

Cours 5 de chimie 1
LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS - OU CLASSIFICATION DE
MENDELEIEV

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

V.1. Historique

Au XIX^e siècle, seulement une soixantaine d'éléments étaient connus. Les chimistes avaient constaté que certains éléments avaient des propriétés chimiques relativement semblables. Ces éléments semblaient former des familles relativement homogènes. Par exemple la famille des Halogènes (Fluor, Chlore, Brome et Iode) ou celles des métaux alcalins (Lithium, Sodium et Potassium). On chercha donc à classer les éléments de manière à faire apparaître ces familles.

La classification périodique telle que nous la connaissons est essentiellement due à MENDELEIEV. En 1870 il publia une table dans laquelle les éléments étaient sensiblement classés par ordre de masses atomiques. D'autre part, les éléments ayant des propriétés semblables étaient classés sur la même colonne.

Pour que sa classification tienne compte des familles il n'hésita pas à inverser l'ordre de certains éléments et à laisser des cases vides. Il pensait qu'on découvrirait plus tard les éléments manquants. Il décrivit par avance les propriétés que devraient avoir ces éléments. Ces éléments furent bien découverts par la suite et ils présentaient bien les propriétés prévues.

V.2. La Classification périodique moderne

Le critère de classement des éléments n'est plus la masse atomique, mais le numéro atomique Z. On classe donc les éléments par ordre croissant de Z en respectant de plus la règle de Klechkowski.

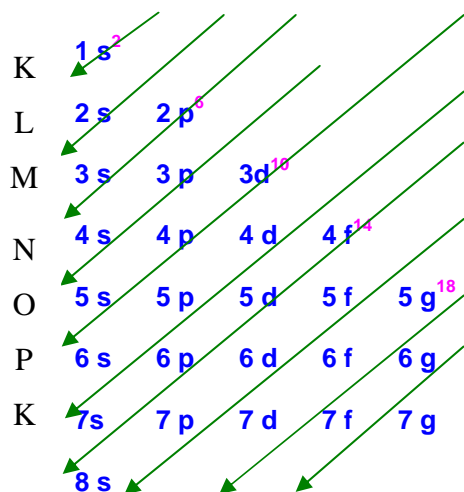
La place d'un élément dans la classification est donc directement reliée à sa configuration électronique.

Comme la couche de valence fixe les propriétés chimiques, les éléments ayant une couche de valence semblable auront des propriétés sensiblement identiques.

La notion de famille est ainsi simplement justifiée.

V.3. Principe de construction

A une ligne correspond sensiblement une valeur de n. Les éléments ayant même configuration sont placés dans une même colonne. On suit de plus strictement la règle de Klechkowski.



La première ligne correspond au remplissage de la couche K (n = 1) et contient donc 2 éléments de configurations 1 s¹ et 1 s².

La deuxième ligne correspond au remplissage de la couche L (n = 2) et contient donc 8 éléments de configurations $2s^1, 2s^2, 2p^1, 2p^2, 2p^3, 2p^4, 2p^5$ et $2p^6$.

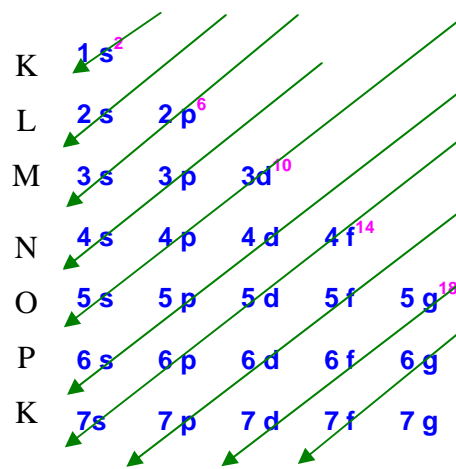
La troisième ligne devrait contenir les éléments correspondant au remplissage de la couche M (n=3) soit 18 au total : $3s^2, 3p^6$ et $3d^{10}$. Mais d'après Klechkowski, le niveau 3d se remplit après le niveau 4s. Pour cette raison le niveau 3d fera partie de la quatrième ligne et non de la troisième. Finalement la troisième ligne contient 8 éléments de configuration : $3s^2, 3p^6$.

La quatrième ligne devrait contenir les éléments correspondant au remplissage de la couche N (n=4) soit 32 au total : $4s^2, 4p^6, 4d^{10}$ et $4f^{14}$. Mais d'après Klechkowski, le niveau 4d se remplit après le niveau 5s. Pour cette raison le niveau 4d fera partie de la cinquième ligne et non de la quatrième. De même, le niveau 4f se remplit après le niveau 6s. Pour cette raison le niveau 4f fera partie de la sixième ligne et non de la quatrième. Pour des raisons de commodité (manque de place) les sous-couches f sont placées en bas et à droite du tableau périodique. Finalement, la quatrième ligne contiendra 18 éléments de configurations : $4s^2, 4d^{10}, 4p^6$.

La cinquième ligne devrait contenir les éléments correspondant au remplissage de la couche O (n=5) soit 50 au total : $5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 5f^{14}$ et $5g^{18}$. (En fait les niveaux g n'existent pas pour les éléments connus actuellement et il n'y a pas lieu d'en tenir compte.). Mais d'après Klechkowski, le niveau 5d se remplit après le niveau 6s. Pour cette raison le niveau 5d fera partie de la sixième ligne et non de la cinquième. De même, le niveau 5f se remplit après le niveau 7s. Pour cette raison le niveau 5f fera partie de la septième ligne et non de la cinquième. Finalement, la cinquième ligne contiendra 18 éléments de configurations : $5s^2, 5d^{10}, 5p^6$.

La sixième ligne devrait contenir les éléments correspondant au remplissage de la couche P (n=6) soit 72 au total : $6s^2, 6p^6, 6d^{10}, 6f^{14}, 6g^{18}, 6h^{22}$. Les niveaux 6f, 6g et 6h ne sont de toute manière jamais utilisés pour les éléments connus à l'heure actuelle. Mais d'après Klechkowski, le niveau 6d se remplit après le niveau 7s. Pour cette raison le niveau 6d fera partie de la septième ligne et non de la sixième. Finalement, la sixième ligne contiendra 32 éléments de configurations : $6s^2, 6d^{10}, 6p^6, 6f^{14}$.

