

## 1C20: Classification périodique

### Pré requis

- Chimie Générale
- Chimie Inorganique
- Chimie Organique
- Chimie Analytique
- Chimie Physique

### Plan

#### Intro

#### I. Rappel d'Histoire

- 1) Histoire
- 2) Rappel d'atomistique

#### II. Constitution moderne de la classification

- 1) Notion d'électron de valence
- 2) Structure en bloc
- 3) Exceptions : le fer et le chrome

#### III. Propriétés des propriétés

- 1) rayon atomique
- 2) Energie d'ionisation
- 3) de premier attachement

#### IV. Électronégativité

- 1) Echelle de Mulliken
- 2) Echelle de Pauling
- 3) Évolution de l'électronégativité
- 4) Utilisation de l'électronégativité

#### Conclusion:

## Introduction:

- La classification périodique est l'outil universel de la chimie, depuis deux siècles elle n'a jamais été contredite, toujours complète
- C'est le tableau des ressemblances chimiques entre les éléments, par période de numéro atomique.

- En classe de seconde et de terminal, la structure de l'atome et les nombres quantiques électroniques ainsi que les premières notions d'électronégativité ont été introduites.

J'ai, le but sera d'approfondir et de mettre en évidence les différentes propriétés chimiques en fonction de leur position dans la classification périodique.

## J: Historique et rappels d'atomistique

### 1) Historique:

- Selon la légende, le 17 février 1869, Dmitri Mendeleïev a créé la première classification des 63 éléments chimiques alors connus en une nuit.
- En réalité c'est un travail de près d'un siècle et auquel un très grand nombre de chimistes ont participé.

Dès 1787, Lavoisier, Laplace, Berthollet ont travaillé sur la classification des 33 éléments de l'époque.

En 1817. D'ailleurs (John) remarque la puissance et constitue des éléments de trois éléments semblables: l'échelle des petites familles.

Plus tard Peter Klemm propose la structure en ligne et en colonne.

John Newlands constate la puissance du nombre 8, il parle alors d'octaves: les petites familles.

En 1869 Julius Lothar Meyer observe la même relation périodique mais ne la publie qu'en 1870. Comme quoi les idées se ne suffisent pas pour être célèbres encore faut-il les publier.

Chaque table le mérite de Mendeleïev reste grand - en effet il a pu prédire a posteriori l'existence de la classification de l'époque pour masses atomiques croissantes) en inscrivant la Tellure ( $M_r = 127,6 \text{ g mol}^{-1}$ ) et l'Iode ( $M_r = 126,9 \text{ g mol}^{-1}$ ) pour celle à la classification en colonne.

De plus il a laissé des trous dans la classification - ceux-ci lui confèrent un caractère prédictif. Confirmé par la découverte du Gallium en 1875 et du Germanium en 1886.

La découverte par Rayleigh et Ramsay des gaz nobles a fait que naissent une colonne.

Anton Van der Waals a apporté sa contribution, au tableau en reliant la masse par la masse atomique justifiant de ce fait l'inversion Te < I.

Aujourd'hui, le tableau comporte 6 principes colonnes et 32 éléments.

2) Modèle Quantique de l'atome.

$E \cdot \psi = \hat{H} \cdot \psi$  Équation de Schrödinger  
Énergie Mécanisme fonction d'onde orbitale.

On résout dans la zone des électrons en objet atomique et on trouve l'équation de Schrödinger.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_{nl} \cdot Y_{lm}(r, \theta, \varphi)$$

Où  $n, l, m$  sont les nombre quantiques.

\*  $n \in \mathbb{N}^*$  nombre quantique principal  
→ couche électronique

\*  $l \in \mathbb{N}, n-1$  nombre quantique angulaire

$l=0 \rightarrow s$   $l=1 \rightarrow p$   $l=2 \rightarrow d$   $l=3 \rightarrow f$   
 $l \geq 4$  orbitales à partir de  $f$ .

→ sous-couche électronique.

en nombre quantique magnétique: → position du moment cinétique orbitale dans un  $q_z$ .

On introduit le nombre quantique magnétique de spin  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Principe d'exclusion de Pauli: Deux électrons identiques ne peuvent pas être dans le même état quantique au même lieu.

