# Chapitre AM2:

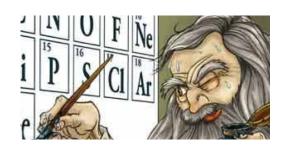
# La classification périodique

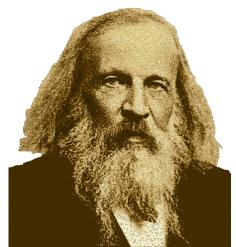
### I. Construction de la classification périodique

- **1.** Aspect historique
- 2. Classification actuelle
  - a. Structure
  - **b.** Analyse par période
  - **c.** Analyse par colonne ou par famille
- 3. Utilisation du tableau

#### II. Périodicité des propriétés atomiques

- 1. Electronégativité
- 2. Rayon atomique
- 3. Rayon ionique
- **4.** Evolution de quelques propriétés chimiques





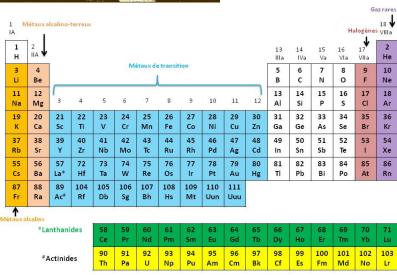


Figure 1: Tableau périodique

# Lu dans les rapports de jury

- Le lien entre nombres quantiques et classification périodique reste parfois très flou. (ENS)
- Le tableau périodique des éléments n'est pas maîtrisée par une grande majorité des candidats. Les éléments lithium et cuivre sont par exemple trop souvent placés dans la deuxième colonne du tableau périodique.
- Une partie significative des étudiants semble ignorer la signification du mot « isoélectronique ».
- L'évolution de certaines propriétés des éléments comme l'électronégativité, le rayon atomique, dans les colonnes ou les lignes du tableau périodique est généralement ignorée. (CCP)

## Extrait du programme officiel

Architecture et lecture du tableau périodique

Électronégativité

Rayon atomique Rayon ionique Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique et au nombre d'électrons de valence de l'atome correspondant.

Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux.

Situer dans le tableau les familles suivantes : métaux alcalins et alcalino-terreux, halogènes et gaz nobles.

Citer les éléments des périodes 1 à 3 de la classification et de la colonne des halogènes (nom, symbole, numéro atomique).

Mettre en œuvre des expériences illustrant le caractère oxydant ou réducteur de certains

corps simples.

Élaborer ou mettre en œuvre un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant dans une colonne.

Relier le caractère oxydant ou réducteur d'un corps simple à l'électronégativité de l'élément. Comparer l'électronégativité de deux éléments selon leur position dans le tableau périodique.

Interpréter l'évolution du rayon atomique dans la classification périodique en utilisant la notion qualitative de nombre de charge effectif.

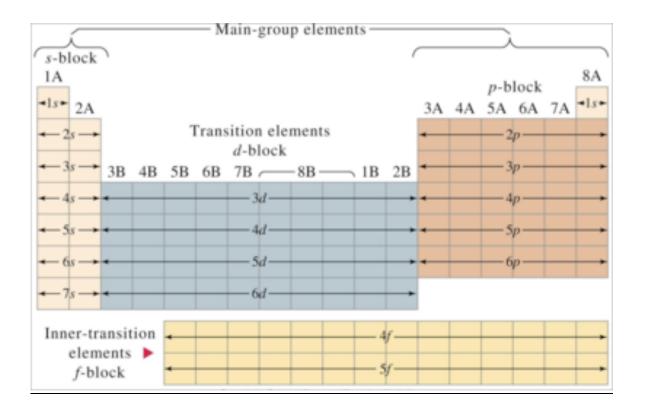
Interpréter la différence de valeur entre le rayon d'un atome et le rayon de ses ions.

