

Chapitre 2 : Périodicité et étude approfondie des propriétés des éléments (résumé)

1. Périodicité et étude approfondie des propriétés des éléments :

- **Historique :**

- Plusieurs chimistes ont proposé des classements de certains éléments :

1830 : **J.W. Dobereiner** propose une **classification de certains éléments en triade** : les métaux et les halogènes.

Mars 1864 : **Newlands** suggère une **classification périodique où les éléments seraient rangés par ordre de masse croissant**, tout élément ayant des propriétés chimiques semblables à celui se situant à 8 cases de lui.

Plus tard (en 1869), **D. Mendeleïev** publie un **tableau périodique où les éléments sont rangés par masse atomique croissante** dans des cases. Il classa les éléments chimiques dans un tableau qui regroupe dans chaque colonne des éléments ayant des propriétés chimiques voisines (ces éléments constituent une famille). On ne connaissait alors qu'une soixantaine d'éléments et on ne disposait d'aucune information sur la structure de l'atome, ni bien sûr d'aucun modèle théorique susceptible d'en décrire les propriétés..

- Les éléments de propriétés chimiques voisines sont appelés **groupes** et les lignes horizontales sont appelées **périodes**.

- **Présentation de la classification :**

La classification périodique des éléments vérifie les propriétés suivantes :

- Elle contient **18 colonnes (groupes)** et **7 lignes (périodes)**.
- Les éléments sont **classés par numéro atomique Z croissant**, de (hydrogène) à (ununoctium Uno).
- Chaque période **commence par un alcalin et se termine par un gaz rare**.
- Les éléments d'une même colonne ont des propriétés chimiques et physiques voisines. On distingue :

- Colonne 1 : les métaux alcalins
- Colonne 2 : les métaux alcalino-terreux
- Colonnes 3-12 : les métaux de transition
- Colonne 16 : les chalcogènes
- Colonne 17 : les halogènes
- Colonne 18 : les gaz rares

Lecture du tableau

- Les éléments d'une même période ont le même nombre quantique maximal n .
 - Pour les éléments d'une même colonne, la structure électronique externe est identique.
- Ainsi, on distingue :
 - Les métaux alcalins ns^1 .
 - Les métaux alcalino-terreux ns^2 .
 - Les chalcogènes ns^2np^4 .
 - Les halogènes ns^2np^5 .
 - Les gaz rares ns^2np^6 .
 - Tous les éléments chimiques d'une période de rang n ont même configuration électronique de cœur.

Le tableau périodique est divisé en blocs :

- Bloc « s »** : Colonnes 1 et 2.
- Bloc « p »** : Colonnes 13 à 18.
- Bloc « d »** : Métaux de transition, colonnes 3 à 12.
- Bloc « 4f »** : série des lanthanides (Ce à Lu).
- Bloc « 5f »** : série des actinides (Th à Lr).

État physique des éléments :

- gaz
- liquide
- solide

Bloc « s »												Bloc « p »					
1	2											13	14	15	16	17	18
H	He											B	C	N	O	F	Ne
Li	Be	Bloc « d » Métaux de transition										Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Unu	Unb		Unq		Unh		Uno
		Bloc « 4f » : série des lanthanides															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Bloc « 5f » : série des actinides															
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Structure en blocs des éléments et état physique des corps purs simples des éléments sous $p=1\text{bar}$ et $T=298\text{k}$

- Les métaux et les non-métaux :

Métaux M	Non-métaux X
Propriétés physiques <ul style="list-style-type: none"> • Bons conducteurs physiques • Malléables • Eclat métallique • Bons conducteurs thermiques • Masse volumique > 2,5 g/cm³ • typiquement solide, point de fusion élevé 	<ul style="list-style-type: none"> • Isolats électriques • Non Malléables • mats • Isolants thermiques • Masse volumique < 2,5 g/cm³ • typiquement solide, liquide ou gaz, point de fusion peu élevé

LES METALLOIDES

Les métalloïdes sont des éléments qui présentent, à l'état de corps simples, ni des caractéristiques des métaux, ni des caractéristiques des non-métaux.

En général, ils présentent un éclat métallique mais sont mauvais conducteurs électriques.

Contrairement aux métaux, ils conduisent mieux l'électricité si on les chauffe, si on ajoute des impuretés ou si on les excite à la lumière.

Ils sont solides à température ambiante.

