² 2s ²
Bore	B	(Z=5)	1s ² 2s ² 2p ¹
Carbone	C	(Z=6)	1s ² 2s ² 2p ²
Azote	N	(Z=7)...	
Etc ...			

La classification périodique des éléments chimiques

En comparant la configuration électronique des éléments à leur position dans le tableau, on constate que l'on peut délimiter, dans le tableau périodique, 4 blocs qui correspondent à la configuration électronique des électrons de plus haute énergie.

The diagram shows the periodic table with four blocks highlighted in grey. The s-block includes groups IA and IIA. The d-block includes groups IIIA to VIIA. The p-block includes groups IIIA to VIIA. The f-block includes groups IIIA to VIIA. The diagram also shows the subshells for each row: 1s, 2s, 3s, 4s, 5s, 6s, 7s, 3d, 4d, 5d, 6d, 4f, 5f, 2p, 3p, 4p, 5p, 6p.

Le nombre de colonnes de chaque bloc correspond au nombre maximum d'électrons que l'on peut mettre dans chaque sous couche : 2 / 6 / 10 / 14, pour les sous niveaux s / p / d / f

B/ Les groupes et les grandes familles

Les propriétés chimiques étant essentiellement régies par les électrons extérieurs, les éléments qui ont même nombre d'électrons sur la couche externe auront des propriétés chimiques voisines.

Ils sont regroupés en colonnes, ou groupes.

Il est donc intéressant d'étudier les **familles chimiques**

L'élément H est exclu de cette étude.

Les colonnes peuvent être désignées soit par un nombre de 1 à 18, soit par des symboles IA, IIA, ... avec interversion des lettres A et B suivant les pays. (Voir tableau)

Colonne	1	2	3 à 11	16	17	18
NOM	Métaux alcalins	Métaux alcalino-terreux	Métaux de transition	Chalcogènes	Halogènes	Gaz nobles

La classification périodique des éléments chimiques

The diagram shows a periodic table with the following group labels: IA, IIA, B, III, IV, V, VI, VII, VIII, I, II, and VIII. A bracket labeled 'A' spans groups III through VIII. A legend below the table defines four categories with corresponding patterns:

- Métaux: represented by a white square.
- Semi-métaux ou métalloïdes: represented by a square with a cross-hatch pattern.
- non-métaux: represented by a square with horizontal lines.
- gaz nobles: represented by a square with diagonal lines.

C/ Les grandes familles et leurs propriétés

Les **métaux** sont tous solides à température ordinaire (sauf le mercure) et présentent des caractères physiques et chimiques communs : ils conduisent le courant et donnent des ions positifs.

Les **non-métaux** présentent les propriétés opposées aux métaux : ils sont isolants et donnent des ions négatifs.

On visualise la séparation entre métaux et non-métaux par une ligne en escalier, et on appelle parfois « **semi-métaux** » ou « **métalloïdes** » les éléments collés à cette frontière. Ils ont des propriétés intermédiaires entre les métaux conducteurs et les non-métaux isolants : ce sont des semi-conducteurs.

Les **gaz nobles** existent sous la forme atomique (non associés en molécules) et sont chimiquement très stables.

Numéro de période : nombre quantique principal n de la couche externe.

Numéro de groupe :

➤ **Nombre d'électrons de la couche externe (ns, np) pour les groupes A**

➤ **Nombre d'électrons de la couche externe ns + nombre d'électrons de la sous-couche $(n - 1)d$ pour les groupes B, sauf si le total est de 9 ou 10 (alors gr VIII B) ou si le total est de 11 ou 12 (alors gr IB ou IIB)**

La classification périodique des éléments chimiques

Groupe IA : les alcalins

ns^1 , ils sont très électropositifs et très réducteurs, l'énergie de première ionisation ($E_{1^{ère} \text{ ionisation}}$) est très faible, ils sont solides sauf le francium (Fr) qui est liquide. Ils donnent préférentiellement des cations monovalents.

Groupe IIA : les alcalino-terreux

ns^2 , ils possèdent les mêmes caractéristiques que les alcalins mais de façon un peu moins marquée. Ils sont solides et donnent préférentiellement des cations divalents.

Groupe IIIA

ns^2np^1 , leurs propriétés sont encore proches des alcalins (IA) et des alcalino-terreux (IIA) mais encore un peu moins marquées : ils sont réducteurs et électropositifs (sauf Bore B dont e.n. = 2). Ils sont métalliques sauf bore (B) et aluminium (Al) qui sont semi-métaux. Ils sont solides sauf le Gallium (Ga), qui est liquide.

Groupes IVA à VIIA

Ils sont en position « symétrique » par rapport aux groupes IA et IIA, leurs propriétés seront « opposées » à celles de ces groupes et d'autant plus marquées que l'on se déplacera sur la droite du tableau périodique.

