

IMSI, UnivOran2

COURS DE “CHIME I”

L1(GI, HIS, ELM), S1

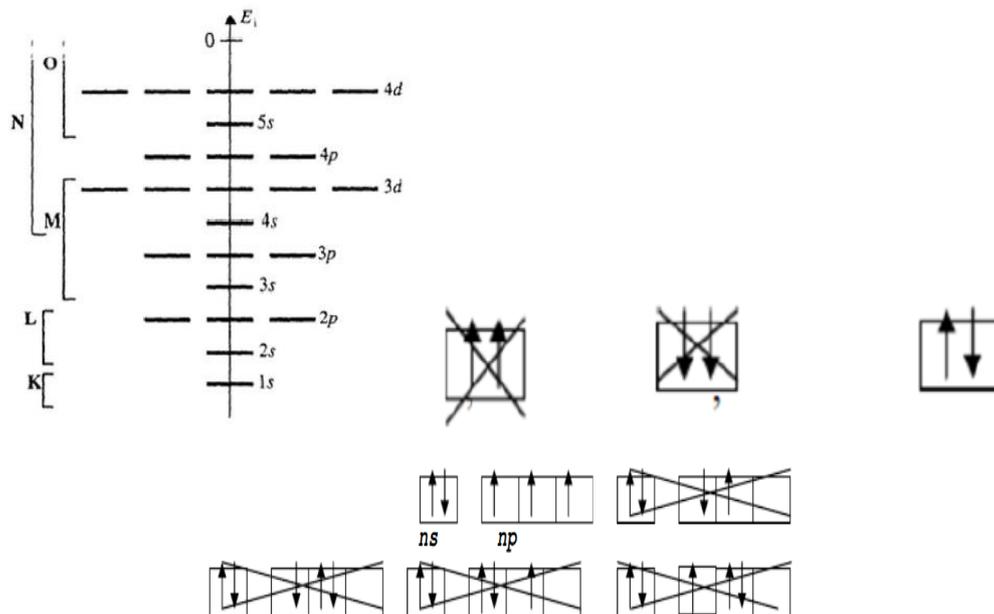
Chapitre5: Classement périodique des éléments

1-Configuration électronique des éléments

Etablir la configuration électronique d'un atome dans un état donné consiste à indiquer la répartition, dans cet état, des Z électrons dans les différentes orbitales atomiques $1s$ $2s$ $2p$, ...*etc.*

le nombre d'électrons étant noté sous forme d'exposant.

Le remplissage successif des cases quantiques ou orbitales atomiques doit respecter les quatre règles suivantes :



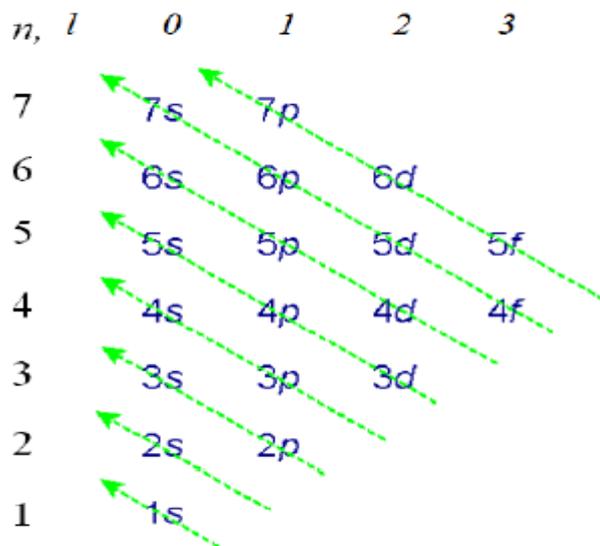
Principe de stabilité : L'état de plus basse énergie d'un atome est son état fondamental ; les états d'énergie supérieure sont des états excités.

Principe d'exclusion de Pauli : Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques : n , l , m et s . On ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre quantique de spins opposés.