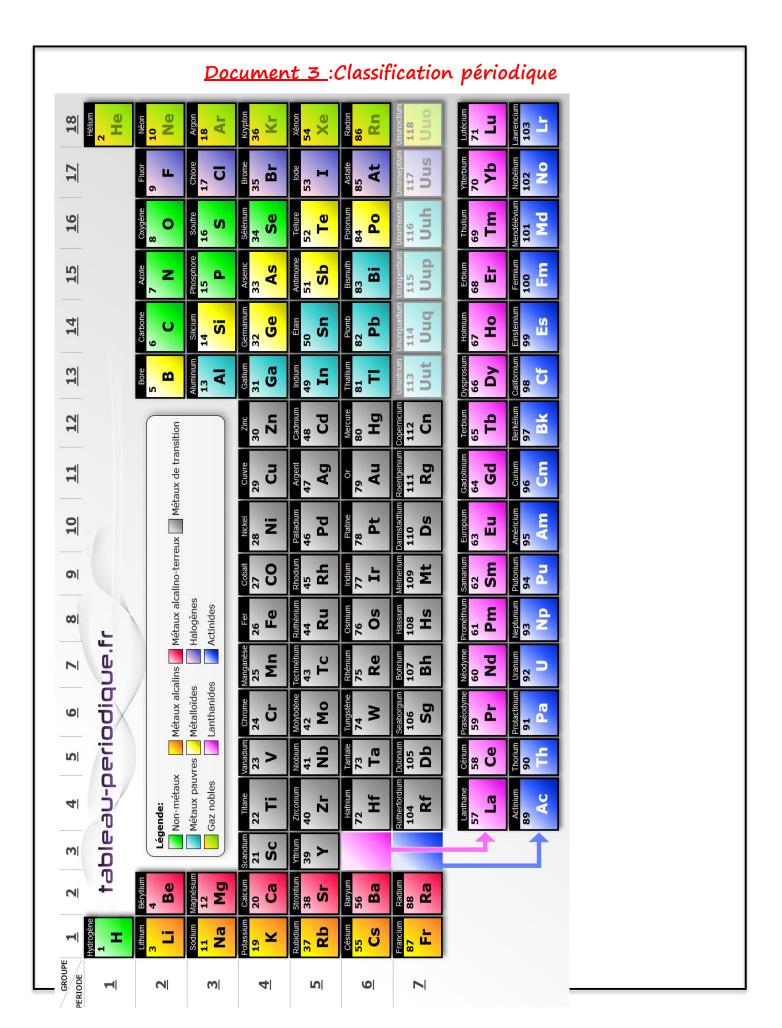
# Document 1 : Bref historique

a. Rôle de l'analyse chimique : classification de Mendeleiev
☐ Milieu du XIXème siècle : grâce à des méthodes d'analyse chimique, les chimistes ont isolé une soixantaine d'éléments.
☐ Première tentative de classement : Béruyer de Chancourtois (1862) : il dispose les éléments le long d'une hélice
s'enroulant autour d'un cylindre de façon à ce que les membres d'une même famille se retrouvent sur une génératrice.
♥ □ 1869 : Classification de Mendéléiev : on connaissait alors 63 éléments.
Elle est établie par ordre croissant des masses atomiques et rend compte de la périodicité des propriétés chimiques
<u>des éléments</u> et en particulier de leur <u>valence</u> .
On trouve dans la même colonne des éléments qui ont des propriétés voisines.
Grandes idées :
d'un corps n'appartenant pas à la même colonne dans le tableau initial.
Exemples:
♦ laisser des places vacantes en prédisant les propriétés des éléments manquants. La
découverte plus tard de ces éléments et l'analyse de leurs propriétés furent un véritable succès pour cette
classification !!!!
b. Rôle de la physique nucléaire  ☐ Découverte des réactions nucléaires par les Curie : production de nouveaux éléments (Z>92).

# Document 2: Structure de la classification périodique

																		18	$Z_{\text{gaz rare}}$
1	1	2						Н					13	14	15	16	17	Не	2
2	2s					m	étaux	de tra	ansitio	on			2p					Ne	10
3	3s		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3p					Ar	18
4	4s		3d										4p					Kr	36
5	5s		4d										5p					Xe	54
6	6s		Lu	5d									6p					Rn	86
7	7s		6d										7p					Uuo	118
	blo	oc s					blo	c d							blo	ср			
																		_	
				La	4f													Lantl	nanides
			•	Ac	5f													Actin	ides
										blo	c f							_	





# <u>Document 4</u>: Principes de construction de la Classification périodique

Les deux principes fondateurs :

- Les éléments sont classés par numéro atomique Z croissant.
- On place dans une même colonne les éléments de propriétés chimiques semblables (constitution de familles chimiques), ayant le même nombre d'électrons de valence et une configuration électronique externe identique (sauf exceptions à la règle de Klechkowski).

☐ Les différentes colonnes se structurent en blocs s, p, d et f en fonction de la dernière sous-couche à être remplie
Cettre structuration est rendue possible grâce à la périodicité de remplissage que prévoit la règle de Klechkowski.