Tableau périodique des éléments

La plupart des éléments chimiques sont des métaux

métalloïdes non - métaux

1a																	VIIa	2	VIIIa			
1	H																	He	2			
2	3	4															5	6	7	8	9	10
	Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
3	11	12											13	14	15	16	17	18				
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86				
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
7	87	88	89																			
	Fr	Ra	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																					

- Evolution de quelques propriétés :

a) Energie d'ionisation

- L'énergie d'ionisation correspond à l'énergie à fournir pour arracher un électron à un atome X en phase gazeuse, selon la réaction :



On utilise plusieurs unités : J, eV, kJ.mol⁻¹.

Exemple : atome d'hydrogène : énergie d'ionisation = 13,6 eV
= 13,6 × 1,6 × 10⁻¹⁹ = 2,176 × 10⁻¹⁸ J Le potentiel d'ionisation est 13,6 V.

On peut l'exprimer en J.mol⁻¹ : 13,6 × 1,6 × 10⁻¹⁹ × 6,02 × 10²³ = 1310 kJ.mol⁻¹

- L'énergie d'ionisation varie différemment dans un groupe et dans une période :
 - Dans une période, E.I. croît quand Z croît (de gauche à droite).
 - Dans un groupe, E.I. décroît quand Z croît (de bas en haut).

b) Affinité électronique :

- L'affinité électronique correspond à l'opposé de l'énergie mise en jeu pour apporter un électron supplémentaire à un atome X en phase gazeuse, selon la réaction :



- L'affinité électronique augmente dans une période de la gauche vers la droite.
- L'affinité électronique reste à peu près constante dans un groupe.

c) Électronégativité :

- L'électronégativité correspond, pour un atome lié, à sa tendance à attirer vers lui les électrons des autres atomes avec lesquels il forme des liaisons de covalence.
- On définit des échelles d'électronégativité dont l'utilisation est essentiellement qualitative. Trois échelles sont principalement utilisées.
 - Échelle de Mulliken :

$$\chi_M = k \frac{E_{i1} + E_{AE}}{2}$$

χ vaut 1 pour le sodium et 4 pour le fluor qui est l'élément le plus électronégatif.

Un facteur d'échelle k rend la grandeur sans dimension (L'unité de k dépend de l'unité des énergies : pour des énergies en eV, k = 0.317 eV⁻¹).

- L'électronégativité croît lorsqu'on se déplace de la gauche vers la droite et du bas vers le haut de tableau périodique. Toutes les échelles ne

définissent pas d'électronégativité pour les gaz rares car ces éléments ne participent pratiquement pas à la formation de molécules.

Particularité de quelques familles du Bloc p :

Caractères généraux :

Il existe 6 familles (colonnes 13 à 18). Tous ces éléments, mis à part les gaz rares, ont plusieurs états d'oxydation.

Pour la colonne 13, l'état d'oxydation le plus stable est le degré +III (sauf pour le thallium) qui confère aux éléments la structure du gaz noble qui les précède (gaz rare le plus proche).

Les éléments de la colonne 14 (celle du carbone et du Si) forment surtout des composés covalents tétraédriques.

Les éléments de la colonne 15 forment des composés covalents AB₃, ce qui leur confère la structure des gaz nobles.

Les chalcogènes et halogènes (colonne 16 et 17) ont tendance à former des anions par gain de respectivement 2 ou 1 électrons, ce qui leur confère la structure du gaz noble le plus proche. Les éléments de ces groupes sont très électronégatifs et oxydants, surtout les halogènes. Les éléments O et F sont à l'origine de la liaison Hydrogène.

Les halogènes, éléments de la colonne 17. A l'état de corps simples, on les trouve sous forme de molécules très stables X₂.

Ils sont très électronégatifs et ont tendance à former des anions X⁻ (structure du gaz rare qui suit : gaz rare le plus proche).

• Les halogènes (groupe 17)

- Configuration électronique externe des halogènes: ns² np⁵.

F : 1s²2s²2p⁵

Cl : ... 3s²3p⁵

Br : ... 4s²4p⁵

I :5s²5p⁵

At : 6s²6p⁵

Etat naturel :

Les sources naturelles majeures de fluor sont des minéraux : le spath fluor (fluorine CaF₂)...

- a. Les sources de chlore sont liées de près à celles de Na et K : sel de gemme (NaCl), sylvite (KCl).
- b. L'eau de mer est une source de Br₂, mais des concentrations beaucoup plus importantes de Br⁻ se trouvent dans les lacs salés et dans les puits de

saumures naturels.

- c. L'abondance naturelle de l'iode est inférieure à celles des halogènes légers ; il se trouve sous forme d'ion iodure dans l'eau de mer et est absorbé par les algues marines.