Règle de Hund : Dans l'état fondamental, lorsque plusieurs orbitales atomiques dégénérées sont libres, les électrons se placent de façon à en occuper le plus grand nombre possible. Les électrons occupent ces orbitales dégénérées avec des moments de spins positifs (parallèles) avant de se placer avec des spins opposés.

Règle de Klechkowski : L'ordre de remplissage des couches et des sous couches s'effectue par valeurs croissantes du couple $(n+l)$. Si deux ou plusieurs couples $(n+l)$ conduisent à la même valeur, ils seront classés par ordre de n croissant.

1-1. Représentation de la règle de Klechkowski

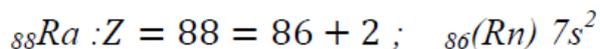
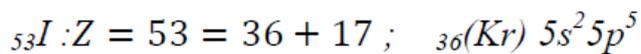
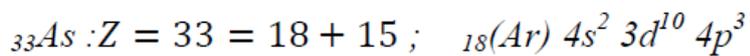


L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est alors :

$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \ 4f \ 5d \ 6p \ 7s \ 5f \ 6d \ 7p \dots$

La couche de valence est la couche la plus externe de l'atome, occupée par des électrons, et fixe les propriétés chimiques.

Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un atome, on peut utiliser la forme condensée : Configuration du Gaz rare + couche de valence.



1-2. Schéma de Lewis atomique

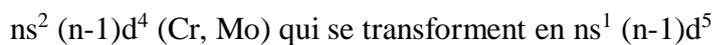
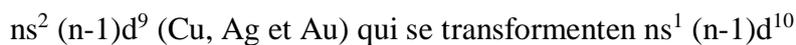
On représente simplement la couche de valence sous forme de schéma figurant les diverses cases quantiques de celle-ci et leur occupation ou non par des électrons.

On représente les électrons par des points et les doublets d'électrons appariés par des tirets.



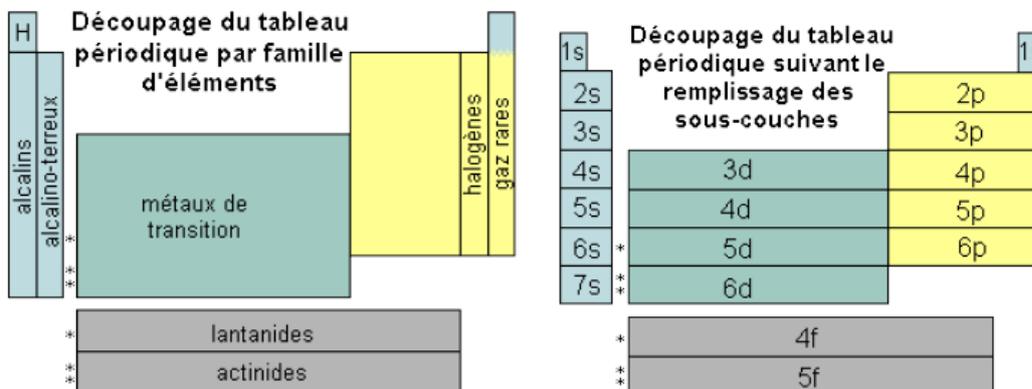
1-3. Exceptions de la règle de Klechkowski

Une sous couche vide, totalement ou à moitié remplie confère une plus grande stabilité aux atomes. Cette règle s'applique particulièrement aux configurations du type :



Un électron de la sous couche **s** transite vers la sous couche **d** pour la compléter à 5 ou à 10 électrons: la configuration obtenue sera plus stable que la configuration initiale.

2- Classification périodique des éléments (classification périodique de Mendeleïev, établie en 1869.)



2-1. Principe de la classification périodique

On classe les éléments par numéro atomique Z croissant, chaque ligne commençant par le remplissage de la n^{ème} couche (sous-couche ns). Les éléments se trouvent alors classés dans un tableau où l'on place dans chaque colonne les éléments ayant même structure externe.

2-2. Lignes ou périodes

On classe les éléments par numéro atomique Z croissant, chaque ligne commençant par le remplissage de la n^{ème} couche (sous-couche ns). Les éléments se trouvent alors classés dans un tableau où l'on place dans chaque colonne les éléments ayant même structure électronique externe.