→ La dernière des quatre nombre quantiques déterminent complètement sans ambiguïté l'état d'un atome.

On remplir les orbitales atomiques de l'état fondamental en minimisant les énergies des électrons de l'atome. Pour cela on dispose de deux règles:

### Règle de Aufbau

$E_{n,l}$  est une fonction croissante de  $n+l$  et si  $n+l$  constant  $E_{n,l}$  est une fonction croissante de  $n$ .

On remplit donc les orbitales

1s, puis 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s...

Application: détermination de la configuration électronique du fer ( $Z_{Fe} = 26$ )

Dans la sous-couche d,  $l=0 \rightarrow m=0$ , donc une orbitale  $\rightarrow 2$  électrons.

Dans la sous-couche p:  $l=1 \rightarrow m=0, 1, -1$   
 $\rightarrow 6$  électrons  
 d:  $l=2 \rightarrow m=-2, -1, 0, 1, 2$   
 $\rightarrow 10$  électrons.

et f  $\rightarrow 14$  électrons.

Donc Fe:

$1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^6 \cdot 3s^2 \cdot 3p^4 \cdot 4s^2 \cdot 3d^6$

La sous-couche 3d n'étant pas totalement remplie on utilise la règle de Hund pour déterminer la configuration électronique.

Règle de Hund: Quand un niveau d'énergie est dégénéré, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant un maximum d'orbitales. Les électrons non appariés étant de spin identique.

Retour sur la configuration du fer

$1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^6 \cdot 3s^2 \cdot 3p^4 \cdot 4s^2 \cdot 3d^6$

11111111

## II: Construction moderne de la classification.

On classe les atomes par numéro atomique ( $Z$ ) croissant.

Lorsque deux sont état fondamental l'atome voit un de ses électrons occuper une nouvelle couche on change de période.

En conséquence: Les périodes commencent par le remplissage de s et terminent par le remplissage de p (mise à part la première période)

On appelle: alcalins les éléments de la première colonne  
 alcalino-terreux, les éléments de la deuxième colonne

Chalcogènes, les éléments de la sixième colonne

Halogènes, les éléments de la septième colonne

Gaz nobles, les éléments de la dernière colonne

Remarque: L'hydrogène n'est pas un alcalin

L'hélium est un gaz rare même si sa couche remplie est s et non p, en raison de ses propriétés semblables.

1) électron et électrons de valence

On appelle électrons de valence les électrons de la dernière couche et des sous-couches non totalement remplies.

# Exemple:

$\text{Li: } Z=3$   
 $1s^2 2s^1$   
 $\text{K: } Z=19$   
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$   
 $\text{F: } (Z=9)$   
 $1s^2 2s^2 2p^5$   
 $\text{Cl: } Z=17$   
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

On constate que les électrons de valence des éléments d'une même colonne sont identiques à la seconde près.

En nomme famille les éléments ayant les mêmes électrons de valence.

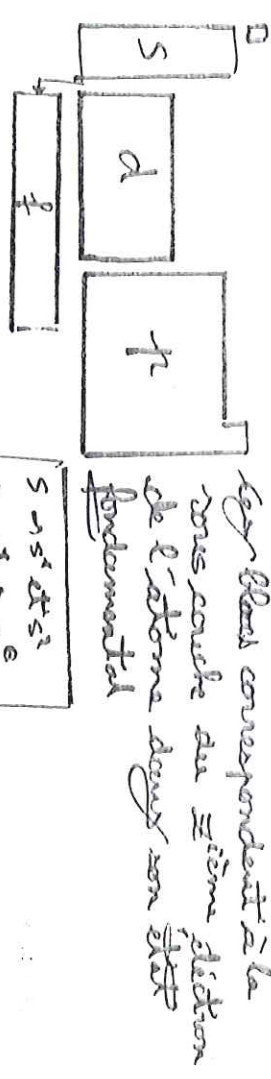
Rem: Ces familles se voient après les mêmes exceptions - concernant l'hydrogène et l'hélium.

On nomme éléments de transition les éléments restant, des électrons de valence d et f.

J'ai oublié de vous parler des exceptions, il y en a 2: les 4d et 5d qui sont plus proches de la transition.

