

7. Classification périodique des éléments chimiques

7.1. Introduction

La classification périodique, la plus élaborée et la plus complète, a été proposée en 1869 par Dimitri Mendeleïev, chimiste russe. A l'époque, seul 66 éléments chimiques qui ont été connus. Mendeleïev a montré que les propriétés chimiques des éléments dépendaient directement de leur poids atomique et qu'elles étaient des fonctions périodiques de ce poids. Il a classé les éléments par ordre croissant de leur masse atomique rassemblés dans une même colonne, de telle sorte que les atomes ayant des propriétés semblables se trouvent l'un en dessous de l'autre, formant ainsi une famille. Ces éléments sont classés dans un tableau périodique constitué de lignes horizontales ou périodes en nombre de 7, et de rangées verticales ou colonnes en nombre de 18, qui rendent compte de leur structure électronique fondamentale. Il a laissé des cases vides, qui seraient remplies par la suite, au fur et à mesure de la découverte des éléments correspondants.

Actuellement, il existe 118 éléments dont 92 sont naturels et le reste sont des éléments artificiels.

7.2. Principe de construction

Dans la classification périodique, les éléments sont rangés de gauche à droite par numéro atomique (Z) croissant en respectant de plus la règle de Kleckowski de telle sorte que :

Chaque période, comporte des éléments dont la couche externe correspond à la même valeur du nombre quantique principal (n). Elle débute par le remplissage de la sous couche s et s'achève toujours par celui de la sous-couche p correspondante (à l'exception de la première période), tout en suivant la règle de Kleckowski. Lorsque cette configuration est atteinte, la période est complète. Le dernier élément ainsi décrit étant un gaz rare de structure électronique $ns^2 np^6$. Cette configuration constitue la configuration de cœur de la période suivante.

n	Structure électronique des éléments de la période n	Gaz rare
1	ns^x avec $1 \leq x \leq 2$	${}_2\text{He}$
2	${}_2[\text{He}]ns^x np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$ et $1 \leq y \leq 6$	${}_{10}\text{Ne}$
3	${}_{10}[\text{Ne}]ns^x np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$ et $1 \leq y \leq 6$	${}_{18}\text{Ar}$
4	${}_{18}[\text{Ar}]ns^x (n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$ et $1 \leq z \leq 10$	${}_{36}\text{Kr}$
5	${}_{36}[\text{Kr}]ns^x (n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$ et $1 \leq z \leq 10$	${}_{54}\text{Xe}$
6	${}_{54}[\text{Xe}]ns^x (n-2)f^w (n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$; $1 \leq z \leq 10$ et $1 \leq w \leq 14$	${}_{86}\text{Rn}$
7	${}_{86}[\text{Rn}]ns^x (n-2)f^w (n-1)d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$; $1 \leq z \leq 10$ et $1 \leq w \leq 14$	

- Chaque colonne comporte des éléments ayant la même configuration électronique de valence et formant une famille. D'un point de vue chimique, cela leur confère des propriétés équivalentes.

Les 18 colonnes de la classification périodique sont réparties en 9 groupes suite au classement des colonnes dont les éléments ont même configuration électronique externe. 8 d'entre eux sont notés en chiffres romains I, II, III, VIII. Le chiffre romain représente le nombre d'électrons de valence.

• Le groupe **VIII_A** constitue les éléments chimiques des gaz rares (G.R) de configuration électronique de la couche périphérique **ns² np⁶**.

• Les groupes allant de I à VIII sont divisés chacun en deux sous-groupes. Le premier est indexé de la lettre A et le second de la lettre B. On aura ainsi 16 sous-groupes notés IA, IIA, VIIIA et IB, IIB,..... VIIIB. Chacun de ces sous-groupes correspond à une colonne donnée.

Les lettres A et B indiquent la nature des électrons de valence.

Groupe A : Remplissage de la sous-couche s ou s et p.

Groupe B : Remplissage de la sous-couche s et d.