Une ligne se commence toujours avec s et se finit toujours avec p.
On suit strictement la règle de Klechkowski.



1s ¹	1s ²																
2s ¹	2s ²											2p ¹	2p ²	2p ³	2p ⁴	2p ⁵	2p ⁶
3s ¹	3s ²											3p ¹	3p ²	3p ³	3p ⁴	3p ⁵	3p ⁶
4s ¹	4s ²	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹	3d ¹⁰	4p ¹	4p ²	4p ³	4p ⁴	4p ⁵	4p ⁶
5s ¹	5s ²	4d ¹	4d ²	4d ³	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ⁹	4d ¹⁰	5p ¹	5p ²	5p ³	5p ⁴	5p ⁵	5p ⁶
6s ¹	6s ²	5d ¹	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸	5d ⁹	5d ¹⁰	6p ¹	6p ²	6p ³	6p ⁴	6p ⁵	6p ⁶
7s ¹	7s ²	6d ¹	6d ²	6d ³	6d ⁴	6d ⁵	6d ⁶	6d ⁷	6d ⁸	6d ⁹	6d ¹⁰	7p ¹	7p ²	7p ³	7p ⁴	7p ⁵	7p ⁶

4f ¹	4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴
5f ¹	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁵	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁸	5f ⁹	5f ¹⁰	5f ¹¹	5f ¹²	5f ¹³	5f ¹⁴

V.4. classification et configuration électronique

Si on connaît la place dans la classification, on en déduit immédiatement la configuration électronique (et inversement).

IA	IIA																				
	1s ²																				
2s ¹		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
	3s ²	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA				
4s ¹	4s ²	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹	3d ¹⁰	2p ¹	2p ²	2p ³	2p ⁴	2p ⁵	2p ⁶				
5s ¹	5s ²	4d ¹	4d ²	4d ³	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ⁹	4d ¹⁰	3p ¹	3p ²	3p ³	3p ⁴	3p ⁵	3p ⁶				
6s ¹	6s ²	5d ¹	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸	5d ⁹	5d ¹⁰	4p ¹	4p ²	4p ³	4p ⁴	4p ⁵	4p ⁶				
7s ¹		6d ¹	6d ²	6d ³	6d ⁴	6d ⁵	6d ⁶	6d ⁷	6d ⁸	6d ⁹	6d ¹⁰	5p ¹	5p ²	5p ³	5p ⁴	5p ⁵	5p ⁶				
												6p ¹	6p ²	6p ³	6p ⁴	6p ⁵	6p ⁶				
												7p ¹	7p ²	7p ³	7p ⁴	7p ⁵	7p ⁶				
		4f ¹	4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴						
		5f ¹	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁵	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁸	5f ⁹	5f ¹⁰	5f ¹¹	5f ¹²	5f ¹³	5f ¹⁴						

V.4.1. Exceptions à la règle de Klechkowski : l'élément garde sa place normale.

Exemple : Cu, Ag, Au d⁹ s² d'après Klechkowski ⇒ d¹⁰ s¹ configuration réelle restent tout de même en colonne 11 et ne passent pas en colonne 12. **Bloc f :** un électron d est placé avant que les électrons f n'apparaissent.

V.4.2. Les différents blocs de la Classification Périodique

Bloc s		Bloc d										Bloc p									
H																	He				
Li	Be																				
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	B	C	N	O	F	Ne				
K	Ca	Y	Sr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
Rb	Sr	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Cs	Ba	Ac										In	Sb	Te	I	Xe					
Fr	Ra											Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Em	Md	No	Lr						

Cas de l'Hélium : Bien qu'appartenant au bloc s (1s²), celui-ci est placé dans le bloc p (groupe des gaz rares).

V.4.3. Les Familles d'éléments : Certaines familles ont reçues des noms particuliers à connaître. Ligne = période et Colonne = famille (ou groupe).

		1 : Alcalins		17 : Halogènes		16 : Chalcogènes															
		2 : Alcalino-terreux		18 : Gaz Rares																	
1	2																18				
H		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	He				
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn		Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Y	Sr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	Ac										Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra																				
		Ce	Pr	Nd	P	S	Eu	Gd	Tb	Di	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
		Th	Pa	U	Np	Pu	A	C	Bk	Cf	Es	E	Md	No	Lr						

Blocs d et f : éléments de transition
Bloc f = Terres rares

V.5. Métaux et non métaux

H		Non métal (ou métalloïde)										Métal										He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne						
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac																					
Ce		Pr	Nd	P	S	Eu	Gd	Tb	Di	Ho	Er	T	Yb	Lu									
Th		Pa	U	Nb	Pu	A	C	Bk	Cf	Es	E	Md	No	Lr									

V.5.1. Critères de reconnaissance chimique

Les métaux donnent des Cations, leurs oxydes sont basiques. Exemple : $Mg \rightarrow Mg^{2+}$ et $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$.
 Les non-métaux donnent des Anions, leurs oxydes sont acides. Exemple : $S \rightarrow S^{2-}$ et $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$. La « frontière » n'est pas nettement tranchée : les semi-métaux (semi-conducteurs) utilisés en électronique (Si, Ge, As, Sb) sont intermédiaires entre métaux et métalloïdes.

V.5.1.1. Règle de Sanderson : Un élément est métallique si le nombre d'électrons de sa couche de n le plus élevé est inférieur ou égal au numéro de sa période. (Sauf H et Ge).

Exemples : Mg : $Z = 12 = 10 + 2 \Rightarrow (Ne) 3s^2$, 2 électrons sur $n=3$ et appartient à la période 3 $\Rightarrow 2 < 3 \Rightarrow$ Mg est un métal. Bi : $Z = 83 = 54 + 15 \Rightarrow (Xe) 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$, 5 électrons sur $n=6$ et appartient à la période 6 $\Rightarrow 5 < 6 \Rightarrow$ Bi est un métal.

Classification avec symboles et numéros atomiques

1 H																2 He					
3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg															13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 Ac																			
58 Ce		59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu							
90 Th		91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr							

Attention : le Bloc f s'intercale entre les colonnes 3 et 4.

V.6. Ions les plus stable des éléments S et P

Attention aux pièges : les métaux donnent des cations et pas des anions. Les semi-métaux peuvent donner des anions et des cations (Sb par exemple).