Il s'agit d'un mélange de métaux, semi-métaux et non-métaux.

Remarque : le caractère métallique ou non-métallique n'est pas propre à l'élément mais au corps pur correspondant, trouvé dans la nature.

La **règle de Sanderson** permet d'identifier un métal : **exception faite pour le germanium (Ge), le nombre d'électrons de la couche externe d'un métal est inférieur ou égal à son numéro de période.**

Les corps purs non-métalliques sont solides ou gazeux (sauf Br_2 et I_2 liquides). Ils sont moins dilatables que les métaux et souvent mauvais conducteurs de l'électricité, car leurs électrons ne se déplacent pas librement dans leur réseau cristallin. Leur conductivité électrique est une fonction croissante de la température.

Groupe IVA :

np^2np^2 , il marque le début du caractère non-métallique avec C, ses éléments sont solides. Il y a inversion du caractère électropositif-électronégatif caractéristique des non-métaux. Germanium (Ge) et Silicium (Si) ont une conductivité électrique importante (semi-conducteurs).

Groupe VA :

ns^2np^3 , ce sont des métaux, semi-métaux et non métaux, ils ont un caractère électronégatif moyen et sont solides sauf l'azote (N) qui est gazeux.

Groupe VIA : les chalcogènes

ns^2np^4 , ils sont non-métaux ou semi-métaux, et sont électronégatifs. L'énergie de première ionisation est élevée. Ce sont des oxydants qui donnent facilement des anions divalents stables. Ils sont solides à part l'oxygène qui est gazeux.

La classification périodique des éléments chimiques

Groupe VIIA : les halogènes

ns^2np^5 , ce sont des non-métaux parmi lesquels un semi-métal : l'astate (At). Ils sont très électronégatifs et très oxydants. Ils donnent facilement des anions monovalents stables. L'énergie de première ionisation est très élevée. Ils sont aussi bien solides (Iode et Astate), liquides (Brome) que gazeux (Fluor et Chlore).

Groupe VIIIA : gaz nobles (inertes, rares)

ns^2np^6 , sauf He : $1s^2$, ils sont particulièrement stables et possèdent une affinité chimique dans des conditions exceptionnelles.

Groupe IB à VIIB ou éléments d

$(n-1)d^x ns^{1 \text{ ou } 2}$ avec $x = 1$ à 10. Éléments de transition de 1^{ère} catégorie, caractérisés par le remplissage du sous niveau $(n-1)d$. Suivant les auteurs, les groupes IB et IIB sont ou ne sont pas inclus dans cette famille.

Couche externe avec 1 ou 2 électrons, donc propriétés chimiques voisines.

Energie des sous niveaux ns ou $(n-1)d$ proches, d'où l'existence de cations de différents degrés d'oxydation. Ce caractère est intéressant pour la chimie des complexes formés avec des espèces riches en électrons accessibles.

Faible rayon atomique, ce qui leur confère un caractère cassant et dur ainsi que des températures de changement d'état élevées.

Ils sont dilatables et conducteurs de la chaleur et de l'électricité (la conductivité électrique des corps purs simples est inversement proportionnelle à la température). Ils sont électropositifs, réducteurs et solides en dehors du mercure (Hg) qui est liquide.

Éléments f

$(n-2)f^x (n-1)d^{0 \text{ ou } 1} ns^2$ avec $x = 1$ à 14. Éléments de transition de 2^{ème} catégorie, caractérisés par le remplissage du sous niveau $(n-2)f$.

Même type de propriétés que les éléments d mais avec des rayons atomiques plus grands.

D/ Les anomalies

Dans le tableau périodique il existe quelques « anomalies » de remplissage, assurant un niveau de stabilité supérieure pour les éléments concernés.

Les éléments $Z = 29, 47$ et 79 devraient être en $ns^2(n-1)d^9$. Ils sont en réalité en $ns^1(n-1)d^{10}$.

Les éléments $Z = 24$ et 42 devraient être en $ns^2(n-1)d^4$. Ils sont en réalité $ns^1(n-1)d^5$.

Les éléments La ($Z = 57$) et Ac ($Z = 89$) devraient être en $ns^2(n-1)d^0(n-2)f^1$. Ils sont en réalité $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^0$. Ils sont donc casés avec les éléments d.

Les éléments de $Z = 58$ et 90 sont en $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^1$ et sont les premiers éléments f des lanthanides et actinides.

Il existe d'autres « anomalies » dans les éléments d et f (voir le tableau périodique).

La classification périodique des éléments chimiques

On utilise le tableau de Klechkovsky pour écrire la configuration électronique, jusqu'à $5p^3$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$; c'est un réducteur moyen, moyennement électropositif, métal (règle de Sanderson) et solide.