2) Structure par couche

On divise pour des raisons pratiques la classification périodique en quatre blocs s, p, d, f. plus l'hydrogène.



|    |    |    |     |     |     |
|----|----|----|-----|-----|-----|
| s  | s' | d  | d'  | f   | f'  |
| 1s | 2s | 3d | 4d  | 5f  | 6f  |
| 2s | 3s | 4d | 5d  | 6f  | 7f  |
| 3s | 4s | 5d | 6d  | 7f  | 8f  |
| 4s | 5s | 6d | 7d  | 8f  | 9f  |
| 5s | 6s | 7d | 8d  | 9f  | 10f |
| 6s | 7s | 8d | 9d  | 10f | 11f |
| 7s | 8s | 9d | 10d | 11f | 12f |

## 3) Exceptions: le cuivre et le chrome

Le cuivre et le chrome n'ont pas des configurations électroniques fondamentales une configuration électronique réelle faisant de la règle de Madelung.

Cela est dû à une affaiblissement de la couche si elle est remplie et totalement remplie.

III Evolution des propriétés

La classification atomique est une mine d'informations et on trouve certaines informations utiles sur la majorité des tableaux.

### 1) Rayon atomique

Sur ce tableau des tendances peuvent être vues à l'oeil.

|         |         |         |        |        |        |        |
|---------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|
| H 0,35  | Li 0,65 | B 0,35  | C 0,35 | N 0,35 | O 0,35 | F 0,35 |
| Na 1,95 | Mg 1,5  | Al 1,15 | Si 1,1 | P 1,1  | S 1,1  | Cl 1,1 |

Le tableau est dû à la TC. Grâce à ce tableau les distances interatomiques sont données dans les notes des pages précédentes cristallines.

On constate que:

- Sur une période: plus Z augmente plus le rayon atomique diminue - attraction coulombienne
- Sur une colonne: plus la période augmente plus le rayon atomique augmente -> nouvelle couche.

## 2) Energies

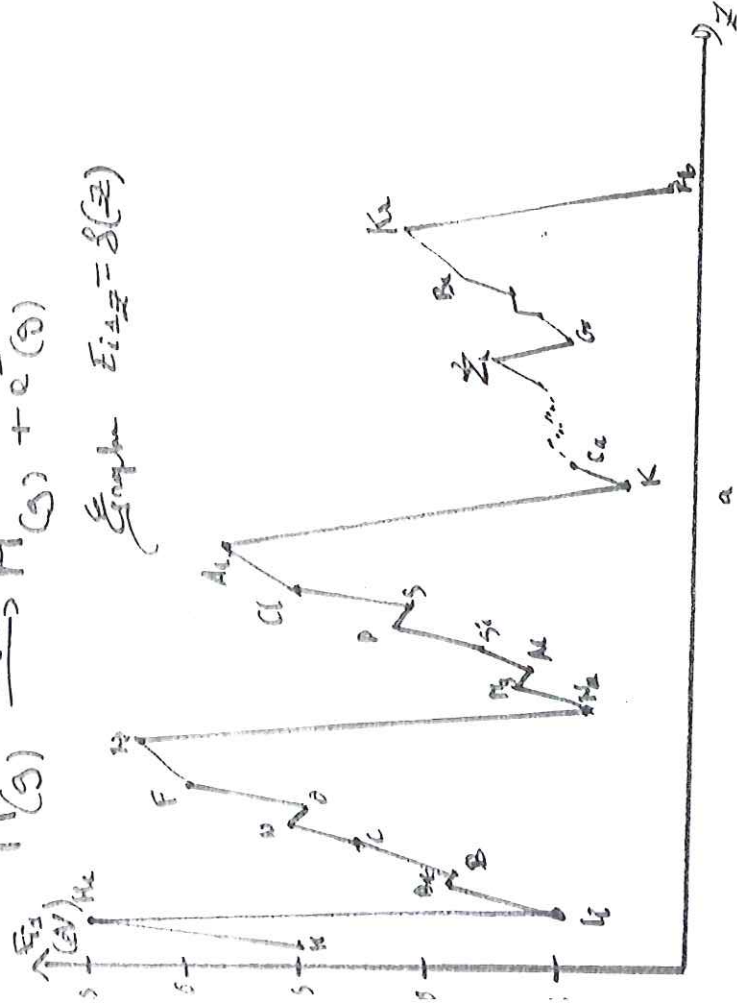
Les éléments du tableau périodique ont certaines de leurs propriétés énergétiques évoluer pseudo-périodiquement. C'est le cas notamment de l'énergie de première ionisation et de premier attachement électronique.