Par exemple, on remarque que dans le tableau, on entame toujours une nouvelle couche par une OA de type s après avoir terminé une OA de type p de la couche précédente (sauf pour le passage à la deuxième période)

Ainsi, les 2 premières colonnes constituent le bloc s et les six dernières le bloc p. Pour les éléments de ces blocs, les électrons ns et np sont les électrons de valence.

☐ Selon les recommandations de l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), les colonnes sont numérotées de 1 à 18.

- Colonnes 1et 2 pour le bloc s et 13 à 18 pour le bloc p.
- Les colonnes 3 à 12 constituent le bloc d qui n'apparaît qu'à partir de la 4ème période.
- Le bloc f n'apparaît qu'à partir de la 6ème période. On le met à part dans le tableau. Sa place devrait être entre les colonnes 2 et 3.

☐ Les éléments d'une même colonne constituent une **famille chimique** et ont des propriétés très voisines. Voici les familles les plus importantes :

- Colonne 1 : les **alcalins** (sauf H) : configuration électronique de valence ns<sup>1</sup>.
- Colonne 2 : les alcalino-terreux : configuration électronique de valence ns<sup>2</sup>.
- Colonne 17 : les halogènes: configuration électronique de valence ns<sup>2</sup> np<sup>5</sup>.
- Colonne 18 : les gaz nobles: configuration électronique de valence ns<sup>2</sup> np<sup>6</sup>.

# Document 5: Utilisation du tableau

Méthode 1 : Comment déterminer le numéro atomique de l'élément à partir de sa place dans la CPE ?
Exemple : numéro atomique de l'élément qui se trouve période 5 et colonne 9.
M&éthode 2 : Comment écrire une configuration électronique ?
Exemple : configuration électronique de l'antimoine Sb (Z = 51).
Exemple . comiguration electromique de l'antimome 3b (2 – 31).
Méthode 3 : Comment, à partir de la configuration électronique, donner la place de l'élément dans la CPE ?
Exemple : Bi (Z = 83)
Méthode 4 : Comment, à partir du numéro de la colonne, retrouver le schéma de Lewis de l'atome ?
Ex: lode, colonne 17.

# Document 6: Electronégativité

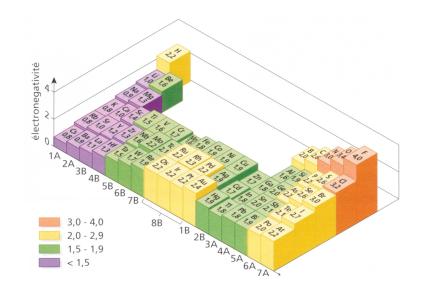
♥ <u>Electronégativité x</u>: grandeur sans dimension attribuée à chaque élément pour prévoir la polarité d'une liaison entre deux atomes. Elle traduit la capacité de l'élément à **attirer à lui les électrons d'un doublet électronique** qui le lie à un autre élément.

He

Echelle de Pauling qui est la plus couramment utilisée.

Н	
2,20	
Li	Ве
0,98	1,57
Na	Mg
0,93	1,31
К	Ca
0,82	1,00

					1
В	С	N	0	F	Ne
2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	-
Al	Si	Р	S	Cl	Ar
1,61	1,93	2,19	2,58	3,16	-
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
1,81	2,01	2,18	2,55	2,96	-



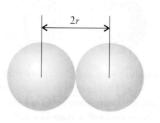
## Document 7: Rayon atomique

#### **Définition**

Le nuage électronique d'un atome n'a pas de limite nette, donc il n'est pas possible de définir le rayon atomique si l'on considère un atome seul.

Le rayon atomique d'un élément, est par définition, la moitié de la distance qui sépare les centres (donc les noyaux) de deux atomes voisins identiques :

- si le corps pur simple est métallique, le rayon atomique est la moitié de la distance entre les centres de deux atomes voisins dans le solide;
- si le corps pur simple est moléculaire, le rayon atomique est la moitié de la distance qui entre les centres de deux atomes liés.



r: rayon atomique

#### Exemples:

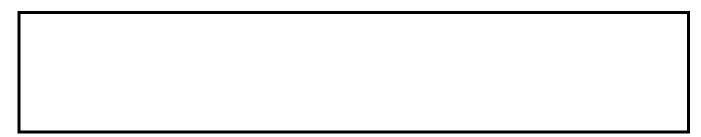
- La distance entre deux atomes voisins du cuivre Cu solide vaut 256 pm, donc le rayon atomique du cuivre vaut 128 pm.
- La distance entre les noyaux d'une molécule de dichlore (Cl<sub>2</sub>) est de 198 pm, donc le rayon atomique du chlore Cl vaut 99 pm.