1	2	13	14	15	16	17	18
s ¹	s ²	p ¹	p ²	p ³	p ⁴	p ⁵	p ⁶
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra						

↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	
X⁺	X²⁺	X³⁺	X⁴⁺ X⁴⁻	X³⁻	X²⁻	X⁻	

CONCLUSION

En résumé, on classe les éléments par ordre de numéro atomique croissant, chaque ligne commençant par le remplissage de n^{ième} couche (sous-couche ns). Dans une ligne ou période, on classe les éléments appartenant à la même couche. Dans une colonne, les éléments ayant même structure électronique externe ou même nombre d'électrons de valence. Tous les éléments du bloc s et p sont du sous-groupe A. Les éléments du bloc d dont la sous couche d est incomplètement remplie sont les métaux de transition et du sous group B.

V.7. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments :

V.7.1. Valeurs de Z* pour un électron de valence des éléments des blocs s et p

H								He
1								1.7
Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
1.3	1.95	2.6	3.25	3.9	4.55	5.2		5.85
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
2.2	2.85	3.5	4.15	4.8	5.45	6.1		6.75
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
2.2	2.85	5	5.65	6.3	6.95	7.6		8.25
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
2.2	2.85	5	5.65	6.3	6.95	7.6		8.25

V.7.1.1. Variation de Z*

Sur une ligne de la classification, Z* augmente régulièrement de la gauche vers la droite. Pour les lignes 2 et 3, en l'absence d'électrons d ou f, il est facile de prévoir simplement cette évolution. Pour passer d'un élément au suivant, on ajoute un proton dans le noyau et un électron sur la couche de Valence. L'électron ajouté fait partie du même groupe de Slater et son effet d'écran est donc de $\sigma = 0,35$. Z augmente de 1 (ajout d'un proton). $\sum\sigma$ augmente de 0,35 (ajout d'un électron dans la même couche). Z* = Z - $\sum\sigma$ augmente donc de 1 - 0,35 = 0,65.

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1.3	1.95	2.6	3.25	3.9	4.55	5.2	5.85

Sur une même colonne Z* augmente légèrement, puis devient constant quand on se déplace de haut en bas.

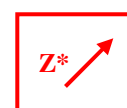
H	Li	Na	K	Rb
1	1.3	2.2	2.2	2.2

Cette variation étant très faible, on pourra en première approximation la négliger.

+0.65

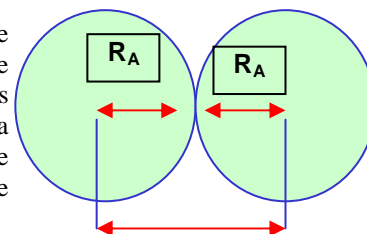
Sens d'augmentation de Z^* dans la classification.

~cte



V.7.2. La taille des atomes

On suppose que les atomes ont une symétrie sphérique. Le rayon de la sphère correspondante sera appelé le rayon atomique. Il existe plusieurs définitions différentes de ce rayon atomique, la définition la plus concrète est celle du rayon de covalence des atomes. Le rayon de covalence d'un atome est une donnée expérimentale. Supposons la molécule A_2 , dans cette molécule il existe une liaison A - A dont la longueur est mesurable expérimentalement. Par définition, le rayon de covalence de l'atome A sera la moitié de cette distance de liaison. $R_{Cov}(A) = d_{A-A} / 2$



Les données expérimentales montrent que sur une ligne le rayon de covalence diminue quand on se déplace de gauche à droite. Le modèle de Bohr donne l'expression du rayon des orbites permises pour les atomes hydrogénoïdes. $R = a_0 [n^2 / Z]$ Avec $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$. Pour les atomes polyélectroniques on remplace Z par Z^* et on suppose que le rayon de l'atome est proportionnel à l'orbite de Bohr correspondant à la couche de valence de l'atome considéré. $R = a_0 [n^{*2} / Z^*]$, Le rayon ainsi défini est appelé rayon atomique de l'élément. Pour comparer la taille de deux atomes il suffit donc de comparer le rapport $[n^{*2} / Z^*]$ de ceux-ci.

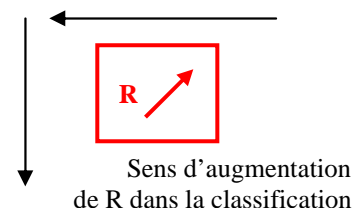
$$P : n = 3 \text{ et } Z^* = 4,8 \Rightarrow n^{*2} / Z^* = 1,875$$

$$\text{Prévision : } R_F < R_P, \text{ expérimental : } R_F = 0,72 \text{ \AA} < R_P = 1,06 \text{ \AA}$$

$$F : n = 2 \text{ et } Z^* = 5,2 \Rightarrow n^{*2} / Z^* = 0,77$$

V.7.2.1. Variation du Rayon atomique

Sur une ligne n est constant et Z^* augmente de gauche à droite n^{*2} / Z^* va donc bien diminuer de gauche à droite. Sur une colonne n augmente du haut vers le bas, Z^* augmente très légèrement de haut en bas (sensiblement constant). L'effet de l'augmentation de n^2 l'emporte largement sur l'augmentation de Z^* et le rayon atomique augmente bien de haut en bas sur une colonne de la classification périodique.

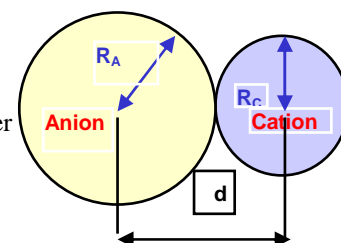


V.7.2.2. Formule empirique de calcul du rayon de covalence d'un atome

Si la comparaison des n^{*2} / Z^* permet de classer qualitativement les atomes par ordre de tailles, elle ne permet pas d'obtenir la valeur réelle du rayon de covalence. D'autre part, on observe quelques inversions dans l'ordre des rayons atomiques. C'est pourquoi une formule empirique qui permet le calcul a priori du rayon de covalence d'un atome avec une précision moyenne de l'ordre de 3% a été mise au point. $R_{Cov}(A^\circ) = 0,215 n^{*2} / Z^* + 0,148 n^* + 0,225$, avec : Avec $n^* = n$ pour $n = 2$ et $n = 3$; $n^* = 3,7$ pour $n = 4$ et $n^* = 4$ pour $n = 5$.