Le groupe **VIII_B** est formé de trois colonnes voisines appelées **triades**. Ces éléments possèdent des propriétés physico-chimiques analogues dans le sens horizontal et vertical. Ils jouent un rôle très important en catalyse hétérogène.

Remarques

• Si on connaît la place d'un élément dans la classification, on en déduit immédiatement la configuration électronique (et inversement).

• La configuration électronique de la couche périphérique des éléments de la :

* colonne 11 (Cu, Ag, Au) est $d^{10} s^1$ et non $d^9 s^2$ (d^{10} sous-couche totalement remplie confère une grande stabilité à ces atomes).

* colonne 4 (Cr, Mo, W, Sg) est $d^5 s^1$ et non $d^4 s^2$ (d^5 sous-couche à moitié remplie confère une grande stabilité à ces atomes).

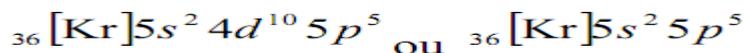
7. 3. Utilisation du tableau périodique

- Détermination d'une configuration électronique d'un élément.

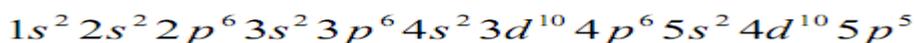
Exemple : Déterminer le numéro atomique de l'iode qui se trouve dans colonne VIIA et dans la 5^{ème} période :

Colonne VIIA : C'est-à-dire il y'a 7 électrons de valence sur la couche périphérique formée des sous couche s et p. 5^{ème} période : C'est-à-dire le numéro de la couche n est égal à 5.

La configuration électronique de cet élément sera alors :



Donc $Z = 36 + 10 + 2 + 5 = 53$ soit une configuration électronique complète :



- Trouver le numéro atomique d'un élément en fonction de sa place dans le tableau.

Exemple : Quel est le numéro atomique de l'argent sachant qu'il se situe dans la 5^{ème} période et la 11^{ème} colonne ?

La première ligne contient deux éléments, les 2^{ème} et 3^{ème} lignes contiennent 8 éléments, la 4^{ème} contient 18 éléments puisque c'est à partir de cette période qu'on commence à remplir le bloc " d ".

Dans ces 4 premières périodes, on range donc : $2 + 2 \cdot 8 + 18 = 36$ éléments.

11ème colonne : c'est-à-dire 11 éléments après le 36ème élément $\Rightarrow 36 + 11 = 47$

Conclusion : L'argent est le 47^{ème} élément de la classification périodique. Comme cette classification en fonction de Z croissant, le numéro atomique de l'argent est : $Z=47 \Rightarrow {}_{47}\text{Ag}$

- Trouver un élément à partir de sa configuration.

Exemple : Un élément a la configuration électronique suivante :



. Quel est cet élément ?

Cet élément a un numéro atomique $Z = 32$ car la somme des électrons est égale à 32.

La configuration électronique de la couche périphérique est $4s^2 4p^2$ donc cet élément se trouve:

- dans la 4ème période car $n = 4$,
- dans une colonne A car la sous couche p n'est pas encore saturée.
- IVA car le nombre d'électrons de valence est de 4 (2 sur s et 2 sur p).
- 14ème colonne car la sous couche '3d' est saturée et les éléments de cette sous couche se situent dans la période 4 du tableau périodique : $10 + 4 = 14$.

En résumé, cet élément se place dans le tableau périodique dans la 14ème colonne IVA et dans la 4ème période. Il correspond au Germanium.

- La classification périodique est divisée en 4 blocs en fonction de la structure électronique externe des éléments :
 - ❖ Bloc s : ns^1 ou ns^2 ; colonnes 1 et 2.
 - ❖ Bloc p : ns^2, np^x (avec : $1 \leq x \leq 6$) ; colonnes 13 à 18.

Remarque :

${}^2\text{He}$ (configuration : $1s^2$) est classé dans la colonne 18, en raison de la similitude de ses propriétés avec celles des éléments de cette colonne (gaz inertes).