### a) Energie de première ionisation

L'énergie de première ionisation d'un élément est l'énergie minimale qu'il faut fournir à cet élément sous sa forme atomique isolée (gaz) en pratique par rapport pour lui arracher un électron à l'infini au repos de manière quasi-statistique.



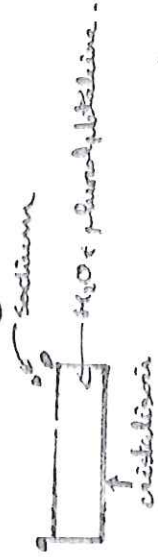
Graph  $E_{i1} = f(Z)$



On constitue une classe pseudo-périodique des alcalins et des alcalino-terreux se caractérisent par une faible énergie d'ionisation, ce sont des réducteurs.

exp: JFH 1p69

Sodium dans l'eau.



On constate un dégagement gazeux ( $H_2$ ) La phosphateline se dissout (basique)



On illustre le caractère réducteur du sodium.

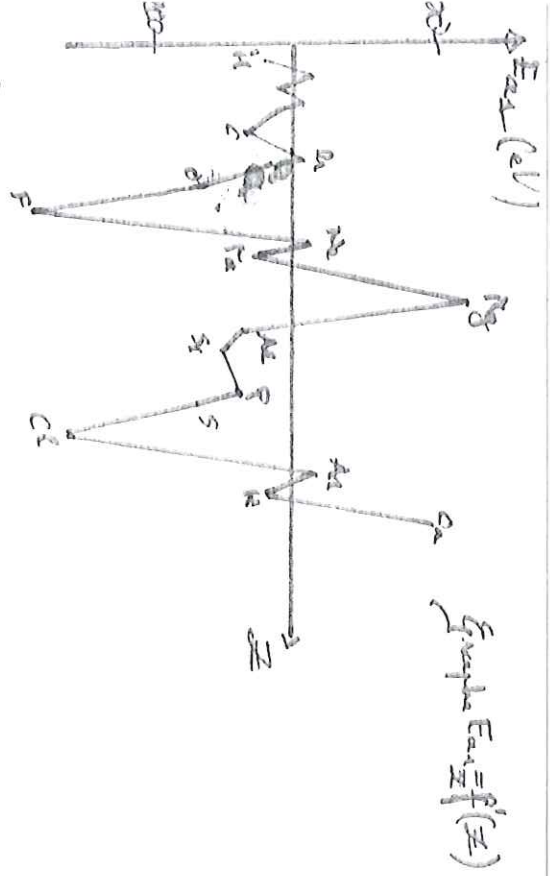
Remarque le sodium réagit à l'air et avec la peau il est donc conservé dans l'huile et doit être manipulé avec des gants et en petites quantités.

### b) Energie de premier attachement électronique

L'énergie de premier attachement électronique  $E_{a1}$  d'un élément est l'énergie qu'il faut fournir à l'atome de cet élément, isolé et au repos pour lui attacher un électron initialement à l'infini et au repos de manière quasi-statistique.

Dans la pratique isolé = gazeux





Les logarithmes capteurs de la variation du potentiel  
se sont donc des oxydants.

Exercice JFLM2-P262

Augmentation de l'aluminisme par du dioxyde.  
mélange I2 et Al (solides)



Remarque: En utilisant plutôt l'ordre électronique  
AE = -E<sub>21</sub> mais, celle-ci caractérise l'ion et  
non l'élément en lui-même, il y a donc plusieurs valeurs  
de E<sub>el</sub>.