V.7.2.3. Les rayons ioniques

Pauling a déterminé les rayons ioniques en supposant que comme pour les atomes neutres, ils étaient sensiblement proportionnel à n^2 / Z^* . Expérimentalement, on peut déterminer les distances de contact des anions et des cations dans les cristaux de solides ioniques (cristallographie). Pauling a posé que ces distances de contact étaient simplement égales à la somme des rayons des deux ions.



$$R_A = k n_A^2 / Z_A^*$$

$$R_C = k n_C^2 / Z_C^* \Rightarrow \frac{R_A}{R_C} = \frac{n_A^2 Z_A^*}{n_C^2 Z_C^*} \Rightarrow R_A = \frac{n_A^2 Z_A^*}{n_C^2 Z_C^*} R_C, \text{ Avec : } K = \frac{n_A^2 Z_A^*}{n_C^2 Z_C^*} \Rightarrow R_A = K * R_C$$

$$d = R_A + R_C \Rightarrow d = R_C + K * R_C \Rightarrow d = R_C(1 + K) \Rightarrow R_C = \frac{d}{1 + K} \text{ et } R_A = \frac{K * d}{1 + K}$$

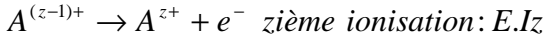
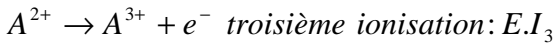
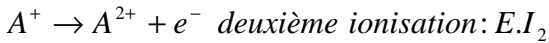
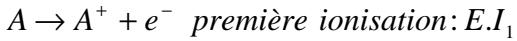
L'ajout d'un ou plusieurs électrons augmente l'effet d'écran et diminue donc Z^* ce qui fait augmenter le rayon. Les anions sont donc toujours plus gros que leurs atomes neutres d'origine. Inversement, si on enlève des électrons l'effet d'écran diminue donc Z^* augmente ce qui fait diminuer le rayon. Les cations sont donc toujours plus petits que leurs atomes neutres d'origine.

Exemples

$$Li \quad R = 1,23 \text{ \AA}, \quad Li^+ \quad R = 0,60 \text{ \AA}; \quad Al \quad R = 1,25 \text{ \AA}, \quad Al^{3+} \quad R = 0,50 \text{ \AA}; \quad F \quad R = 0,64 \text{ \AA}, \quad F^- \quad R = 1,36 \text{ \AA}.$$

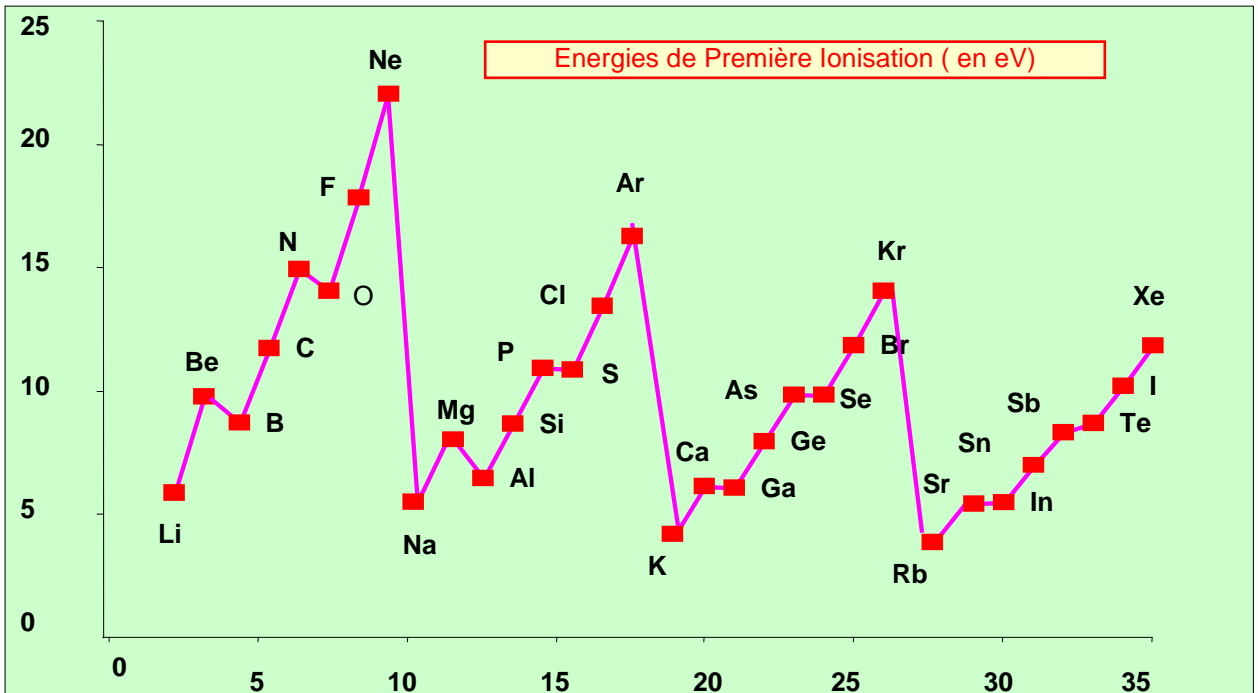
V.7.3. Energies d'ionisation successives

Il s'agit des énergies associées aux réactions suivantes :



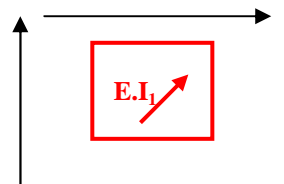
Ces énergies sont toujours positives car il faut fournir de l'énergie pour arracher l'électron à l'attraction, du noyau.

V.7.3.1. Energies de Première Ionisation des éléments s et p



V.7.3.2. Variation de E.I 1

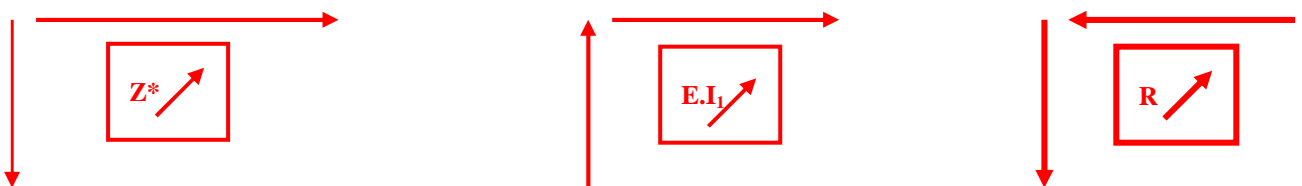
Le graphique précédent montre que globalement: dans une même ligne E.I₁ augmente de gauche à droite, par contre dans une même colonne E.I₁ diminue de haut en bas. L'évolution sur une ligne présente des accidents.