- ❖ Bloc d : $(n-1)d^x, ns^y$ (avec : $1 \leq x \leq 10$ et $0 \leq y \leq 2$) ; colonnes 3 à 12 : "métaux de transition".
- ❖ Bloc f : $(n-2)f^x, (n-1)d^y, ns^2$ (avec $n = 6$ ou 7 , $0 \leq x \leq 14$; $y = 0$ ou 1 ou exceptionnellement 2 pour ${}_{90}\text{Th}$).

Les éléments pour lesquels $n = 6$ sont appelés "Lanthanides"; ceux pour lesquels $n = 7$ sont appelés "Actinides" (ces derniers sont tous radioactifs).

Bloc s		Bloc d										Bloc p					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
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	104 Unq	105 Unp	106 Unh												
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tm	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 Lw	

7.4. Propriétés physiques des éléments.

Trois catégories :

Les métaux

- Ils sont situés à gauche et au centre de la classification périodique : blocs s (hormis H), d, f et une moitié du bloc p (en bleu-clair ou gris-clair sur la figure du tableau périodique : ex. Al, Sn, Pb, Bi, Po ...).
- Ils sont tous solides à température ambiante (25°C), excepté le mercure ($_{80}\text{Hg}$) qui est liquide.
- Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

Les non-métaux

- Ils sont situés à droite dans la classification périodique : seconde moitié du bloc p (en bleu-vert ou gris-foncé sur la figure du tableau périodique : ex. F, O, N, C, P ...).
- Ils sont solides ou gazeux à 25°C, exceptionnellement liquide (le dibrome, Br_2).
- Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et ce sont des isolants électriques. (sauf le carbone qui est isolant (diamant) ou conducteur (graphite)).

Les semi-métaux

A la frontière des deux catégories précédentes, ils se comportent comme des semi-conducteurs (composés dont la conductivité augmente avec la température, par exemple le Silicium ($_{14}\text{Si}$) et le Germanium ($_{32}\text{Ge}$) utilisés en électronique).

Remarque : L'hydrogène est un cas à part : c'est un gaz moléculaire (H_2) à 25°C. Il peut donner un ion positif (H^+), mais aussi l'ion hydruure (H^-).

Les familles (colonnes)

Colonne 1 : les alcalins

La structure électronique externe est : ns^1

⇒ ils donnent des cations monovalents : Na^+ , K^+ ... et des oxydes basiques : $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH}$

Colonne 2 : les alcalino-terreux

La structure électronique externe est : ns^2 ⇒ ils donnent des cations bivalents : Mg^{2+} , Ca^{2+} ...

⇒ ils donnent des oxydes basiques : $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$

Colonnes 3 à 12 : les métaux de transition

Leur structure électronique externe est : $(n-1)d^x, ns^2$ (ns^1 ou ns^0) avec $1 \leq x \leq 10$.

⇒ ils donnent des cations à valences multiples : Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} ...

Colonne 13 : la famille du bore

La structure électronique externe de ces éléments est : ns^2, np^1

Colonne 14 : la famille du carbone

La structure électronique externe est : ns^2, np^2 . Ils forment principalement des liaisons de covalence.

Colonne 15 : la famille de l'azote

La structure électronique externe est : ns^2, np^3

⇒ ils donnent principalement des liaisons de covalence et des oxydes acides (N_2O_3 , N_2O_5 , P_2O_5 ...):
 $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$

Colonne 16 : la famille de l'oxygène ou chalcogènes

Leur structure électronique externe est : ns^2, np^4 ⇒ ils donnent des anions bivalents : O^{2-} , S^{2-} ...

⇒ ils donnent des oxydes acides (SO_2 , SO_3 ...): $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

Colonne 17 : les halogènes

Leur structure électronique externe est : ns^2, np^5 ⇒ ils donnent des anions monovalents : F^- , Cl^- , Br^- ...