Couche	Z	Structure électronique	Nombre d'éléments
1s	1, 2	1s ¹ et 1s ²	2
2s 2p	3 ≤ Z ≤ 10	2s ¹⁻² , 2p ¹⁻⁶	8
3s 3p	11 ≤ Z ≤ 18	3s ¹⁻² , 3p ¹⁻⁶	8
4s 3d 4p	19 ≤ Z ≤ 36	4s ¹⁻² , 3d ¹⁻¹⁰ , 4p ¹⁻⁶	18
5s 4d 5p	37 ≤ Z ≤ 54	5s ¹⁻² , 4d ¹⁻¹⁰ , 5p ¹⁻⁶	18
6s 4f 5d 6p	55 ≤ Z ≤ 86	6s ¹⁻² , 4f ¹⁻¹⁴ , 5d ¹⁻¹⁰ , 6p ¹⁻⁶	32
7s 5f	Z ≥ 87		

La 6^{ème} période comporte 32 éléments dont les **lanthanides** correspondant au remplissage de la sous-couche 4f : $58 \leq Z \leq 71$; [Xe] 6s² 4f²⁻¹⁴ 5d⁰

La 7^{ème} période est incomplète. Elle débute par le remplissage de la sous-couche 7s (Fr, Ra). Suit la série des **actinides** (Z ≥ 90), correspondant au remplissage de la sous-couche 5f.

2.2. Blocs

La classification périodique des éléments comporte plusieurs ensembles ou blocs d'éléments :

- **Bloc s** : Il correspond aux éléments de la colonne 1 (ns1, Groupe IA) appelés alcalins qui sont monovalents, et de la colonne 2 (ns2, Groupe IIA) appelés alcalino-terreux qui sont divalents.

- **Bloc p** : Il correspond aux éléments de configuration : ns2 np1, ns2np2, ns2np3, ns2np4, ns2np5, ns2np6, appartenant aux groupes des métaux trivalents (IIIA), des métalloïdes (IVA, VA, VIA), des halogènes (VIIA) et des gaz rares (VIIIA).

Rq : La règle de l'octet : Les gaz rares (monoatomiques) présentent une grande inertie chimique, ils ne donnent pratiquement aucune réaction. On les appelle parfois gaz nobles ; Cette grande stabilité est due à leur configuration électronique qui fait apparaître une couche de valence saturée à 8 électrons.

- **Bloc d** : La première série des éléments possédant des orbitales d (3dⁱ) dite 1^{ère} série des éléments de transition correspond à la période de n . Elle correspond aux éléments allant de ²¹Sc au ³⁰Zn. Le remplissage de la sous couche 3d commence lorsque la sous couche 4s est saturée à 4s².

Il existe trois séries d'éléments de transition 3dⁱ, 4dⁱ, 5dⁱ avec i variant de 1 à 10. On appelle ces nouvelles colonnes groupes : IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB (les triades), IB, IIB.

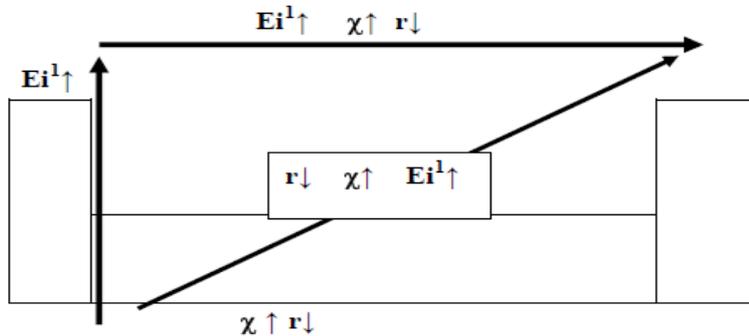
Exemple : Na [Ne]3s¹ (IA) ; Cu [Ar] 4s¹3d¹⁰ (IB)

- **Bloc f** : il correspond aux **Lanthanides** et aux **Actinides**, appelées terres rares. Lorsque l'orbitale 6s est saturée à 6s², apparaissent les orbitales 4f qui se remplissent avant 5d (selon la règle de Klechkowski).