Sens d'augmentation de E.I₁ dans la classification

Pour retenir facilement ce résultat, on considère souvent que c'est la valeur de Z^* qui fixe la valeur de $E.I_1$. En effet si Z^* est grand, l'électron est soumis à une forte attraction du noyau et est donc difficile à arracher d'où une forte valeur de $E.I_1$. Inversement, si Z^* est petit l'électron est faiblement attiré par le noyau, donc facile à arracher et $E.I_1$ est faible.

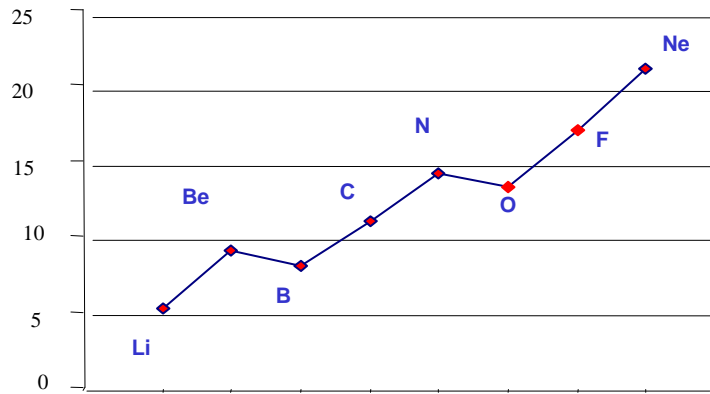
En fait, $E.I_1$ varie en sens inverse du rayon atomique. Cela est logique si l'on considère que dans un atome petit, les électrons sont près du noyau, donc fortement attirés par celui-ci et difficiles à arracher d'où une forte valeur de $E.I_1$. Raisonement inverse pour les gros atomes.



L'énergie d'ionisation varie en sens inverse du rayon atomique

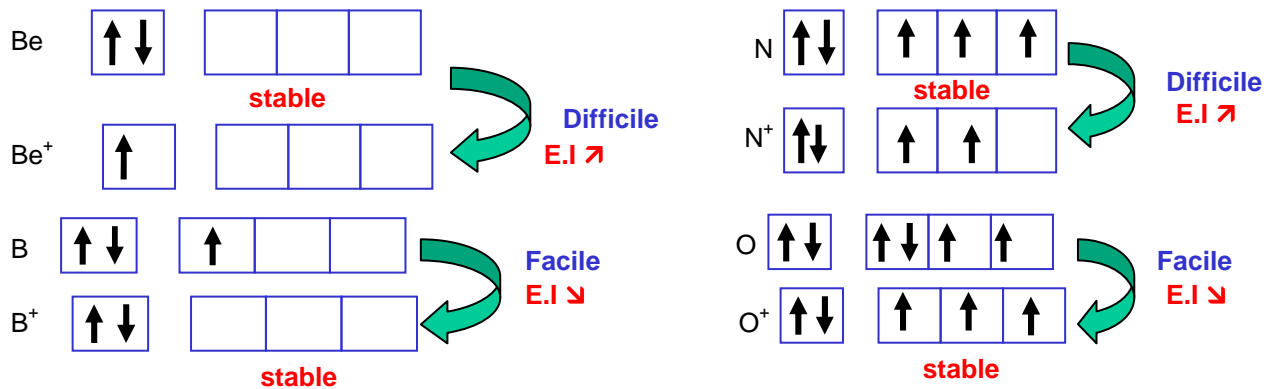
Anomalies

Élément	E.I ₁ (eV)
Li	5,4
Be	9,3
B	8,3
C	11,3
N	14,5
O	13,6
F	17,4
Ne	21,6



On constate des accidents dans la courbe d'évolution des valeurs des énergies d'ionisation sur une ligne de la classification. Ainsi Be et N ont des énergies de première ionisation anormalement élevées. Inversement, B et O ont des énergies de première ionisation anormalement basses. Des accidents du même type mais moins spectaculaires se produisent pour les autres lignes de la classification.

Les atomes ou ions possédant une sous couche totalement remplie ou à 1/2 remplie présentent une grande stabilité. Si c'est l'atome neutre qui est très stable, l'énergie d'ionisation sera anormalement élevée, inversement si c'est l'ion formé qui est très stable, l'énergie d'ionisation sera anormalement basse.



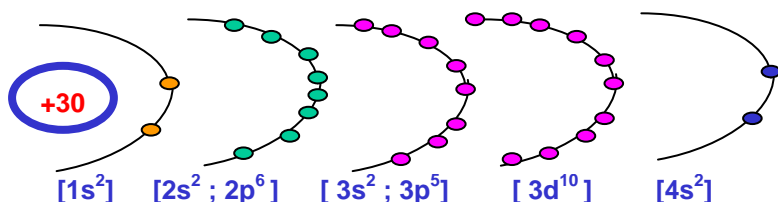
Les 10 premières énergies d'ionisation successives des éléments : Li à Na

	E.I ₁	E.I ₂	E.I ₃	E.I ₄	E.I ₅	E.I ₆	E.I ₇	E.I ₈	E.I ₉	E.I ₁₀
Li	5,4	75,6	122,5							
Be	9,3	18,2	153,9	217,7						
B	8,3	25,2	37,9	259,4	340,2					
C	11,3	24,4	47,9	64,5	392	489				
N	14,5	29,6	47,5	77,5	97,9	552,1	667			
O	13,6	35,1	54,9	77,4	113,9	138,1	739,3	871,4		
F	17,4	35	62,1	87,1	114,2	157,2	185,2	954	1104	
Ne	21,6	41	63,5	97,1	126,2	157,9	207,3	239,1	1196	1362
Na	5,1	47,3	71,6	98,9	138,4	172,2	208,5	264,2	300	1465

Un brusque saut est observé pour l'ion dont la configuration correspond à celle d'un gaz rare (changement de couche).

