

Chapitre II-La classification périodique actuelle

I. Introduction :

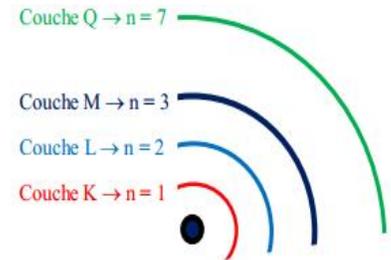
Dans la théorie quantique il y a trois nombres quantiques :

I.1. Nombre quantique principal : n (couche)

C'est un nombre entier non nul ($n \geq 1$): $n = 1, 2, 3, \dots$ etc.

Il définit la couche électronique. Les couches sont désignées par un symbole tel que représentées sur le tableau ci-dessous:

Valeurs de n	1	2	3	4	5	6	7
Couche ou orbite	K	L	M	N	O	P	Q



I.2. Nombre quantique secondaire : l (sous couche)

Ce nombre caractérise la sous-couche (ou le sous niveau) occupée par l'électron. Ce dernier est un entier tel que: $0 \leq l \leq n-1$. Il représentées sur le tableau 2.

Valeurs de l	0	1	2	3	4	...
Sous Couche ou orbitale	s	p	d	f	g

Les sous niveaux nous renseignent sur la forme des orbitales atomiques (s, p, d,...etc)

I.3. Nombre quantique magnétique : m

Ce nombre définit le nombre d'orientations dans l'espace que peut prendre l'électron lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ magnétique. Il caractérise la **case quantique** occupée par l'électron. Ce nombre prend toutes les valeurs comprises entre $-l$ et $+l$.

$$-l \leq m \leq +l \quad \text{et pour toute valeur de } l \Rightarrow m \text{ prend une valeur de } 2l+1$$

On peut associer à chaque orbitale une case quantique, cette dernière est représentée par des carrés

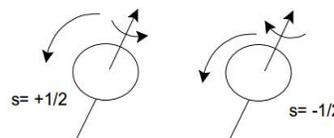
l	1	2	3
Nombre de cases	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$m = 2l + 1$	-1 0 +1	-2 -1 0 +1 +2	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3
Orbitale	P	d	f

Ainsi, le nombre maximum d'électron qui peut contenir une sous couche est $2(2l+1)$

Nombre quantique de Spin: S

L'électron possède un moment magnétique intrinsèque et donc un moment cinétique propre : spins de valeur $\frac{1}{2}$. D'une façon simpliste, le spin électronique peut être perçu comme une rotation de l'électron autour de son axe dans deux sens opposés. A ces deux rotations sont associées respectivement les deux valeurs $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$. On représente symboliquement ce nombre de spin par :

- Une flèche vers le haut (\uparrow) : un électron dans l'état de spin $s = +\frac{1}{2}$
- Une flèche vers le bas (\downarrow) : un électron dans l'état de spin $s = -\frac{1}{2}$



Exemple : L'atome d'hydrogène ${}^1\text{H}$, $n = 1$, $l = 0$ et $m_s = +1/2$ ↑

Les valeurs permises de n , l , m , et le nombre maximal d'électrons que peut contenir une couche est rassemblé sur le tableau suivant pour les 4 premières couches :

<u>n</u>	<u>l</u>	<u>m</u>	<u>sous-couche</u>	<u>nombre d'orbitale</u>
1	0	0	1s	1 ↑↓ $2e^-$
2	0	0	2s	1 ↑↓
	1	-1, 0, 1	2p	3 ↑↓ ↑↓ ↑↓ $6e^-$ } $8e^- \text{ max}$
3	0	0	3s	1 ↑↓
	1	-1, 0, 1	3p	3 ↑↓ ↑↓ ↑↓
	2	-2, -1, 0, 1, 2	3d	5 ↑↓ $10e^-$ } $18e^- \text{ max}$
4	0	0	4s	1 ↑↓
	1	-1, 0, 1	4p	3 ↑↓ ↑↓ ↑↓
	2	-2, -1, 0, 1, 2	4d	5 ↑↓
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	4f	7 ↑↓ $14e^-$ } $32e^- \text{ max}$

II. Structure électronique des atomes:

II.1- Principe d'exclusion de Pauli :

Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques (n , l , m et m_s) identiques. Conséquence : Dans une même case quantique n , l , m sont fixés. On ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre quantique de spins opposés.