Scandium Sc : $Z = 21$ / 4^{ème} période / groupe IIIB

4^{ème} période \Rightarrow n maximum = 4

Groupe IIIB \Rightarrow couche externe en $ns^2(n-1)d^1$ (1^{ère} colonne des éléments du bloc d)

On utilise le tableau de Klechkovsky pour écrire la configuration électronique, jusqu'à $(4-1)d^1$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$; c'est un réducteur, électropositif, métal de transition de 1^{ère} catégorie, solide, conducteur de l'électricité et de la chaleur. De faible rayon atomique dont le caractère cassant et dur ainsi que les températures de changements d'état sont élevées. Il est dilatable.

L'intérêt principal du tableau périodique est de donner le nombre d'électrons de valence, c'est-à-dire le nombre d'électrons externes (ceux dont le nombre quantique principal n est le plus grand). Les électrons de valence ne sont que des électrons s ou des électrons s et p. Ils permettent de prévoir certaines propriétés chimiques.

Exemple : Pour l'antimoine, les électrons de valence sont les électrons en $5s^2 5p^3$, au nombre de 5.

Beaucoup de propriétés des atomes sont en relation avec leur position dans le tableau périodique. Des exemples sont donnés dans le chapitre suivant.

III Evolution des propriétés dans le tableau périodique

Les propriétés étudiées dans ce chapitre sont le rayon atomique, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique, l'électronégativité et le pouvoir oxydant. Ces propriétés dépendent de la configuration électronique et de la charge positive du noyau perçue par les électrons.

II-①/ L'approximation hydrogénoïde

Bohr a postulé, dans le cas de l'hydrogène ou d'un ion hydrogénoïde, que l'énergie de l'unique électron sur une orbite de rang n était $E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} eV$

Le problème mathématique est beaucoup plus complexe dans le cas d'un atome ou d'un ion à plusieurs électrons ; on traite alors le problème par approximations.

Une de ces approximations est « l'approximation hydrogénoïde ». Elle consiste à suivre le mouvement d'un électron indépendamment des autres : cet électron e_i est considéré comme soumis au champ électrique attractif du noyau d'une part et au champ électrique répulsif moyen créé par le nuage électronique des autres électrons e_j qui font « écran » entre lui et le noyau d'autre part.

La charge effectivement ressentie par cet e_i^- est donc inférieure à la charge $+Ze$ du noyau. Elle est notée Z^* ou Z_{EFF} , est appelée charge nucléaire effective ou apparente et est égale à $(Z - \sigma)$ où σ est la « constante d'écran ».

La classification périodique des éléments chimiques

L'expression de l'énergie d'un e_i^- , d'un atome ou d'un ion quelconque sur une orbite de rang n devient $E_n = -13,6 \frac{(Z-\sigma)^2}{n'^2} = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n'^2} \text{ eV}$ avec $n' = 1 / 2 / 3 / 3,8 / 4 / 4,2$ si $n = 1 / 2 / 3 / 4 / 5 / 6$, en raison de l'enchevêtrement des niveaux électroniques.

Si Z^* de chaque type d'électron d'un atome ou d'un ion est connu, on peut calculer l'énergie globale de cet atome ou de cet ion en faisant la somme des énergies de chaque électron.

Cette méthode permet, entre autres choses :

- De trancher entre deux formules électroniques possibles, celle correspondant au minimum d'énergie étant la plus probable.
- De calculer les différentes énergies d'ionisation d'un atome par différence entre l'énergie électronique totale d'un atome et celle de ses ions.

II-②/ Rayon atomique et rayon ionique

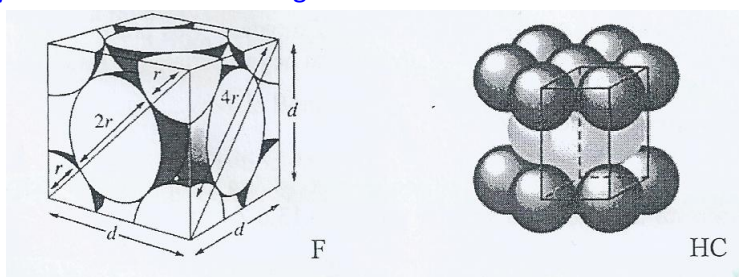
A/ Définition du rayon atomique

Compte tenu des conséquences de la théorie moderne de l'atome selon Schrödinger (théorie ondulatoire), il est impossible à priori de déterminer avec exactitude, les dimensions d'un atome.

Cependant, à partir du modèle ondulatoire, on peut définir le rayon atomique comme étant la distance pour laquelle la probabilité de présence radiale associée aux électrons externes est maximale.