Rq: H et He n'appartiennent à aucun de ces 4 blocs.

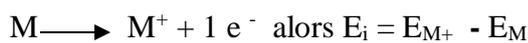
3-Périodicité des éléments

La périodicité est un phénomène qui se manifeste dans différentes propriétés. Le potentiel de 1ere ionisation, l'électronégativité, le rayon atomique, l'affinité électronique....



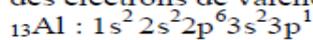
3-1. Energie d'ionisation

L'énergie nécessaire à arracher l'électron de l'atome s'appelle énergie d'ionisation. La première ionisation correspond à l'expulsion du 1er électron. La 2è ionisation est relative au départ du second électron et ainsi de suite.



En général, les potentiels d'ionisation des atomes sont directement liés aux rayons atomiques effectifs. Quand les rayons atomiques décroissent, l'énergie nécessaire à l'arrachement d'un e- de la couche externe augmente.

Exemple calculons les énergies d'ionisation successives des électrons de valence des l'aluminium.



1^{ère} ionisation

Pour l'atome M, $Z_1^* = 3,50$

Pour l'ion M^+ , il y a perte d'un électron, $\sigma_M = 0,35$, qui va entraîner une augmentation de la CNE de 0.35, $Z_{M^+}^* = 3,85 = Z_2^*$

$$E_3 = -13,6 Z_1^{*2}/n^{*2}, E_3 = -13,6.(3,50)^2/3^2, n = n^* = 3$$

$$E_3 = -13,6 Z_1^{*2}/n^{*2},$$

$$E_3 = -18,51 \text{ eV}$$

$$E_3' = -13,6 Z_2^{*2}/n^{*2}, E_3' = -13,6(3,85)^2/3^2,$$

$$E_3 = -22,40 \text{ eV}$$

$$E_i^1 = 2(-22,40) - 3(-18,51) = +10,73 \text{ eV}, \text{ la valeur expérimentale est de } 6 \text{ eV}$$

2^{ème} ionisation

$$E(M^{2+}) = -13,6.Z_2^{*2}/n^{*2}, Z^* = Z - \sigma = 4,20$$

$$E_i^2 = -13,6.(4,2)^2/3^2 = 26,66 \text{ eV}$$

3^{ème} ionisation

$$E_i^3 = -(-13,6.Z_3^{*2}/n^{*2}), Z^* = Z - \sigma = 4,55$$

$$E_i^3 = + 31,28 \text{ eV}$$

3-2. Affinité électronique

L'élément est dit électropositif s'il perd plus facilement son électron.

Il est électronégatif s'il le capte plus facilement. L'énergie mise en jeu lors de la capture est dite **affinité électronique**.

3-3.Rayon atomique

Pour une période donnée, le rayon atomique diminue de gauche à droite car la charge effective du noyau augmente ; Pour une colonne donnée, le rayon atomique augmente avec Z.

Rayon covalent: il exprime la position de l'électron depuis l'orbitale atomique la plus élevée au centre du noyau. Cette valeur peut être calculée à partir de la théorie de Bohr $r = a_0 n^2 / Z^*$

3-4.L'électronégativité

L'électronégativité représente la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons de liaison dans une molécule. Les notions de potentiel d'ionisation et l'affinité électronique sont relatives à un atome seul.

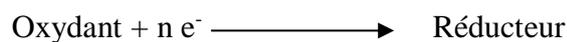
Il en existe plusieurs échelles dont les plus connues sont l'échelle de Pauling et l'échelle de Mulliken.

$$\chi = \frac{1}{2} (E_i + E_A)$$

L'électronégativité augmente quand Z augmente dans une période avec quelques exceptions pour les éléments de transition. Elle diminue dans un même groupe lorsque Z augmente.

3-5.Nombre d'oxydation

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



L'oxydation est la perte d'électrons et la réduction est le gain des électrons.