#### □ Notion de charge effective :

Dans les systèmes hydrogénoïdes (qui ne possèdent qu'un seul électron) comme dans les atomes polyélectroniques, les orbitales atomiques les plus basses en énergie sont les plus contractées, c'est-à-dire que la densité électronique qui leur est associée est proche du noyau. Les orbitales atomiques les plus hautes sont au contraire plus diffuses.

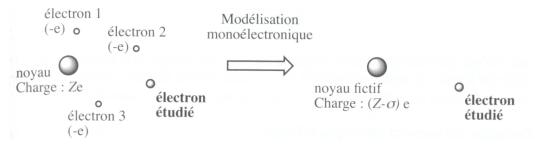
Ainsi les électrons qui occupent ces OA hautes en énergie (par exemple les électrons de valence) sont séparés du noyau par ceux occupant les OA les plus basses en énergie (c'est le cas des électrons de coeur).

En conséquence, l'attraction exercée par le noyau sur ces électrons périphériques est fortement diminuée par la présence des électrons des couches inférieures : on dit que ces derniers **écrantent** la charge du noyau.



 $\sigma$  se calcule en tenant compte des contributions de chaque électron du nuage électronique.

Z\* dépend ainsi des nombres quantiques principal n et secondaire l de l'électron étudié.



#### On peut montrer que:

- > Z\* augmente quand on se déplace de gauche à droite sur une même ligne de la classification périodique car le passage d'une case à une case voisine se traduit par l'augmentation d'une unité de Z et alors que l'augmentation de σ est strictement inférieure à 1.
- > Z\* chute quand on passe d'une période à la suivante. Là encore, Z\* augmente de 1 unité. Par contre la constante d'écran augmente fortement car on change de couche.
- > Z\* augmente sur une colonne.

Evolution de la charge effective Z\* ressentie par les électrons de valence dans la classification périodique :

Н							He
1,00							0,00
Li	Ве	В	С	N	0	F	Ne
1,30	1,95	2,60	3,25	3,90	4,55	5,20	0,00
Na	Mg	Al	Si	Р	S	Cl	Ar
2,20	2,85	3,50	4,15	4,80	5,45	6,10	0,00
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
2,20	2,85	5,00	5,65	6,30	6,95	7,60	0,00

#### □ Evolution du rayon atomique

Les O.A. étant étendues à l'infini, l'extension d'un atome est illimitée. La définition du rayon de l'atome repose donc nécessairement sur des conventions.

On définit ainsi le rayon d'une orbitale atomique comme la distance la plus probable de l'électron au noyau.

Le rayon atomique est alors la distance la plus probable de l'électron de valence, c'est-à-dire le rayon de la plus haute orbitale occupée.

On peut logiquement penser que l'évolution du rayon atomique est liée à 2 facteurs :

- > Quand le nombre d'électrons augmente, pense naturellement que le volume de l'atome a tendance à augmenter;
- Mais comme augmente progressivement, les électrons sont mieux retenus par le noyau donc le volume de l'atome a tendance à se contracter.

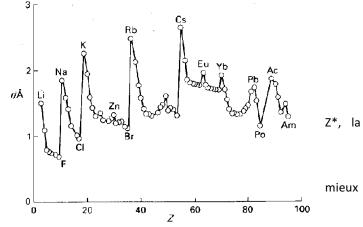
En réalité, ce n'est pas Z qui nous intéresse mais charge réellement ressentie par les électrons de valence.

Ainsi, de gauche à droite sur une période, Z\* augmente donc les électrons de valence sont retenus par le noyau et le rayon atomique diminue.

augmente.

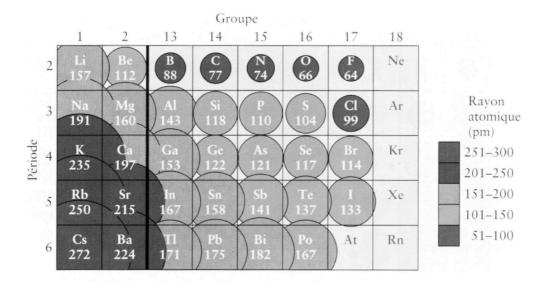
Par contre, quand on passe d'une période à la

suivante, Z\* chute donc le rayon atomique augmente d'un seul coup. Enfin quand on descend dans une colonne, le nombre d'électrons ne cesse d'augmenter. De même le rayon atomique



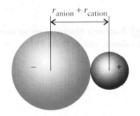
PCSI - Chap. AM2: Classification périodique

on



## Document 8: Rayon ionique

<u>Définition</u>: le rayon d'un ion est défini à partir de la plus petite distance entre l'anion et le cation dans un cristal ionique  $CA : d_{C-A} = R(C^+) + R(A^-)$ .