Exemple pour l'atome d'hélium : il contient deux électrons :



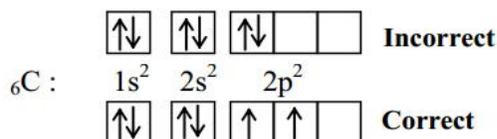
<p>Electron (a) : $n = 1$ $l = 0$ $m = 0$ $m_s = +1/2$</p>	<p>électron (b) : $n = 1$ $l = 0$ $m = 0$ $m_s = -1/2$</p>
--	--



II.2-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. L'état fondamental est donné par un maximum de spins parallèles. On occupe donc un maximum d'orbitales avant de les saturer.

Ex : ${}^6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$



II.3- Principe de stabilité ou règle de Kelechowski :

Le remplissage des orbitales se fait suivant les valeurs croissantes de $n + l$. A égalité, on remplit les orbitales du n le plus faible en premier. Donc, on aura: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p,

Ex: le lithium $Z = 3$: l'orbitale 1S est l'orbitale le plus faible énergie.

Le troisième électron occupe seul l'orbitale 2S. c'est un électron célibataire.

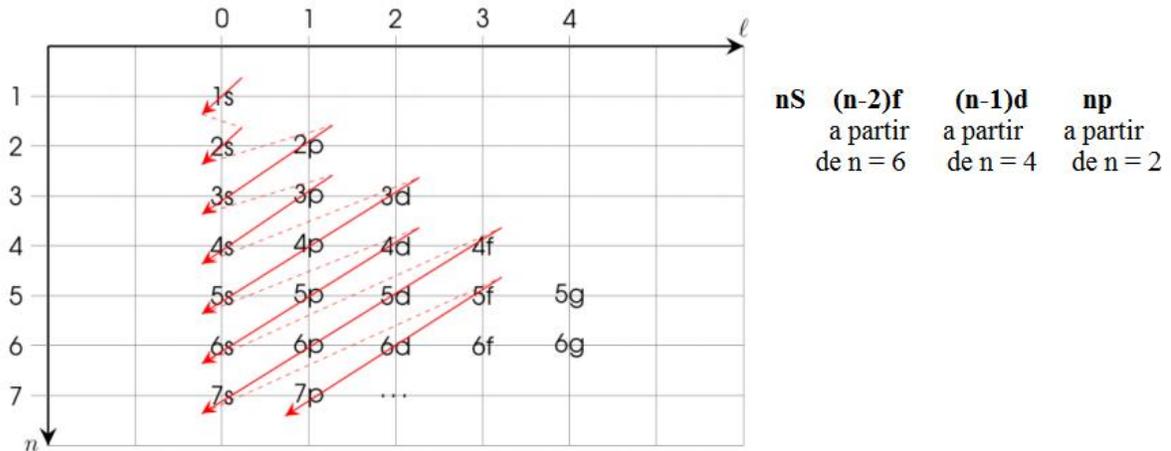


L'ordre de remplissage des orbitales s'effectue suivant la règle de Kelechowski en respectant le principe de Pauli et en appliquant la règle de Hund. Dans le cas contraire, ou une des règles est non respectées, l'atome ne sera plus dans son état fondamental mais dans un état excité.

III. Classifications périodiques :

Classons les éléments par ordre de numéro atomique (Z) croissant et revenons à la ligne de telle façons que les éléments, qui ont la même configuration électronique externe (à l'état fondamental), soient sur le même verticale.

La règle de Kelechowski permet de prévoir le contenu des différentes lignes du tableau et leurs nombres.



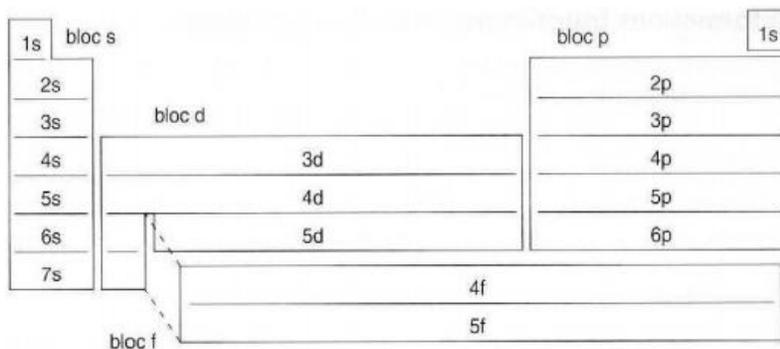
Donc on peut déterminer pour chaque ligne : son nombre d'éléments et les structures électroniques externes de ces éléments. Ces résultats sont rapportés dans ce tableau :

