

Structure de l'atome : Classification périodique (suite)

4. Classification périodique

Les éléments sont organisés dans la classification périodique à partir du classement par Z croissant et en tenant compte des orbitales atomiques occupées:

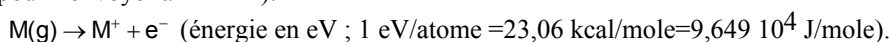
- La ligne représente une **période** \Rightarrow valeur de n donnée (énergie moyenne)
- La colonne correspond à une **terminaison électronique identique** qui définit un groupe ou famille chimique pour $n > 1$ (ns^1 : alcalins, ns^2 : alcalino-terreux, ns^2np^5 : halogènes) car le comportement chimique est déterminé par les électrons périphériques. On peut alors avoir une vision de la classification périodique en termes de **blocs** dont le nombre dépend de la dernière **sous couche** occupée définie par le nombre quantique l .
- La notion de **famille chimique** (importance de la terminaison électronique) se traduit par la périodicité de certaines propriétés (Densité électronique moyenne = Z/Volume de l'atome, Potentiel de 1ère ionisation...etc.).
- Le numéro de la colonne indique en même temps le nombre d'électrons périphériques: par exemple, les éléments N, P, As, Sb appartiennent au groupe V et possèdent tous 5 électrons sur leur couche la plus externe (s^2p^3).
- La séparation entre **métaux et non métaux** se font par une diagonale qui passe par les éléments B, Si, (Ge,As), (Sb,Te). A gauche de la diagonale on trouve les métaux, à droite les non métaux. Les éléments sur la diagonale sont des **semi-métaux**. La majorité des éléments sont donc des métaux. Les principales différences sont :
 - métaux : bons conducteurs, malléables, ductiles, oxydes basiques à point de fusion élevé
 - non métaux : isolants, cassants, oxydes acides à bas point de fusion
 - semi-métaux : conductivité augmente avec la température, cassants, oxydes amphotères

	1	2	Classification périodique (vue par bloc)						3	4	5	6	7	8
1														
2														
3														
4		Bloc s												Bloc p
5														
6			4f											
7			5f											
			Bloc f	Lanthanides (14 éléments 4f)										
				Actinides (14 éléments 5f)										

5. Stabilité électronique

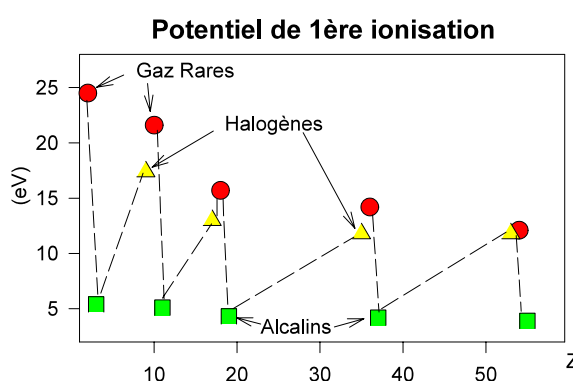
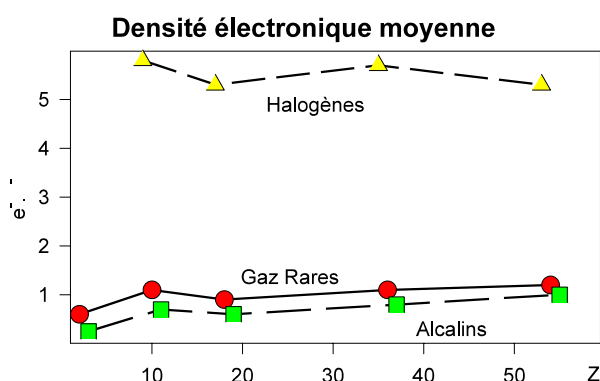
5.1. Energie d'ionisation ou potentiel de 1^{ère} ionisation (IE) (voir la variation périodique sur la figure)