Les électrons partent dans l'ordre inverse de leur énergie. Cette énergie est d'abord fonction du Z* de l'électron. C'est l'électron qui a le Z* le plus faible qui sera arraché le premier.

Exemple du Zinc Z = 30.



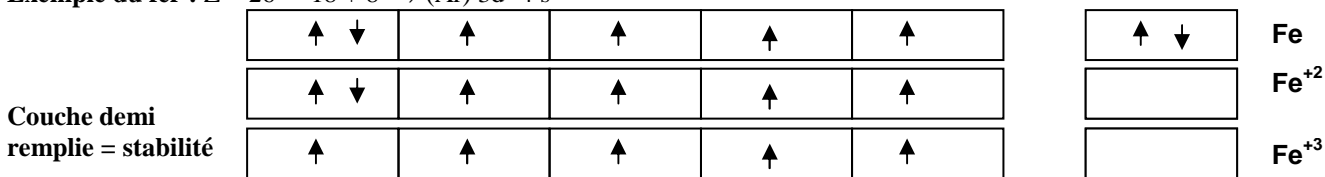
$$Z^*_{4s} = 30 - (1 * 0.35) - (18 * 0.85) - (8 * 1) - (2 * 1) = 4,35$$

$$Z^*_{3d} = 30 - (9 * 0.35) - (8 * 1) - (8 * 1) - (2 * 1) = 8,85$$

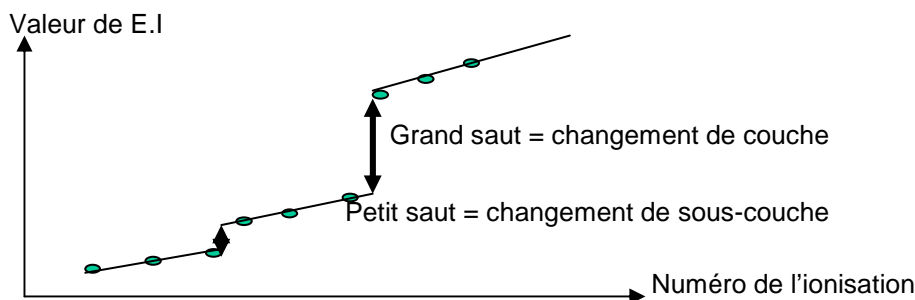
Les électrons 4 s seront arrachés les premiers.

Ce résultat reste valable pour tous les éléments du bloc d, qui tous, perdront d'abord leurs deux électrons s avant d'éventuellement perdre un ou plusieurs de leurs électrons d..

Exemple du fer : $Z = 26 = 18 + 8 \Rightarrow (\text{Ar}) 3d^6 4s^2$



Si on porte sur un graphique les valeurs des énergies successives d'ionisation en fonction de leur numéro. On retrouve les notions de couches et de sous-couches. En effet, un changement de couche se manifeste par un saut important. Un changement de sous couche se manifeste par un saut plus petit.



V.7.4. Energie de fixation électronique

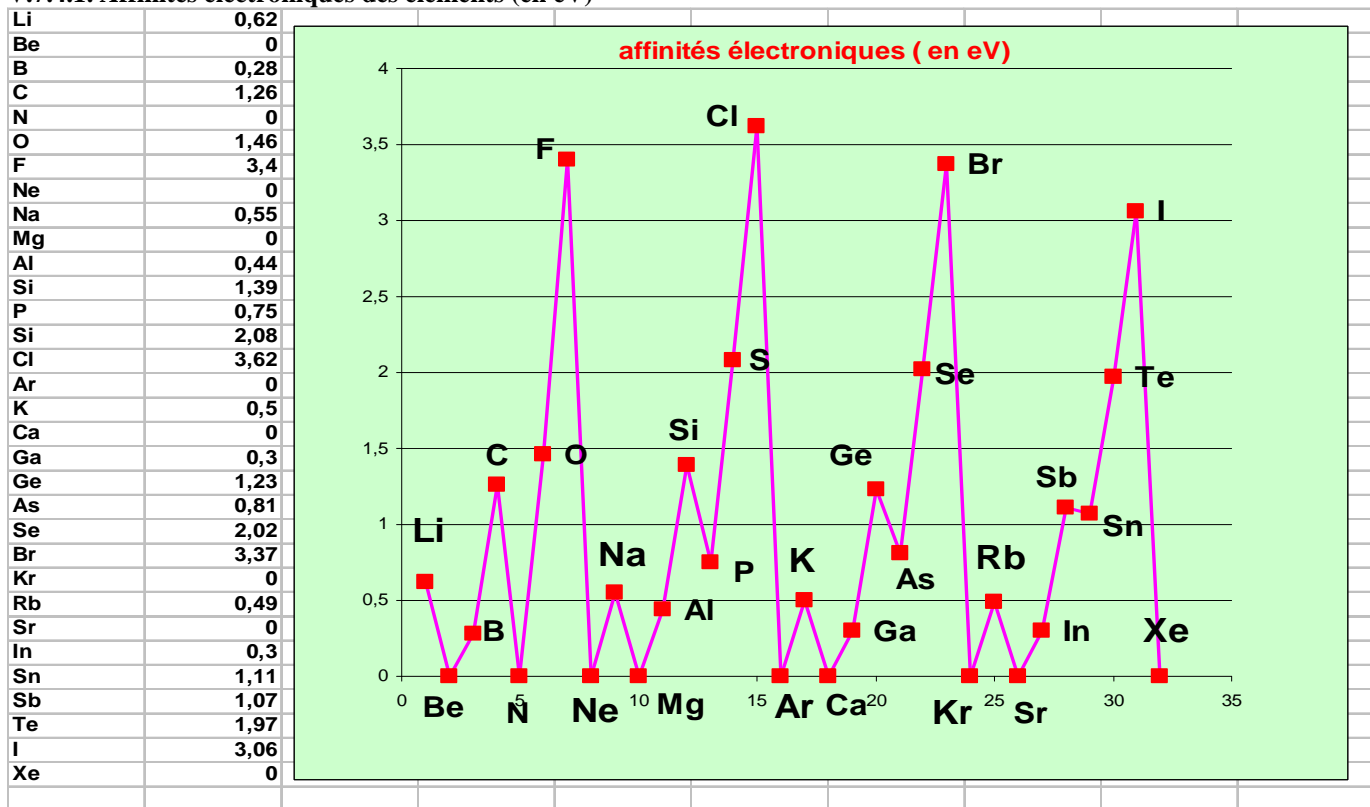
C'est l'énergie de la réaction de fixation d'un électron à l'atome neutre pour obtenir un anion. $A + e^- \rightarrow A^-$; Cette énergie de fixation électronique est généralement négative. Il y a dégagement d'énergie. Dans les tables, pour éviter d'écrire un signe moins, on donne l'opposé de cette énergie de fixation électronique. Cette grandeur tabulée est appelée **Affinité Electronique E. A.**