#### Remarque:

Le rayon de l'ion oxyde O<sup>2-</sup> est pris comme référence (140 pm) car les oxydes sont très répandus. Les mesures des dimensions des cristaux permettent d'en déduire celles des autres ions.

Le rayon ionique des anions est plus grand que le rayon atomique des atomes dont il résulte. En effet, former un anion consiste à ajouter des électrons à l'atome neutre ; on augmente donc les répulsions entre électrons.

A l'inverse, **le rayon ionique des cations est plus petit que le rayon atomique des atomes** dont il résulte. En effet, la perte d'un ou plusieurs électrons provoque une diminution de la répulsion entre les électrons.

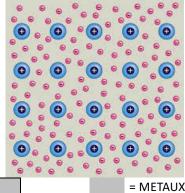
Cette différence de taille entre cations et anions explique une différence de comportement. En particulier, **les cations qui seront petits et fortement chargés,** vont créer en leur voisinage un champ électrique intense susceptible d'attirer à eux des charges négatives : on dit qu'ils **sont polarisants**.

A l'inverse, **les anions sont de taille importante**. Leurs électrons périphériques seront donc peu retenus par le noyau ; ils vont donc facilement se déformer dans un champ électrique : on dit qu'ils sont polarisables.

## Document 9 : Caractère métallique

L'électronégativité est un outil essentiel de compréhension des propriétés de la matière.

- On peut relier atome électronégatif et caractère oxydant puisque ces deux propriétés consistent à capter des électrons. Réciproquement on peut relier atome électropositif et caractère réducteur.
- On peut également en déduire le <u>caractère métallique</u>.



Un bloc de métal est constitué d'un ensemble de cations de l'élément entourés d'une mer d'électrons de valence perdus par les atomes. Cette mer d'électrons explique le caractère conducteur du métal. Seuls les éléments ayant de faibles électronégativités peuvent former des solides métalliques, parce que eux seuls perdent facilement des électrons. On peut ainsi corréler l'évolution du caractère métallique dans la classification périodique des éléments avec l'évolution de l'électronégativité.

 100	 107	 7.1									
		= ME	TAUX								
							Al	Al	Al	Al	Al
							Ga	Ga	Ga	Ga	Ga
								Sn	Sn	Sn	Sn
					I			Pb	Pb Bi	Pb Bi	Pb Bi

- On peut déduire les ions préférentiels obtenus : les atomes électronégatifs forment des anions, les électropositifs (les métaux) forment des cations.
- On peut prévoir la polarisation des liaisons, ce qui nous permettra de comprendre la réactivité des molécules.

#### Les oxydes :

On appelle oxyde tout composé binaire dans lequel O est au nombre d'oxydation –II (correspond à O<sup>2-</sup>)

L'oxygène réagit violemment avec les métaux alcalins et alcalino-terreux (qui sont peu électronégatifs) pour donner des oxydes ioniques très stables. Ceci a pour conséquence de rendre ces oxydes très peu solubles dans l'eau. En fait, l'ion O<sup>2-</sup> est instable en solution aqueuse; les oxydes ioniques réagissent donc avec l'eau pour donner les hydroxydes correspondant.

Par exemple :  $Na_2O + H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2OH^-$  . On dit donc que ces oxydes sont basiques.

- A l'inverse, la majeure partie des éléments du groupe p (que l'on appelle les non-métaux), forme des composés covalents avec l'oxygène (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>,...). Ces oxydes sont solubles dans l'eau et présentent un caractère acide. Ainsi, l'hydrolyse de CO<sub>2</sub> donne H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, celle de SO<sub>3</sub> donne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>...
- On trouve enfin des oxydes amphotères. On les observe pour les éléments : Be, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, les métaux de transition (pour certains nombres d'oxydation).
  - Ainsi, pour les nombres d'oxydation bas, les oxydes sont généralement basiques ; pour des nombres d'oxydation élevés, les oxydes sont généralement acides et pour les nombres d'oxydation intermédiaires, on trouve des oxydes amphotères.

Ex : VO et  $V_2O_3$  sont basiques ;  $VO_2$  est amphotère et  $V_2O_5$  est acide.