Propriétés physiques des halogènes :

Atome X	F	Cl	Br	I
Numéro atomique (Z)	9	17	35	53
Rayon de l'atome (nm)	0.064	0.099	0.114	0.133
Rayon ionique (X ⁻) (nm)	0.133	0.181	0.196	0.220
Longueur de la liaison X ₂ (nm).	0.142	0.199	0.228	0.267
Energie d'ionisation (X → □X ⁺) en eV	17.42	12.97	11.84	10.45
Affinité électronique (eV)	3.45	3.61	3.37	3.08
Electronégativité	4.0	3.0	2.8	2.6
ΔH _{diss} de X ₂ à 25°C (kJ/mole)	159	243	192	151
Température d'ébullition de X ₂ (P=atm) °C	-188.1	-34.1	59.2	185.5
Température de fusion de X ₂ en °C	-219.6	-101.0	-7.3	113.6
Potentiel redox X ₂ /X ⁻	2.87	1.36	1.07	0.53

✚ Le tableau donne quelques propriétés physiques des éléments du groupe 17. La plupart des différences entre le fluor et les autres halogènes peuvent être attribuées :

- A l'incapacité de F à présenter un état d'oxydation autre que -1 dans ces composés.
- A la taille relativement petite de F et de l'ion F⁻.
- A la faible énergie de dissociation de F₂.
- Au pouvoir oxydant plus élevé de F₂.
- A la grande électronégativité de F.

✚ EL de Cl₂ > EL de Br₂ > EL de I₂ et EL de F₂ < EL de Cl₂ :

Cette anomalie peut être interprétée par le fait que F ne possède pas d'orbitales "d" dans sa couche externe (2s2p) contrairement aux autres halogènes qui comportent dans leur couche externe des OA "d" vacantes (ns np nd) qui renforcent la liaison entre les atomes.

Les halogènes sont de très bons oxydants et de ce fait ils peuvent réagir avec de nombreux corps simples ou composés.

Les corps simples :

- ❖ Le difluor est un gaz jaune pâle avec une odeur caractéristique semblable à celle de O₃ ou de Cl₂.

Il est extrêmement corrosif et c'est l'élément le plus réactif connu. Le difluor est manipulé dans le

Téflon ou dans des récipients en acier spécial. La synthèse de F₂ ne peut pas être effectuée en milieu

aqueux parce que F₂ décompose l'eau en libérant l'oxygène ozonisé.

- ❖ Le dichlore est un gaz vert jaune pâle avec une odeur caractéristique. Son inhalation provoque une irritation du système respiratoire, et Cl₂ liquide brûle la peau.
- ❖ Le dibrome est un liquide volatil orange foncé (le seul non-métal liquide à 298 K), mais on l'utilise souvent sous forme de solution aqueuse, « l'eau de brome ». le contact de la peau avec le Br₂ liquide provoque des brûlures et la vapeur de Br₂ à une odeur désagréable et provoque des irritations des yeux et de la peau.
- ❖ I₂ forme des cristaux violet sombre qui se subliment facilement en vapeur violette sous une pression de 1 bar.

Les halogénures d'hydrogène :

- ❖ Tous les halogénures HX sont à 298 K des gaz incolores à odeur âcre et acide. Ils sont solubles dans l'eau et donnent les hydracides
- ❖ $HX + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + X^-$
- ❖ HI > HBr > HCl
- ❖ HF: acide faible dans H₂O, miscible à l'eau mais s'ionisent partiellement.

• Les chalogènes (groupe 16)

Les éléments du groupe 16(O, S, Se, Te, Po)

Ces éléments, de structure valencielle en s²p⁴, forment des liens covalents avec les autres non métaux. De tous ces éléments, l'oxygène et le soufre sont les plus intéressants (car les plus réactifs et abondants).

I L'oxygène :

L'oxygène (O), gaz incolore, inodore et insipide est un élément chimique de la famille des chalogènes constituant le sous-groupe VIA (ou le 16ième groupe) de la classification périodique. Sa structure électronique est : 2s² 2p⁴.

Tableau 1 : Caractéristiques de l'atome d'oxygène

Numéro atomique	8
Masse atomique	15,9994
Rayon atomique (Å)	0,74
Rayon ionique (Å)	0,14
Electronégativité de Pauling	3,44
Affinité électronique (KJ.mol ⁻¹)	141
Energie de 1 ^{ère} ionisation (KJ.mol ⁻¹)	1313,9
Energie de liaison (KJ.mol ⁻¹)	502 (O=O)
Température de fusion (C°)	-218,79
Température d'ébullition (C°)	-182,95
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1,429

Production de l'oxygène :

L'oxygène peut être produit par:

- **Industriellement**, distillation fractionnée de l'air liquide (Teb = -173°C °C). La température d'ébullition de N₂ est de -192°C. Une colonne comportant un nombre élevé de plateaux est utilisée.