On peut prendre comme valeur simplifiée de son expression : $r = \frac{n'^2}{Z^*} a_0$ où a_0 , rayon de l'atome d'hydrogène, vaut $0,53 \text{ \AA}$

Mais le rayon atomique d'un métal solide possédant une structure compacte (cubique faces centrées F ou hexagonale compacte HC) est défini sans ambiguïté : c'est la moitié de la distance séparant les noyaux de deux atomes tangents entre eux.



Les rayons atomiques varient de $1,1$ à $1,8 \text{ \AA}$. Il ne faut pas confondre ce rayon avec le rayon covalent qui vaut la moitié de la distance entre deux noyaux – distance internucléaire – des atomes d'une molécule diatomique A_2 , (H-H, Cl-Cl, O=O...), dans laquelle les orbitales atomiques des deux atomes sont susceptibles de s'interpénétrer.

B/ Evolution du rayon atomique dans le tableau périodique

Dans un groupe, si Z augmente, $(Z - \sigma)$ augmente mais très peu et moins vite que n . Donc dans un groupe, si Z augmente, n augmente.

Or le volume des atomes, donc le rayon atomique, est fixé par les orbitales atomiques des couches externes. Donc, quand on passe à une couche supérieure, le volume augmente. Dans un groupe, si Z augmente, n_{\max} augmente et r_{ato} augmente.

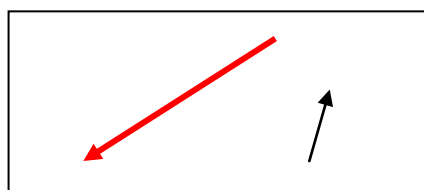
La classification périodique des éléments chimiques

Dans une période, si Z augmente d'une unité, σ augmente aussi mais de moins d'une unité, $(Z - \sigma)$ augmente donc.

Or dans une période, n ne varie pas. Donc l'attraction noyau/électron augmente et il y a contraction des orbitales atomiques, c'est-à-dire une diminution du volume.

Dans une période si Z augmente, V diminue et r_{ato} diminue.

N.B. : pour les métaux de transition, dans une période, si Z augmente, on ajoute des électrons dans les sous niveaux $(n-1)d$ ou $(n-2)f$. Donc il n'y a pas de variation sensible du rayon atomique dans une même période puisque l'on ne touche pas, en principe, à la couche externe.



r_{ato} augmente dans le sens de la flèche rouge

C/ Evolution du rayon ionique

Rayon ionique d'un cation (+) < rayon atomique de l'atome.

Le nombre d'électrons augmente sur la couche externe, mais pas le nombre de protons ; σ diminue et Z est constant $\Rightarrow (Z - \sigma)$ augmente et l'attraction du noyau sur un e^- externe augmente.

Rayon ionique d'un anion (-) > rayon atomique de l'atome

Le nombre d'électrons augmente sur la couche externe, mais pas le nombre de protons ; σ augmente et Z est constant $\Rightarrow (Z - \sigma)$ diminue et l'attraction du noyau sur un e^- externe diminue.

N.B. : cas de cations, ou anions, de même configuration électronique : K^+ et Ca^{2+}

$Z_K = 19$ et $Z_{Ca} = 20$

K^+ et Ca^{2+} ont un nombre de protons différent mais même nombre d'électrons.

Ils ont la même configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Les électrons externes (3s, 3p) imposent le rayon ionique et la constante d'écran σ est la même pour K^+ et Ca^{2+}

Z^* d'un e^- (3s, 3p) de $K^+ = (Z_K - \sigma n) < Z^*$ d'un e^- (3s, 3p) de $Ca^{2+} = (Z_{Ca} - \sigma)$

Le rayon ionique le plus petit correspondra à l'élément dont le noyau attire plus les e^- , donc Z^* est le plus grand. L'ion le plus petit est donc le Ca^{2+} .

Valeurs des rayons ioniques : $r_{K^+} = 1,33 \text{ \AA}$ et $r_{Ca^{2+}} = 0,90 \text{ \AA}$

II-③/ Energie d'ionisation, E_i

A/ Définition

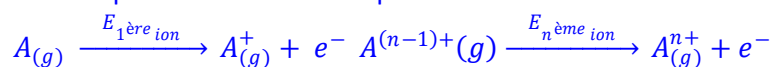
L'énergie de première ionisation, $E_{1^{\text{ère}} \text{ ion}}$, est la quantité d'énergie qu'il faut fournir à un atome isolé gazeux pour lui enlever un 1^{er} électron situé sur la couche externe.



La classification périodique des éléments chimiques

Ce terme ne concerne que la formation de cations. On l'appelle souvent plus simplement énergie d'ionisation.