Colonne 18 : les gaz rares

La structure électronique externe est : ns^2, np^6 , sauf pour He ($1s^2$) La configuration de gaz rare correspond à la saturation de la couche électronique externe :

⇒ ils présentent une grande inertie chimique, mais leur réactivité augmente avec Z, ainsi le Xénon (${}_{54}\text{Xe}$) donne des composés stables lorsqu'il se combine avec des atomes très électronégatifs comme F et O (XeF_2 , XeF_4 , XeOF_4 , XeO_3).

7.5. Caractéristiques atomiques et périodicité.

7.5.1. Energie d'ionisation.

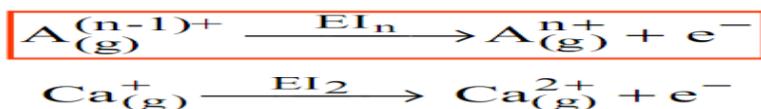
- L'énergie de première ionisation, E_{I_1} , est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome isolé, $A(g)$ (état gazeux), pour lui arracher un électron selon la réaction :



$$\boxed{EI_1 > 0}$$



- L'énergie de n^{ième} ionisation EI_n correspond à la réaction :

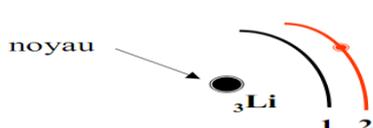
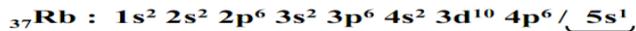


Variation de l'énergie d'ionisation EI dans le tableau périodique.

a) Dans une colonne, lorsque Z augmente (en allant de haut en bas) :

- le nombre de couches augmente,
 - la distance noyau - électron périphérique augmente (le rayon atomique augmente)
- ⇒ « effet distance »,
- la force d'attraction noyau - e⁻ périphérique diminue (e⁻ de plus en plus libre), l'énergie d'ionisation diminue.

Exemple :

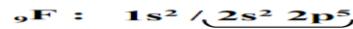


Effet distance : EI₁(Rb) < EI₁(Li)
 EI₁(Rb) = 402 kJ.mol⁻¹ ; EI₁(Li) = 520 kJ.mol⁻¹

b) Dans une période, lorsque Z augmente (en allant de gauche à droite) :

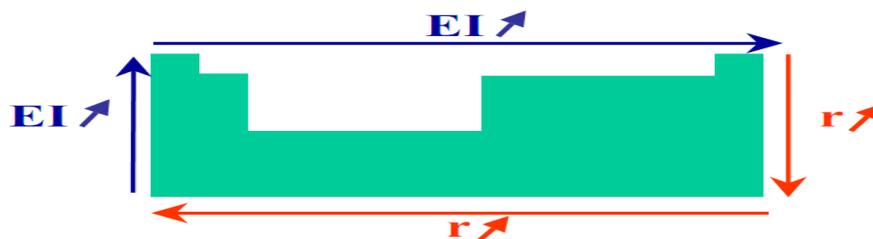
- le nombre de couches est le même; mais Z augmente (le nombre de charges + dans le noyau augmente) ⇒ « effet de charge »,
- la force d'attraction noyau - e⁻ périphérique augmente,
- la distance noyau - électron périphérique diminue (le rayon atomique diminue) l'énergie d'ionisation augmente.