Composés chimiques : L'oxygène est l'élément le plus électronégatif après le fluor. Il peut se combiner avec tous les éléments du Tableau Périodique pour donner des oxydes. La plupart des minéraux connus sur Terre sont des oxydes.

Oxydes métalliques (caractère basique)

Les oxydes métalliques ont une structure cristalline et la liaison entre le métal et l'oxygène est de type ionique. Tous les métaux forment des oxydes avec l'oxygène à cause de l'agressivité du dioxygène qui recouvre tous les métaux d'une fine couche d'oxyde (même l'or).

Avec les alcalins et les alcalino-terreux, on obtient des oxydes M₂O et MO respectivement et avec les métaux de transition des oxydes multiples pour un élément donné (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CoO, Co₂O₃, CrO₃, Cr₂O₃).

Oxydes non-métalliques (caractère acide)

Le dioxygène peut réagir également avec des non-métaux comme le carbone et le soufre.

- Lorsqu' on fait brûler un morceau de carbone dans du dioxygène il se forme un gaz qui a la particularité de troubler l'eau de chaux. Ce

gaz est du dioxyde de carbone ou « gaz carbonique », de formule CO_2 .

- Lorsqu' on fait brûler du soufre pulvérulent, de couleur jaune, dans du dioxygène, on obtient une flamme de couleur violette et des fumées blanches, particulièrement âcres. Il s'est formé du dioxyde de soufre, de formule SO_2 .

II-LE SOUFRE

1-Etat naturel :

Le soufre est largement réparti dans la nature sous la forme de cristaux jaunes dans les terrains volcaniques et sous forme de sulfures et de sulfates dans la plupart des minéraux tels que FeS_2 (pyrites), ZnS (blende), PbS (galène) et CaSO_4 (gypse) et dans les hydrocarbures. C'est un élément essentiel pour tous les êtres vivants, il intervient également dans de nombreuses protéines.

2- Caractéristiques :

Sa structure électronique externe est : $3s^2 3p^4$. Dans les conditions normales de température et de pression, le soufre est un solide friable, inodore, insipide et insoluble dans l'eau mais soluble dans l'ammoniac et dans le sulfure de carbone, CS_2 .

Le soufre est formé de molécules cycliques S_8 . Il existe deux variétés allotropiques du soufre, rhomboédrique et monoclinique. C'est un mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

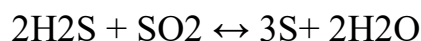
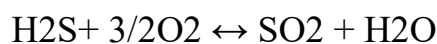
A 119°C , le soufre est un liquide jaune clair, si la température dépasse 160°C , le liquide devient de plus en plus visqueux et noircit, il y a rupture des cycles S_8 sous l'effet de l'agitation thermique. Vers 400°C , le liquide brun est constitué essentiellement de molécules S_2 paramagnétiques, et de molécules S_8 , S_6 et S_4 . A 1700°C , il ne reste plus dans le gaz que des molécules S_2 .

Tableau 1 : Caractéristiques de l'atome de soufre

Numéro atomique	16
Masse atomique	32,065
Rayon atomique (Å)	1,27
Electronégativité de Pauling	2,58
Affinité électronique (kJ.mol ⁻¹)	200,4
Energie d'ionisation (kJ.mol ⁻¹)	999,6
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2,07 (rhomboédrique), 2,00 (monoclinique)
Température de Fusion (°C)	115,21
Température d'ébullition (°C)	444,61

3- production :

Le soufre peut être récupéré à partir du gaz naturel ou à partir de H₂S suivant les réactions (procédé Clauss) :



- L'azote est le phosphore (N, P)

L'azote et le phosphore sont non métalliques et captent des électrons.

I- l'azote.

Sur terre, quasiment tout l'azote est présent sous forme de N₂(g), avec une forte triple liaison entre les deux atomes d'azote. A cause de cette liaison, N₂ est très peu réactif et peut coexister avec la plupart des autres éléments sous des conditions normales.

L'importance thermodynamique de la stabilité de N₂ est utilisée dans les carburants et les explosifs. Quasiment toutes les décompositions de molécules contenant de l'azote formeront de l'azote gazeux, avec un dégagement calorifique considérable. C'est le cas de la nitroglycérine, du trinitrotoluène (explosifs), ou encore de l'hydrazine(N₂H₄), carburant de la navette spatiale.