Couche	Z	Structure électronique	Nombre d'éléments
1s	1, 2	$1s^1$ et $1s^2$	2
2s 2p	$3 \leq Z \leq 10$	$2s^{1-2}, 2p^{1-6}$	8
3s 3p	$11 \leq Z \leq 18$	$3s^{1-2}, 3p^{1-6}$	8
4s 3d 4p	$19 \leq Z \leq 36$	$4s^{1-2}, 3d^{1-10}, 4p^{1-6}$	18
5s 4d 5p	$37 \leq Z \leq 54$	$5s^{1-2}, 4d^{1-10}, 5p^{1-6}$	18
6s 4f 5d 6p	$55 \leq Z \leq 86$	$6s^{1-2}, 4f^{1-14}, 5d^{1-10}, 6p^{1-6}$	32
7s 5f	$Z \geq 87$		

Le nombre d'élément augmente, en général lorsque le numéro de la ligne croît.

Les éléments d'une même colonne verticale ont des structures externes identiques, qui se traduit par des propriétés chimiques analogues.

Les blocs S, P, d et f comme indiqué dans le tableau correspondent respectivement au remplissage des sous-couche S, P, d et f.



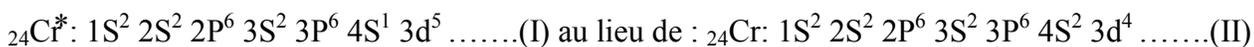
Blocs s, p, d et f dans le tableau de la classification périodique

Exceptions à la règle de Klechkowski : (concernant le remplissage des orbitales d et f)

A partir du niveau $n = 4$, le remplissage des OA ne respecte pas rigoureusement la règle de Klechkowski. Les irrégularités particulièrement nombreuses dans la 5^{ème} et surtout dans les 6^{ème} et 7^{ème} lignes.

Exemples :

1- Le Chrome : ($Z = 24$) présente la configuration :



La configuration (I) est plus stable que la configuration (II)

2- Le Cuivre Cu:($Z = 29$) présente la structure $\text{Cu}^* : \dots\dots 4\text{S}^1 3\text{d}^{10}$ au lieu de $\text{Cu} : \dots\dots 4\text{S}^2 3\text{d}^9$

Le Niobium Nb : $Z = 41$ présente la structure $\text{Nb}^* : \dots\dots 5\text{S}^1 4\text{d}^4$ au lieu de $\text{Nb} : \dots\dots 5\text{S}^2 4\text{d}^3$

Les groupes et les périodes :

Il apparait 7 lignes dans le tableau périodique. Les éléments d'une même ligne constituent une période.

Groupes	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	VIIIA
Sous-groupes	I _A I _B	II _A II _B	III _A III _B	IV _A IV _B	V _A V _B	VI _A VI _B	VII _A VII _B		0
Colonne	1 11	2 12	13 3	14 4	15 5	16 6	17 7	8-9-10	18

Les 18 colonnes de la classification périodique sont réparties en 9 groupes.

Une relation simple existe entre le numéro "x" de la période et le nombre "m" d'éléments qu'elle contient (lorsqu'elle est complète).

x impaire : $m = \frac{1}{2} (x+1)^2$

x paire : $m = \frac{1}{2} (x+2)^2$

- Le chiffre romain \longrightarrow le nombre d'électrons de valence.
- Les éléments de groupe VIII présentent des analogies dans le sens vertical et dans le sens horizontal. On les appelle les triades.
- Les éléments de groupe "O" leur structure externe est $= n\text{S}^2 n\text{P}^6$ sont les gazes inertes ou gaz nobles.

Les sous groupes A : Les électrons de valence occupent les orbitales s ou p, c-à-d le bloc S : $n\text{S}^1$ ou $n\text{S}^2$ ou le bloc p : $n\text{S}^2 n\text{p}^x$ $1 \leq x \leq 6$

Les sous groupes B : Les électrons "d" interviennent comme électrons de valence.