C'est l'énergie nécessaire pour extraire, à l'atome gazeux isolé, l'électron le plus externe (c'est le potentiel qu'il faut appliquer à une charge e pour l'envoyer à l'infini):

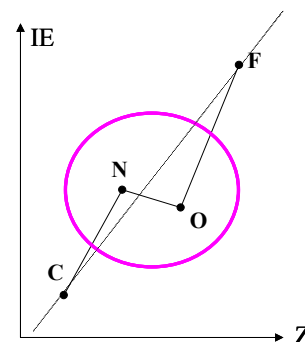


Le potentiel d'ionisation varie avec Z (voir figure)

- il augmente dans une période, des alcalins aux gaz rares.
- il diminue quand n augmente dans une famille



Potentiels d'ionisation en eV		
	1 ^{ère} ionisation $M \rightarrow M^+ + e^-$	2 ^{ème} ionisation $M^+ \rightarrow M^{2+} + e^-$
Li	5.39	75.6
Na	5.14	47.3
K	4.34	31.8
Rb	4.18	27.4
Cs	3.89	23.4



- La valeur très élevée du potentiel de 2^{ème} ionisation des alcalins s'explique par la configuration électronique de M⁺ identique à celle des gaz rares.
- Les anomalies observées quant à l'évolution de l'énergie d'ionisation dans une période s'expliquent par la plus grande stabilité des orbitales à ½ remplies (par exemple C,N,O,F dans la 2^{ème} période)

5.2. Affinité électronique (AE)

Soit E l'énergie nécessaire pour capter un électron : $M(g) + e^- \rightarrow M^-$: l'affinité électronique vaut $AE = -E$

Affinité électronique (en eV)			
$F_{gaz} + e^- \rightarrow F^-_{gaz}$	$Cl_{gaz} + e^- \rightarrow Cl^-_{gaz}$	$Br_{gaz} + e^- \rightarrow Br^-_{gaz}$	$I_{gaz} + e^- \rightarrow I^-_{gaz}$
3,40	3,62	3,37	3,06
$O_{gaz} + e^- \rightarrow O^-_{gaz}$	$O_{gaz} + 2e^- \rightarrow O^{2-}_{gaz}$	$S_{gaz} + 2e^- \rightarrow S^{2-}_{gaz}$	$Na_{gaz} + e^- \rightarrow Na^-_{gaz}$
1,47	-7,28	-3,44	0,55

L'examen des valeurs de potentiel de 1ère ionisation des alcalins et de l'affinité électronique pour les halogènes met en évidence la très grande stabilité de la structure électronique des gaz rares. La valeur plus faible de F s'explique par le petit rayon atomique et donc sa forte densité électronique.

La configuration électronique ns^2np^6 sera considérée comme une référence de stabilité; les éléments chimiques auront un comportement chimique qui les conduit à cette configuration (règle de l'octet - surtout valable dans la 2ème période où les orbitales d ne peuvent pas participer).

5.3 Electronégativité χ

C'est la tendance qu'a un élément à attirer le doublet de liaison vers lui dans sa liaison covalente avec un autre élément. Dans une molécule de type AB, liée par covalence, si A est plus électronégatif que B, le doublet de liaison sera " tiré " vers A.

- Un élément ayant une faible électronégativité aura tendance à former un cation : c'est le cas des métaux.
- Un élément ayant une forte électronégativité aura tendance à former un anion : c'est le cas des non-métaux

Parmi les échelles de classement proposées, une des plus simples est l'échelle de MULLIKEN :

$$\chi \propto \frac{IE + AE}{2}$$

et des plus connues est l'échelle de PAULING, fondée sur les différences entre énergies de liaison dans la liaison hétéronucléaire et les liaisons homonucléaires

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102 [E_{AB} - (E_{AA}E_{BB})^{1/2}]$$

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.5											B 1.9	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.5	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.7	Cd 1.4	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	Ln 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.8	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np-Lr 1.3											

Cette notion permet de prévoir le caractère de la liaison chimique que 2 éléments peuvent contracter :

- Si les électronégativités sont voisines, la liaison sera covalente,
- Si les électronégativités sont très différentes, la liaison prend un caractère ionique.