Remarque: On définit de même

$$\begin{aligned} & \cdot \frac{H_{12}^{(2)} E_{12}}{(s)} \rightarrow H_{12}^{(2)} \quad ; \quad \frac{H_{12}^{(2)} E_{12}}{(s)} \rightarrow H_{12}^{(2)} \quad ; \quad \frac{H_{12}^{(2)} E_{12}}{(s)} \rightarrow H_{12}^{(2)} \\ & \cdot \frac{H_{12}^{(2)} E_{12}}{(s)} \rightarrow H_{12}^{(2)} \quad ; \quad \frac{H_{12}^{(2)} E_{12}}{(s)} \rightarrow H_{12}^{(2)} \quad ; \quad \frac{H_{12}^{(2)} E_{12}}{(s)} \rightarrow H_{12}^{(2)} \\ & \cdot \frac{H_{12}^{(2)} E_{12}}{(s)} \rightarrow H_{12}^{(2)} \quad ; \quad \frac{H_{12}^{(2)} E_{12}}{(s)} \rightarrow H_{12}^{(2)} \quad ; \quad \frac{H_{12}^{(2)} E_{12}}{(s)} \rightarrow H_{12}^{(2)} \\ & \cdot \frac{H_{12}^{(2)} E_{12}}{(s)} \rightarrow H_{12}^{(2)} \quad ; \quad \frac{H_{12}^{(2)} E_{12}}{(s)} \rightarrow H_{12}^{(2)} \quad ; \quad \frac{H_{12}^{(2)} E_{12}}{(s)} \rightarrow H_{12}^{(2)} \end{aligned}$$

## III: Électronegativité:

Une électronegativité est une grandeur qui tend à traduire la capacité d'un atome à attirer la nuée électronique à l'intérieur d'une molécule.

### 1) Échelle de Mulliken

Est l'échelle la plus intuitive, elle compare la capacité à céder et à capter les électrons.

$$\chi_M = \frac{I_A - E_{el}}{2} \quad \text{ou} \quad I_A \in \mathbb{R} \quad \text{tel que } \chi_M(A) = 32$$

Elle est cependant peu pratique pour les utilisations quantitatives et on lui préfère donc souvent l'échelle de Pauling.

### 2) Échelle de Pauling

On définit l'énergie de liaison comme l'énergie qu'il faut apporter pour rompre une liaison entre deux atomes au repos et les amener à nouveau quasi statiques à l'infini.

On la note E<sub>AB</sub> pour des atomes A et B.

L'échelle de Pauling est définie par

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} E_{BB}}}$$

### 3) Evolution de l'électronégativité.

Les gaz nobles possèdent l'électronégativité selon l'échelle de Pauling.

L'électronégativité croît sur une période et décroît au cours d'une période.

L'élément le plus électro-négatif est le fluor, le moins électro-négatif (stable) est le césium.

### 4) Utilisation de l'électronégativité

Dans un composé, la différence d'électronégativité ( $\Delta\chi$ ) permet de justifier certains propriétés.

Caractère polaire d'une liaison, voire caractère ionique ( $\Delta\chi > 1.5$ )

Application: a) Caractère acido-basique des oxydes.



Caractère basique de la chaux vive

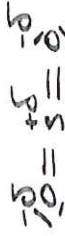
$CaO(s)$  est un solide ionique  $\Delta\chi = 2.64$



$CaO$  est donc une base (test à la phénolphthaleïne)

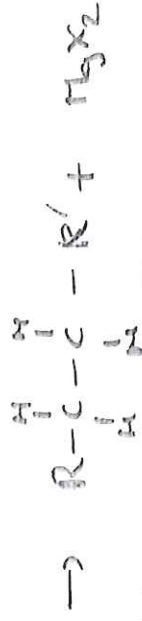
b) Caractère acide de l'oxyde de soufre.

Bacal à combustion.



Test caractéristique à l'hydrogène

Application à la réactivité des organomagnésiens avec les chlorures d'halogénures.



L'halogène est plus électro-négatif que le carbone rendant le carbone du chlorure halogéné électrophile.

Le carbone est plus électro-négatif que le magnésium, le carbone de l'organomagnésien est donc un site nucléophile.

Conclusion: La classification périodique des éléments est un outil puissant qui s'est avéré indispensable à l'analyse de la mécanique quantique.

L'électronégativité qui apparaît et qui peut être prédite qualitativement à partir la position des orbitales est très utilisée en chimie organique.

Nous avons une relation plus poussée des équations quantiques donnerait accès aux énergies des orbitales électroniques et pourrait être utilisée de manière prédictive.