Les Familles d'éléments : Les éléments d'une même colonne sont classés par familles (ou **groupe**), ils ont des propriétés physiques et chimiques voisines. On distingue :

- Les métaux **alcalins** (colonne 1) de ${}^3\text{Li}$ à ${}^{87}\text{Fr}$, couche externe en nS^1
- Les métaux **alcalino-terreux** (colonne 2) de ${}^4\text{Be}$ à ${}^{88}\text{Ra}$, couche externe en nS^2
- Les métaux de **transition** (colonne 3 à 12), couche externe en $nS^2(n-1)d^x$ avec $n > 3$ et $1 \leq x \leq 10$
- Les **terreux** ou **bore**s (colonne 13) de ${}^5\text{B}$ à ${}^{81}\text{Ti}$, couche externe en $nS^2 np^1$
- Les **carbonides** (colonne 14) de ${}^6\text{C}$ à ${}^{82}\text{Pb}$, couche externe en $nS^2 np^2$
- Les **azotides** (colonne 15) de ${}^7\text{N}$ à ${}^{83}\text{Bi}$, couche externe en $nS^2 np^3$
- Les **chalcogènes** (colonne 16) de ${}^8\text{O}$ à ${}^{84}\text{Po}$, couche externe en $nS^2 np^4$
- Les **halogènes** (colonne 17) de ${}^9\text{F}$ à ${}^{85}\text{At}$, couche externe en $nS^2 np^5$
- Les **gaz rares** (colonne 18 sauf pour He) de ${}^{10}\text{Ne}$ à ${}^{86}\text{Rn}$, possèdent une couche électronique externe saturée en $nS^2 np^6$

-**lanthanides** ou **terres rares et actinide** : remplissage de la sous-couche **4f et 5f** : $nS^2 (n-2)f^k$; $1 \leq k \leq 14$

***Les métaux :** les orbitales S et P les plus externes contiennent en général moins de 4 électrons.

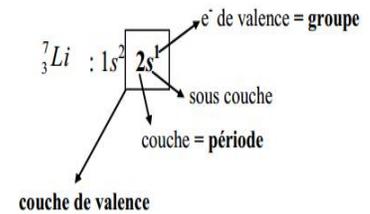
***Les non-métaux :** le nombre d'électrons externes S et P est égal ou supérieur à 4.

Dans l'échelle des électronégativités, Les non-métaux se placeront du côté des fortes électronégativité et les métaux du côté des faible électronégativité.

Les éléments des colonnes 8, 9 et 10 sont appelés : **les triades**. Ils appartiennent tous au **groupe VIII**

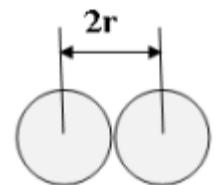
Exemple : Situer les éléments suivants ${}^2\text{He}$, ${}^3\text{Li}$, ${}^6\text{C}$, ${}^{18}\text{Ar}$, ${}^{24}\text{Cr}$, ${}^{27}\text{Co}$ et ${}^{17}\text{Cl}$ dans le tableau périodique (période, groupe, sous-groupe et bloc).

Éléments	Structure	Période	Groupe	Bloc	Famille
${}^2\text{He}$	$1S^2$	1	II _A	s	Gaz noble
${}^3\text{Li}$	$[\text{He}] 2S^1$	2	I _A	s	Alcalin
${}^6\text{C}$	$[\text{He}] 2S^2 2p^2$	2	IV _A	p	non métaux
${}^{17}\text{Cl}$	$[\text{Ne}] 3S^2 3p^5$	3	VII _A	p	halogène
${}^{18}\text{Ar}$	$[\text{Ne}] 3S^2 3p^6$	3	VIII _A	p	gaz noble
${}^{24}\text{Cr}$	$[\text{Ar}] 3d^5 4S^1$	4	VI _B	d	métaux de transition
${}^{27}\text{Co}$	$[\text{Ar}] 3d^7 4S^2$	4	VIII _B	d	métaux de transition



IV. Propriétés périodiques des éléments :

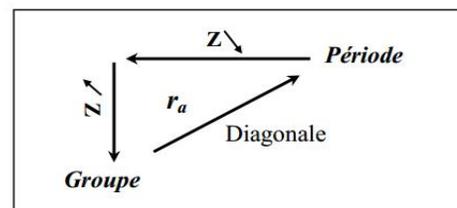
IV.1. Le rayon atomique : Le rayon atomique d'un élément correspond à la moitié de la distance entre deux atomes voisins de cet élément pris dans les conditions standard. Ce dernier est donné par la relation : $r_n = r_1 \times \frac{n^2}{Z}$ (Å) avec $r_1 = 0,53 \text{ \AA}$ (rayon de Bohr). Il est clair qu'est en fonction de Z et n.