$E_{2^{\text{ème}} \text{ ion}}$, $E_{3^{\text{ème}} \text{ ion}}$: énergie de deuxième et troisième ionisation : énergie à fournir successivement pour arracher un 2^{ème} puis un 3^{ème} électron.



B/ Evolution de l'énergie de 1^{ère} ionisation dans le tableau périodique

L' $E_{1^{\text{ère}} \text{ ion}}$ varie comme $13,6 \frac{Z^{*2}}{n^2}$

En général, l' $E_{1^{\text{ère}} \text{ ion}}$ augmente dans une période si Z augmente.

En effet, les électrons ajoutés sur une même couche n'exercent aucun effet d'écran appréciable qui s'oppose à l'attraction croissante du noyau due à l'augmentation du nombre de protons.

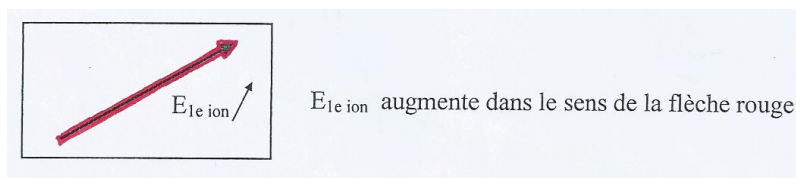
$Z^* = Z - \sigma$ augmente plus vite que σ : l'ajout d'un proton au noyau augmente Z d'une unité alors que l'ajout d'un électron externe n'augmente que faiblement σ (de 0,35 à 0,85 unité), n étant constant, le terme $\frac{(Z^*)^2}{n^2}$ augmente.

Par conséquent, les électrons d'un même niveau n sont en général plus fortement liés au noyau lorsque l'on se déplace vers la droite dans une période (si Z augmente).

En général, l' $E_{1^{\text{ère}} \text{ ion}}$ diminue dans un groupe si Z augmente.

L'électron de valence est en moyenne, situé de plus en plus loin du noyau. Dans un groupe, quand n augmente, la taille de l'orbitale augmente, donc l'électron externe est moins attiré par le noyau et est plus facile à arracher.

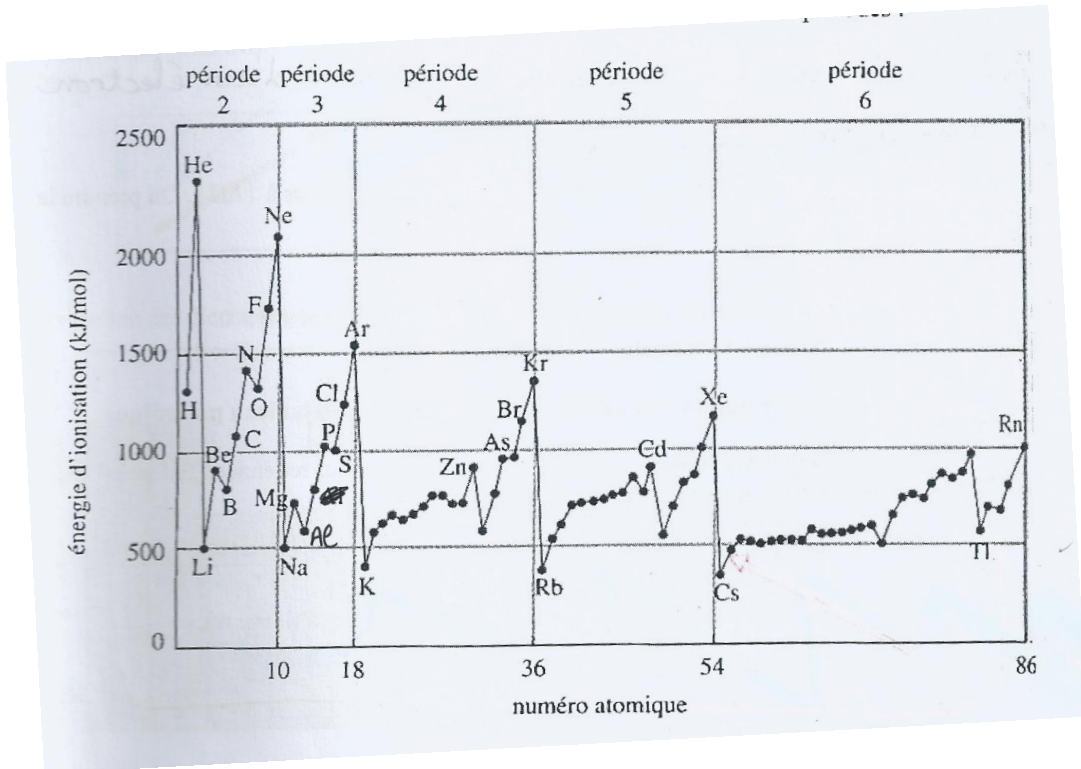
En effet, dans un groupe, si n augmente, Z augmente mais σ augmente plus rapidement, donc Z^* varie peu et moins vite que n. l'attraction noyau/électron diminue (les électrons de valence sont de plus en plus éloignés du noyau) : l'électron externe à expulser est plus facilement arraché.