L'électronégativité est une grandeur relative qui varie dans le même sens que l'affinité électronique (grandeur absolue) et l'énergie d'ionisation: le Fluor est l'élément le plus oxydant: il a la plus grande électronégativité.

- Tout élément oxyde un élément d'électronégativité inférieure.
- L'électronégativité décroît dans une famille quand Z augmente, décroît dans une période, quand Z diminue.
- Parenté diagonale : la ressemblance des propriétés chimiques d'éléments situés sur une même diagonale (surtout dans la partie gauche du tableau) s'explique par une valeur d'électronégativité voisine : par exemple, Li et Mg brûlent à l'air.

5.4. Nombre d'oxydation

La notion de nombre d'oxydation permet de définir un élément chimique vis à vis des autres en terme de type de réaction (oxydation ou réduction) ou en terme de comportement (oxydant ou réducteur).

Oxydant $+ne^-$ → réducteur (réaction d'oxydation de gauche à droite, de réduction en sens inverse)

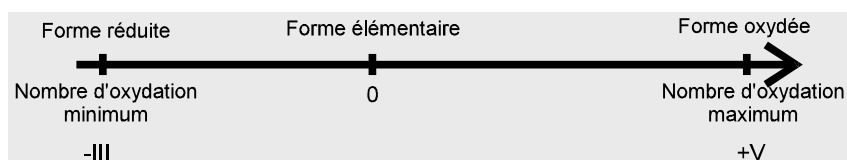
Sachant que dans une molécule ou dans un ion, la somme des nombres d'oxydation est égale à la charge électrique, les règles applicables sont simples :

- Dans son état élémentaire, le nombre d'oxydation d'un élément est égal à 0 (zéro).
- Le fluor ne peut avoir que les nombres d'oxydation (0) ou (-I) car c'est le plus oxydant des éléments.
- Les métaux ont des nombres d'oxydation nuls (à l'état élémentaire) ou positifs.

Alcalins oxydés	toujours +I
Alcalino-terreux oxydés	toujours +II
Aluminium oxydé	toujours +III

- Pour les non-métaux : le **nombre d'oxydation maximum** est égal au nombre d'électrons périphériques (nombre maximum de liaisons covalentes simples - à 1 doublet- susceptibles d'être contractées par l'élément) et le **nombre d'oxydation minimum** est égal au nombre d'électrons que l'élément doit trouver pour acquérir la structure électronique du gaz rare situé à sa droite dans la même période.
- L'Hydrogène adopte le plus souvent le nombre d'oxydation +I (sauf dans les hydrures comme $LiAlH_4$ ou CaH_2 où il est au degré -I et associé à des métaux très électropositif). L'Oxygène adopte le plus souvent le nombre d'oxydation -II (sauf dans les peroxydes comme H_2O_2 ou BaO_2 où il est au degré -I, ion O_2^{2-}).

En exemple, la variation du nombre d'oxydation du Phosphore (P, Groupe 5) est représentée suivant un axe:



5.5. Rayon ionique

On mesure les rayons ioniques à partir de la structure des cristaux ioniques en considérant que l'anion et le cation (considérés comme des sphères dures) sont collés : exemple de NaCl.

- Les anions sont plus volumineux que les atomes dont ils sont issus.
- Les cations sont moins volumineux que les atomes dont ils sont issus.
- Dans une période, le rayon des anions isoélectroniques diminue avec Z.
ex : $r(N^{3-}) = 1,71 \text{ \AA}$ $r(O^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$ $r(F^-) = 1,36 \text{ \AA}$
- Dans une période, le rayon des cations isoélectroniques diminue avec Z.
ex : $r(K^+) = 1,33 \text{ \AA}$ $r(Ca^{2+}) = 0,99 \text{ \AA}$ $r(Sc^{3+}) = 0,75 \text{ \AA}$