On note que " r_a " d'une même période ↘ on passe de gauche à droite du tableau, ce ci peut s'expliquer par ↗ de " Z " ou la charge du noyau qui attirant les électrons ↗.

Par ailleurs, ce rayon ↗ lorsque l'on passe de haut en bas d'une même colonne, l'addition d'une couche supplémentaire ↗ le volume de l'atome.

On résumé ———— ↗ dans une période r_a croît quand Z décroît de droite à gau
 ———— ↘ dans un groupe r_a croît quand Z croît de bas en haut

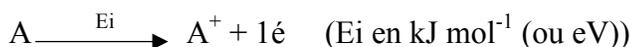


Les valeurs des rayons pour les éléments de la 2^{ème} et 3^{ème} période du tableau sont données dans le tableau :

Eléments	Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
r_a (Å)	1.34	0.90	0.82	0.77	0.75	0.73	0.72	1.54	1.30	1.18	1.11	1.05	1.02	0.99

IV.2. L'énergie d'ionisation E_i :

C'est l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron à un élément X, dans son état gazeux, pour former le cation correspondant. Cette énergie est toujours de signe positif. $E_i = E_i(A^+) - E_i(A)$



L'énergie de 1^{ère} ionisation (E_{i1}): est l'énergie nécessaire pour extraire un électron de l'atome. $K \xrightarrow{E_{i1}=4.34 \text{ eV}} K^+ + 1e^-$

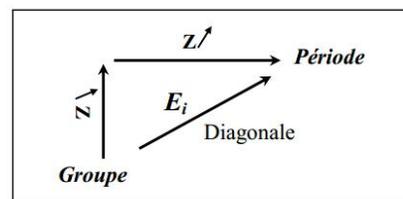
L'énergie de 2^{ème} ionisation (E_{i2}): est l'énergie nécessaire pour extraire un second électron. $K^+ \xrightarrow{E_{i2}=31.7 \text{ eV}} K^{2+} + 1e^-$

L'énergie de n^{ème} ionisation : $E_{in} = E_i(A^{+n}) - E_i(A^{+(n-1)})$.

Ainsi $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} < \dots < E_{in}$: plus l'électron est loin du noyau plus il est facile à l'extraire.

Dans une même période (ligne), l'énergie d'ionisation E_i ↗ avec l'augmentation de Z et dans un même groupe (colonne) l'énergie d'ionisation E_i ↘ avec l'augmentation de Z (en raison de la distance de l'électron au noyau).

Eléments	Énergie de 1 ^{ère} ionisation (eV)	Énergie de 1 ^{ère} ionisation (eV)
H	13.6	
He	24.58	54.41
Li	5.39	75.62
Be	9.32	18.21
B	8.30	25.12



3- L'électronégativité:

L'électronégativité est définie comme étant la capacité d'un atome d'attirer vers lui l'électron de l'atome voisin au sein d'un édifice moléculaire. On a la réaction : $A + B \longrightarrow A^+ + B^-$

On dit que: B est plus électronégatif que A.



Ainsi, l'électronégativité d'un élément évolue dans le même sens que E_i dans le tableau périodique

Echelle de MULLIKEN : pour mesurer l'électronégativité "x" d'un atome, MULLIKEN a choisi la moyenne arithmétique.

$$x = \frac{E_i + A}{2} \quad \text{avec } A : \text{affinité d'électronique et } E_i : \text{énergie d'ionisation}$$

Quelques électronégativités dans l'échelle de MULLIKEN :

Eléments	E_i (eV)	A (eV)	x (eV)
Li	5.4	0.54	2.47
H	13.6	0.75	7.17
Cl	13.0	3.61	8.31
F	17	3.45	10.42