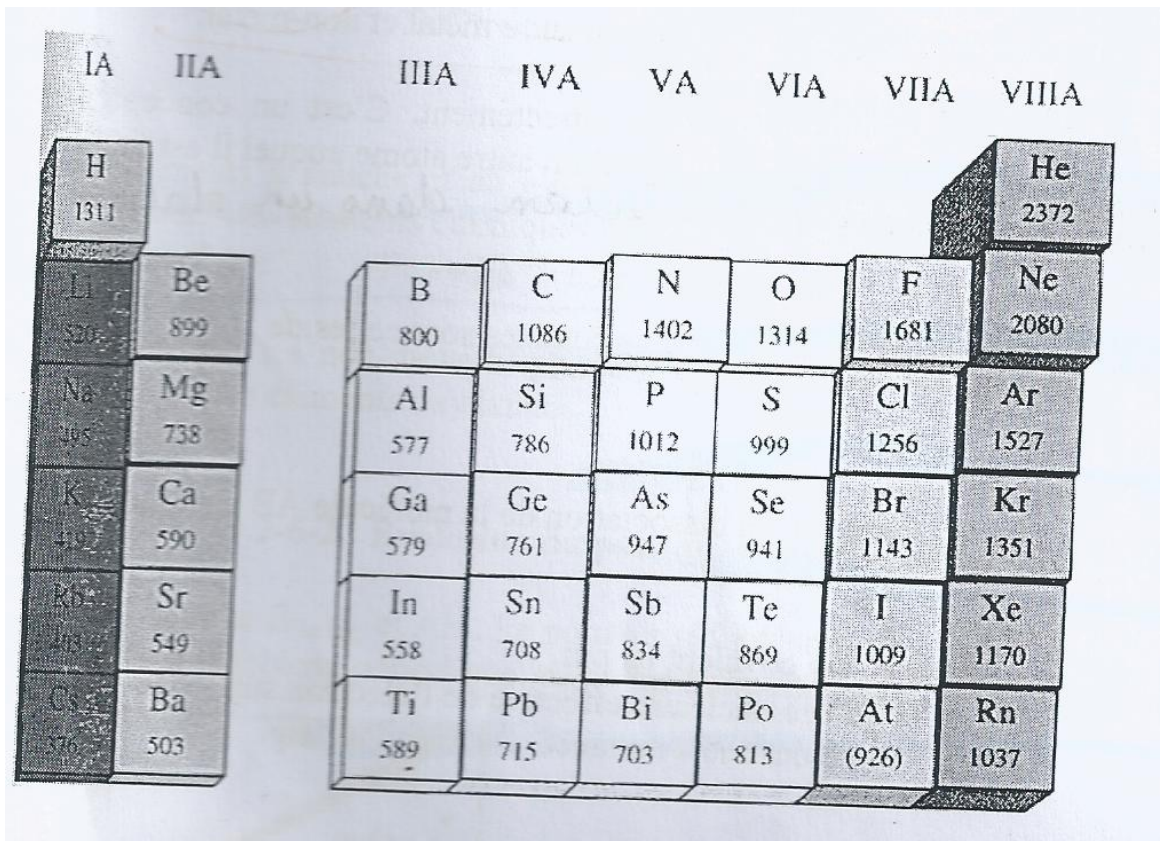
N.B. : Quand la charge positive augmente, il devient de plus en plus difficile d'arracher un électron (σ diminue, donc Z^* augmente). Donc $E_{1^{\text{ère}} \text{ ion}} < E_{2^{\text{ème}} \text{ ion}} < E_{3^{\text{ème}} \text{ ion}}$

Variation de l'énergie de 1^{ère} ionisation pour les éléments des 5 premières périodes.

La classification périodique des éléments chimiques



N.B. : l'énergie de première ionisation est à peu près constante pour les éléments de transition, car ils ne possèdent que 1 ou 2 électrons sur leur couche externe. D'où la représentation ci-dessous de l'évolution des énergies de première ionisation des éléments non transitionnels uniquement.



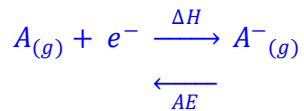
La classification périodique des éléments chimiques

II-④/ L'affinité électronique, AE

A/ Définition

C'est l'énergie mise en jeu lors de la fixation d'un électron sur un atome isolé gazeux.