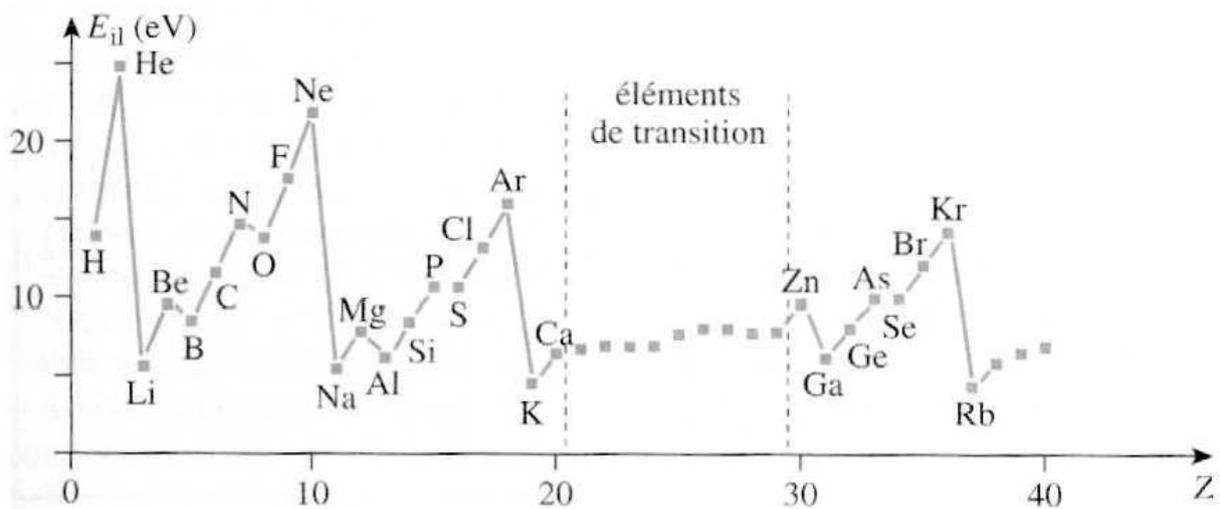
Exemple :



Effet de charge : EI₁(F) > EI₁(Li)
 EI₁(F) = 1681 kJ.mol⁻¹ ; EI₁(Li) = 520 kJ.mol⁻¹

Résumé :

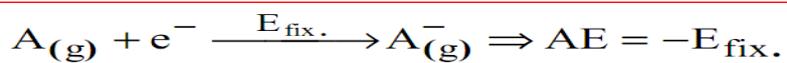




Périodicité de l'énergie de première ionisation des éléments

7.5.2. Affinité électronique, AE. Energie de fixation électronique Efix.

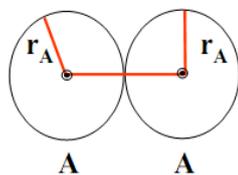
L'affinité électronique : AE, est l'opposé « en signe » de l'énergie de fixation Efix. d'un électron sur un atome isolé A(g) : $AE = -E_{fix}$.



Contrairement à l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique peut être positive ou négative. Si $AE > 0$: $A^-(g)$ a alors une énergie plus faible que $A(g)$: l'ion $A^-(g)$ est plus stable que $A(g)$.

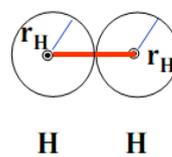
7.5.3. Rayon atomique (rayon de covalence) r_c .

Définition basée sur l'expérience. Le rayon atomique d'un atome est égal à la moitié de la distance qui sépare les 2 noyaux d'une molécule diatomique homonucléaire liés par une liaison de covalence simple.



$$d_{A-A} = 2 r_A$$

Ex : $H_2(g)$



$$d_{H-H} = 2 r_H = 74 \text{ pm}$$

$$\Rightarrow r_H = 37 \text{ pm}$$

Remarque : Pour déterminer le rayon atomique de O on prendra la moitié de la distance O-O dans $H_2O_2(g)$ ($d_{O-O} = 148 \text{ pm}$) et non pas dans $O_2(g)$ ($d_{O=O} = 121 \text{ pm}$).