- N₂ est le constituant principal de l'air : 76 % en masse.
- Obtenu par distillation de l'air à -196 °C . (O₂ à -183 °C reste liquide).
- O₂ distillé avec N₂ est traité par Cu à chaud.
- Liaison N₂ très forte 944 kJ/mol à N₂ très peu réactif.
- N₂ combiné avec d'autres éléments à composés utilisables : engrais, matières plastiques.

- Fixation de N₂ par les bactéries se trouvant dans les racines de certaines herbes, légumes, plantes, ...
- N très électronégatif (= 3 comme Cl).
- N petit à liaisons multiples (o.p) mais pas de d.
- différence de propriétés physiques avec les autres éléments du groupe.
- Existence de liaison hydrogène.
- ³N possède une large gamme de D.O. entiers : de -3 (NH₃) à +5 (HNO₃, NO₃⁻), fractionnaire : -1/3 (N⁻).

La synthèse de l'ammoniac (processus de Haber) est un des processus industriels les plus importants : $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2 NH_3(g)$

II- Le phosphore

La chimie du phosphore est des plus intéressantes également. Bien que dans la même colonne que l'azote, sa chimie en est différente.

- P est obtenu à partir des apatites Ca₃(PO₄)₂. La roche est chauffée dans un four électrique avec du C et du sable (SiO₂) :

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 6SiO_2(s) + 10C(s) \rightarrow P_4(g) + 6CaSiO_3(l) + 10CO(g)$$
- La vapeur de P se condense sous forme de P blanc : solide moléculaire, blanc, mou, toxique, de structure tétraédrique P₄.
- **P₄ blanc** : variété très réactive car tension due aux angles aigus entre les liaisons, est constitué de molécules tétraédriques, s'enflamme brutalement au contact de l'air, on le conserve dans l'eau.

P₄ blanc chauffé en l'absence d'air donne **P₄ rouge** = chaînes de tétraèdres, moins réactif, mais peut s'enflammer par frottement (grattoirs des pochettes d'allumettes).

Les phosphores noirs et rouges sont moins réactifs et sont constitués d'amas moléculaires, organisés en cristaux pour le phosphore noir et en chaînes pour le phosphore rouge.

Les oxydes de phosphore et les oxacides sont industriellement intéressants. Le groupement phosphate est essentiel comme réserve énergétique dans le monde biologique et est, à ce titre, essentiel à la croissance des végétaux (ATP ou adénosine triphosphate).

Le bore

Sa structure électronique $1s^2 2s^2 2p^1$, il appartient au groupe 13. Le bore est un non-métal typique, et la plupart de ses composés sont covalents. Les composés intéressants du bore sont les boranes (ou composés d'hydrure de bore). Ces composés sont déficients en électrons, et donc très réactifs. Ils sont utilisés comme carburant dans les fusées.

Utilisations :

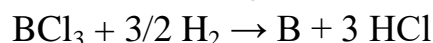
- Le composé du bore ayant la plus grande importance économique est le borax ou tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, qui est notamment utilisé pour la fabrication de fibre de verre isolante, et comme agent de blanchiment.
- Pour la couleur verte qu'il donne dans la flamme, le bore « amorphe » est utilisé dans les effets pyrotechniques.
- L'acide borique et ses sels ont été très utilisés en médecine comme médicaments biocides, mais ils sont peu à peu remplacés par d'autres produits plus sûrs.
- Des composés du bore sont utilisés en synthèse organique et pour produire des verres borosilicatés tels que le Pyrex.
- Certains sels de bore ont longtemps été utilisés comme pesticides insecticides et antipuce ...

Préparation :

Pour obtenir le bore à l'état non combiné, on fait d'abord réagir du chlorure d'hydrogène HCl sur une solution concentrée de borate de sodium (qui existe à l'état naturel). On obtient ainsi l'acide H_3BO_3 qui, par chauffage est transformé en oxyde B_2O_3 . Ce dernier peut ensuite être réduit à chaud par le magnésium, ce qui permet d'obtenir le bore comme l'indique l'équation suivante: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{Mg} \rightarrow 3 \text{MgO} + 2 \text{B}$

On obtient ainsi le bore sous la forme d'un solide amorphe en poudre et dont la pureté varie entre 95 et 98%.

Pour obtenir du bore pur et sous la forme de solide cristallin, on réduit à haute température (1300°C), un trihalogénure de bore par le dihydrogène :



Le bore cristallin est très inerte chimiquement, tandis que le bore amorphe est très réactif, de plus, le bore cristallin est un solide très dur.