Cette notion est encore mal définie et correspond pour certains auteurs à $|\Delta H|$. On prendra la définition selon laquelle $AE = -\Delta H$.

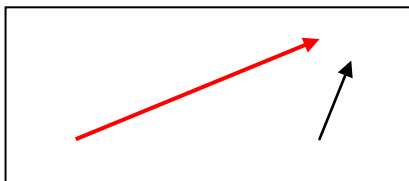


Pour les halogènes, $A^{-}_{(g)}$ est plus stable que $A_{(g)}$. ΔH est donc inférieur à 0 et AE est supérieur à 0.

Les alcalins ne tendent pas à capter des électrons, en principe ΔH est supérieur à 0 et AE est inférieur à 0.

B/ Evolution de l'affinité électronique dans le tableau périodique

Selon notre définition, l'AE évolue comme $E_{1^{\text{ère}} \text{ ion}}$: les atomes qui retiennent fortement leurs électrons sont aussi ceux qui en captent facilement.



AE augmente dans le sens de la flèche rouge

II-⑤/ L'électronégativité

A/ Définition

La transformation des atomes en ions, la formation des différents types de liaison, le mode de rupture des liaisons dans les molécules sont liés à la notion d'électronégativité.

L'électronégativité est également à la base de la distinction entre métal et non-métal.

L'électronégativité n'est pas une grandeur mesurable directement. C'est un concept qui permet de prévoir le comportement d'un atome vis-à-vis d'un autre atome auquel il est lié.

C'est la capacité à attirer un électron dans un doublet de liaison.

Il existe treize échelles d'électronégativité, dont les plus connues sont celles de :

➤ Pauling : $\chi_A - \chi_B = 0,1\sqrt{\Delta}$

Où $\left\{ \begin{array}{l} \Delta = D_{AB} - \frac{(D_{AA} + D_{BB})}{2} \\ D_{AB} \text{ est l'énergie de dissociation de la molécule } AB \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array} \right.$

➤ Allred et Rochow : $\chi = 3590 \frac{Z^*}{r_C} + 0,744$

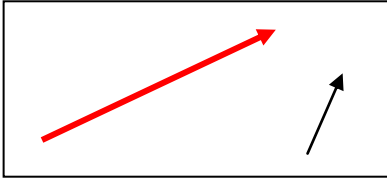
Où $\left\{ \begin{array}{l} r_C \text{ est le rayon covalent en pm} \\ Z^* \text{ est la charge nucléaire effective de l'électron sup} \rightarrow A^{-} \\ 0,744: \text{ terme destiné au raccord avec Pauling} \end{array} \right.$

La classification périodique des éléments chimiques

➤ Mulliken : $\chi = \frac{(E_{1^{\text{ère}} \text{ ion}} + AE)}{516} + 0,17$ avec $E_{1^{\text{ère}} \text{ ion}}$ et AE en kJ.mol^{-1}

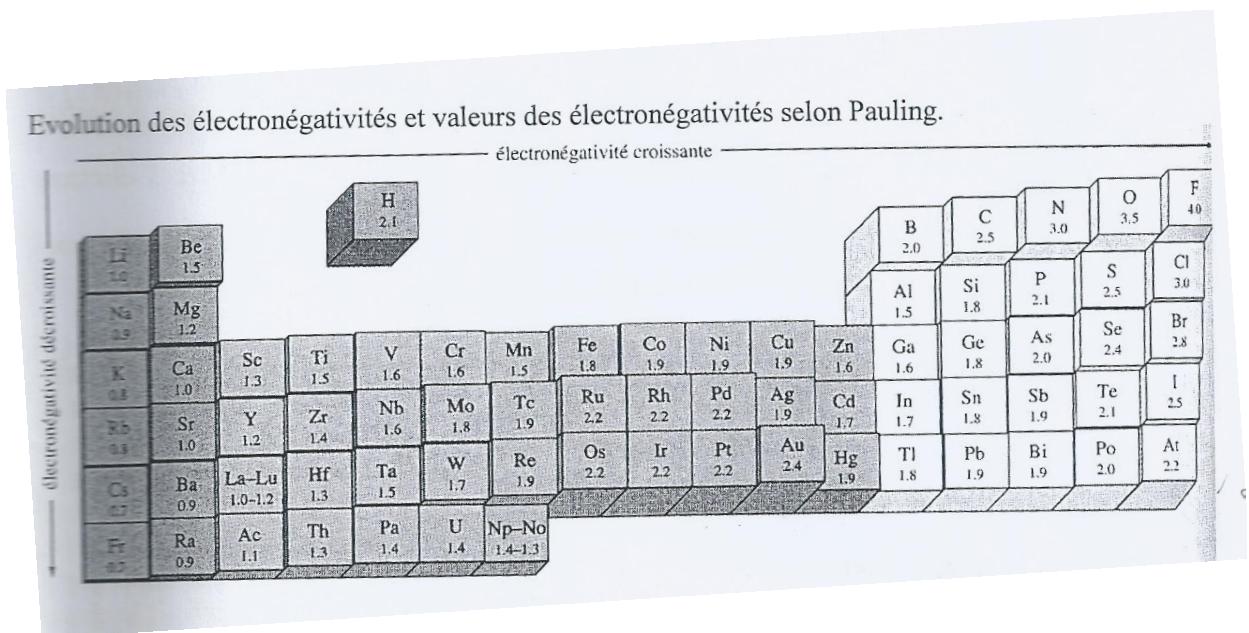
B/ Evolution de l'électronégativité dans le tableau périodique