Z	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9
r_c (pm)	123	89	80	77	75	74	71
Z	F 9	Cl 17	Br 35	I 53	At 85		
r_c (pm)	71	100	114	134	---		

On observe que :

- a) r_c diminue dans une période (effet de charge; voir 6.4.1.b))
- b) r_c augmente dans une colonne (effet distance; voir 6.4.1.a))

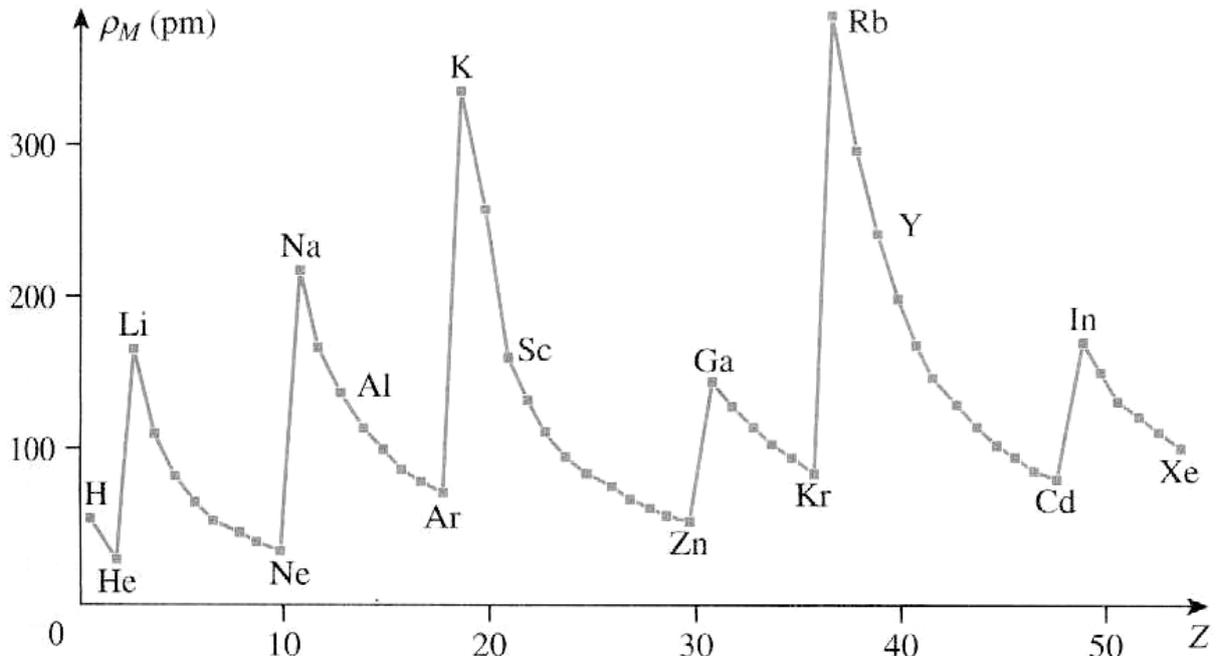


Figure: Evolution du rayon ρ_M de l'OA de valence la plus externe de l'atome M

7.5. 4. Électronégativité « EN ».

C'est une grandeur qui mesure l'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons au sein d'une liaison de covalence \Rightarrow apparition de charges partielles.

$A^{\delta+}B^{\delta-}$ (B est plus électronégatif que A)

Echelles d'électronégativité.

1- Echelle de Mulliken.

L'électronégativité d'un élément dans l'échelle de Mulliken est égale à la moyenne arithmétique de l'énergie de première ionisation, EI₁, et de l'affinité électronique, AE

$$EN = \frac{(EI_1 + AE)}{2} \quad (\text{en eV})$$

2. 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.

¹ H 2,2							
³ Li 1,0	⁴ Be 1,5	⁵ B 2,0	⁶ C 2,5	⁷ N 3,0	⁸ O 3,5	⁹ F 4,0	
¹¹ Na 0,9				¹⁵ P 2,2	¹⁶ S 2,2	¹⁷ Cl 3,1	
¹⁹ K 0,8						³⁵ Br 2,9	
³⁷ Rb 0,8						⁵³ I 2,6	
⁵⁵ Cs 0,8						⁸⁵ At 2,2	
⁸⁷ Fr 0,7							

*Quelques valeurs des électronégativités dans l'échelle de Pauling
(valeurs indiquées en eV^{1/2})*

EN augmente : de gauche à droite dans une période de bas en haut dans une colonne.