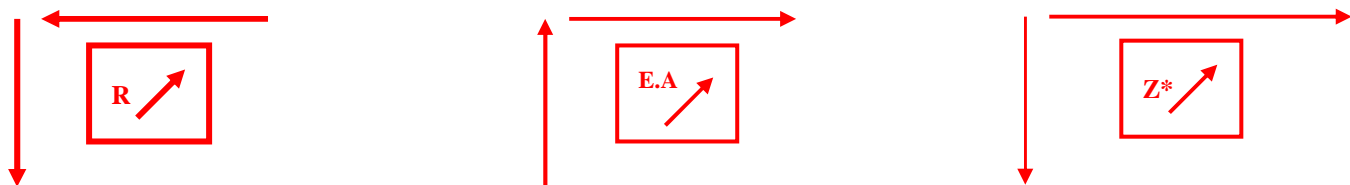
Si les énergies d'ionisation successives sont des grandeurs facilement mesurables expérimentalement, il n'en est pas de même pour les énergies successives de fixation électronique. Seule la première est connue, et pas pour tous les éléments. L'électroaffinité varie sensiblement comme l'énergie de première ionisation.

En effet un atome, qui fixe facilement un électron (EA élevée) en perd difficilement un (EI élevé) Halogènes. Inversement un atome qui fixe difficilement un électron (EA faible) le perdra facilement (EI faible) (Alcalins).

On observe des anomalies du même genre que celles observées pour les E.I. Le calcul à priori des électroaffinités est semblable à celui de E.I mais l'accord entre valeur calculée et expérimentale est souvent très mauvais.

V.7.4.1. Affinités électroniques des éléments (en eV)

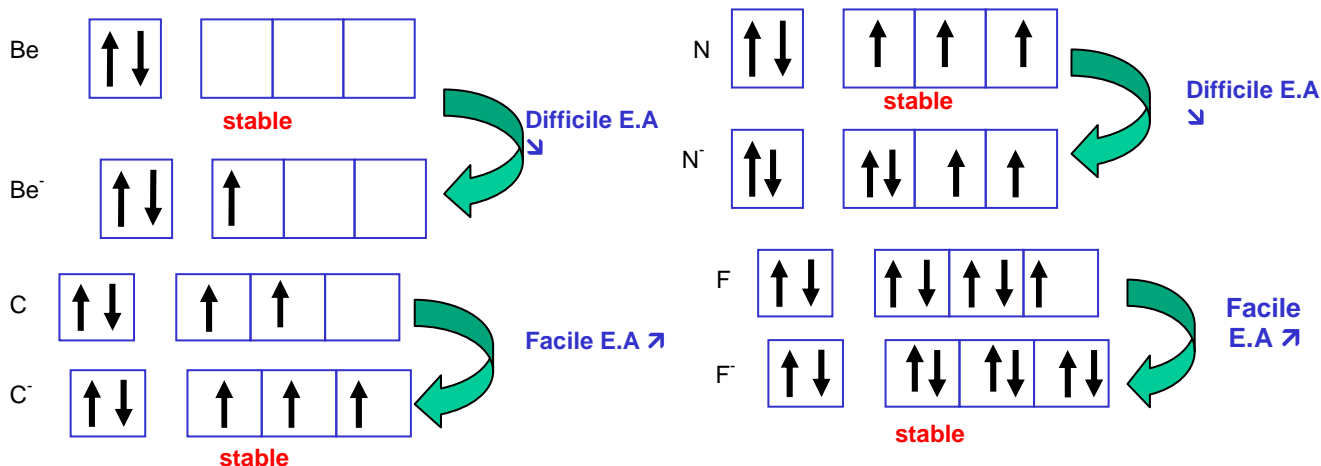
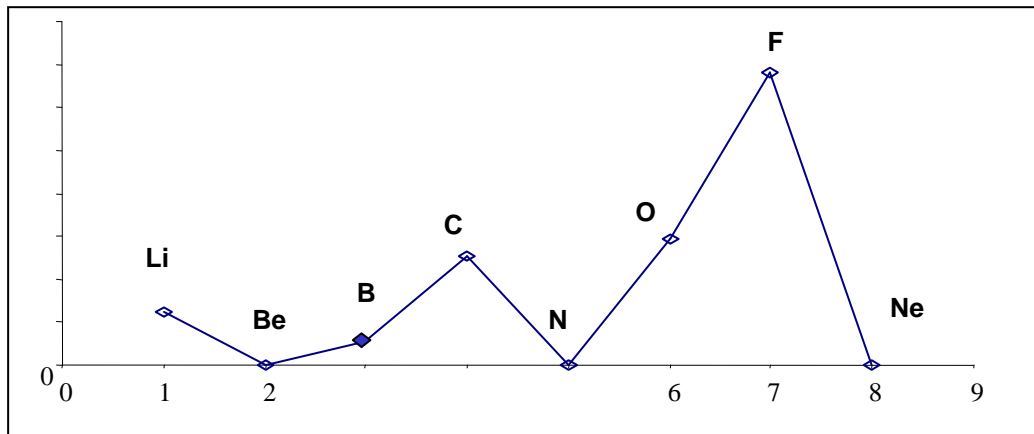




Sens d'augmentation de $E.A_1$ dans la classification
L'électroaffinité varie comme l'énergie d'ionisation, en sens inverse du rayon atomique.

Anomalies

Li	0,62
Be	0
B	0,28
C	1,26
N	0
O	1,46
F	3,4
Ne	0



V.7.5. Electronégativité

L'électronégativité caractérise la tendance qu'a un atome à attirer les électrons à lui. C'est une notion intuitive très utilisée par les chimistes, pour prévoir certaines propriétés atomiques ou moléculaires. Il n'existe pas de définition très précise de l'électronégativité. Trois échelles différentes sont utilisées pour mesurer cette tendance des atomes à attirer plus ou moins fortement les électrons. L'électronégativité s'exprimera sans unité (Selon l'échelle utilisée on obtiendrait une unité différente.).