L'e.n. est liée aux deux notions précédentes : l'énergie de première ionisation et l'affinité électronique. Elle évolue comme ces grandeurs : elle augmente de gauche à droite et de bas en haut.



e.n. augmente dans le sens de la flèche rouge

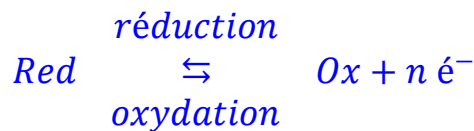
Evolution des électronégativité selon Pauling



II-⑥/ Pouvoir oxydant

A/ Définition

Il est lié à la faculté de capter des électrons



Les éléments à gauche et au milieu du tableau périodique sont électropositifs, ce sont par conséquent des éléments chimiques préférentiellement réducteurs (métaux).



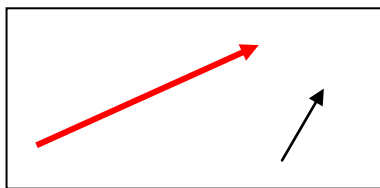
Au contraire, les non-métaux, placés à droite du tableau périodique sont électronégatifs et constituent les éléments oxydants.

B/ Evolution du pouvoir oxydant dans le tableau périodique

Il varie comme $E_{1^{\text{ère}} \text{ ion}}$ et AE. Le pouvoir réducteur varie en sens inverse.

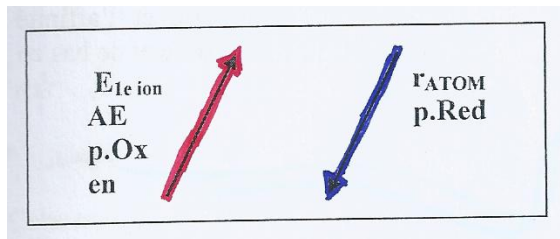
La classification périodique des éléments chimiques

Donc dans le tableau périodique, p.Ox varie comme $E_{1^{\text{ère}} \text{ ion}}$.



p.Ox augmente dans le sens de la flèche rouge

II-⑦/ En résumé



Les flèches indiquent le sens d'augmentation des différentes propriétés.

II-⑧/ Propriétés magnétiques

Éléments **diamagnétiques** : éléments repoussés par un champ magnétique ; pas d'électron célibataire.

Éléments **paramagnétiques** : éléments attirés par un champ magnétique ; 1 à 3 électrons célibataires.

Éléments **ferromagnétiques** : éléments attirés par un champ magnétique ; 4 électrons célibataires ou plus.

La mesure du moment magnétique μ donne des informations sur la structure électronique (cf cours années supérieures sur la chimie des complexes).

$$\mu = [x(x + 2)]^{1/2} \times M_B \text{ où } x = \text{nombre d'électrons célibataires et } M_B = \text{magnéton de Bohr.}$$

II-⑨/ Pouvoir polarisant

Il est lié au champ électrique créé par l'ion, à sa périphérie. Il est d'autant plus élevé que le rayon du cation est faible et que le cation est fortement chargé. Il est proportionnel à la charge du cation et inversement proportionnel au carré du rayon du cation.

Pour les cations à configuration électronique de gaz rares, il augmente si la charge de l'ion augmente ou si le rayon ionique diminue.

En conséquence, les cations très chargés et à structure de gaz rare (petit rayon ionique) sont très polarisants, de même que les ions de type $ns^2np^6nd^{10}$ (18 électrons externes).

II-⑩/ Polarisabilité

C'est l'aptitude à subir une déformation sous l'effet d'un champ électrique externe. Elle augmente si le rayon ionique augmente.

En conséquence, les anions, en général plus gros que les cations, sont plus polarisables : leurs orbitales externes sont déformées sous l'action des cations.

La classification périodique des éléments chimiques

La polarisabilité du nuage électronique est d'autant plus élevée que l'anion est chargé.