V.7.5.1. Echelle de Pauling

Cette échelle est la première qui fut utilisée et est toujours la plus employée par les chimistes. Dans cette échelle, la différence d'électronégativité entre deux éléments est évaluée par la formule : $(\Delta X)^2 = E_{AB} - \sqrt{E_{AA} * E_{BB}}$. E_{AB} , E_{AA} et E_{BB} sont les énergies des liaisons A-B, A-A et B-B exprimée en Ev. L'élément de référence est le Fluor auquel Pauling a attribué une électronégativité de $X_F = 4$

V.7.5.2. Echelle de Mulliken

$$X_M = \frac{1}{2}(E.I_1 + E.A)$$

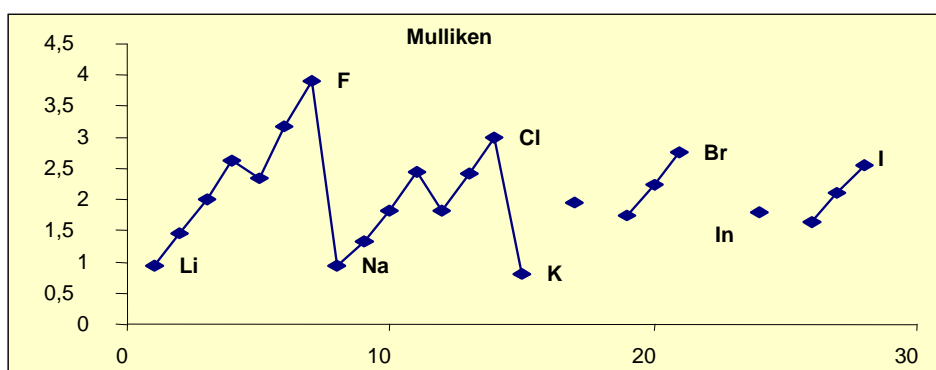
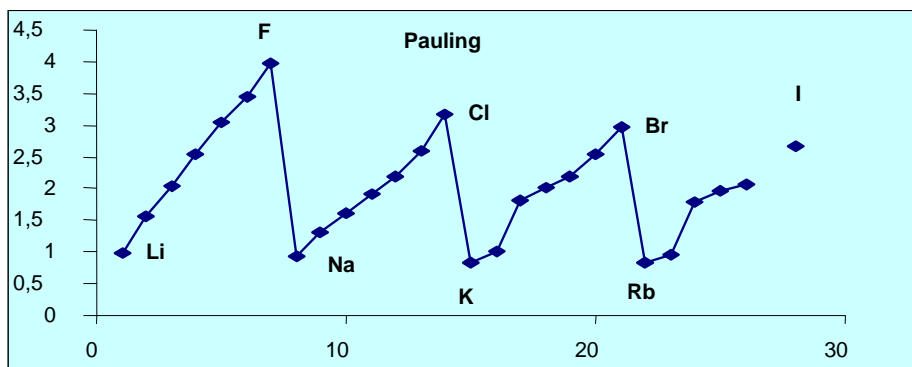
Originellement, Mulliken avait défini l'électronégativité comme étant la moyenne entre

l'énergie de première ionisation et l'électroaffinité de l'élément. Un atome très électronégatif attire fortement les électrons, il sera donc difficile de lui en arracher un (E.I. élevé) et inversement facile de lui en rajouter un (E.A élevé).

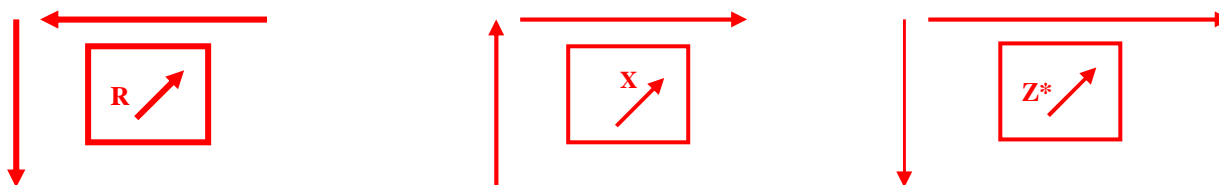
Pour que cette échelle donne des valeurs du même ordre de grandeur que celle de Pauling le coefficient $\frac{1}{2}$ est modifié d'une façon arbitraire tel que : $X_M = 0.21(E.I_1 + E.A)$.

V.7.5.3. Electronégativités des éléments

	Pauling	Mulliken
Li	0,98	0,94
Be	1,57	1,46
B	2,04	2,01
C	2,55	2,63
N	3,04	2,33
O	3,44	3,17
F	3,98	3,91
Na	0,93	0,93
Mg	1,31	1,32
Al	1,61	1,81
Si	1,9	2,44
P	2,19	1,81
S	2,58	2,41
Cl	3,16	3
K	0,82	0,8
Ca	1	
Ga	1,81	1,95
Ge	2,01	
As	2,18	1,75
Se	2,55	2,23
Br	2,96	2,76
Rb	0,82	
Sr	0,95	
In	1,78	1,8
Sn	1,96	
Sb	2,05	1,65
Te		2,1
I	2,66	2,56



Les discontinuités dans l'échelle de Mulliken correspondent aux éléments pour lesquels l'affinité électronique est inconnue.



Sens d'augmentation de X dans la classification

L'électronégativité varie comme l'énergie d'ionisation, en sens inverse du rayon atomique.

Un atome petit à ses électrons de valence plus proches qu'un atome gros, les atomes petits attirent donc mieux les électrons que les gros et sont donc plus électronégatifs. Les éléments les plus électronégatifs sont les métalloïdes en haut et à droite de la classification. Très électronégatifs, il est normal qu'ils donnent des Anions. Les éléments les moins électronégatifs sont les métaux (en bas et à gauche), il est normal qu'ils donnent des cations. Les 4 éléments les plus électronégatifs sont F, O, N et Cl. L'ordre varie selon l'échelle utilisée : **Pauling** : $F > O > Cl > N$, **Mulliken** : $F > Cl > O > N$.