

## Chapitre 2 – Classification périodique des éléments

### I. Construction de la classification périodique

#### 1. Genèse du tableau périodique

La forme actuelle du tableau périodique fut proposée par le chimiste russe Dimitri Mendeleïev : en 1869 il classe les 63 éléments connus à l'époque dans un tableau de 7 colonnes, de façon à trouver dans une même colonne les éléments ayant des propriétés voisines. Ce travail n'est pas venu d'un coup, il est l'œuvre de la réflexion de nombreux chimistes sur des dizaines d'années avant Mendeleïev. L'objectif était de classer les éléments afin de faciliter l'enseignement de ces connaissances.

Le nombre d'éléments connus grandissant (12 en 1700, plus de 80 en 1900), la nécessité de les classer devenait nécessaire. La première tentative de répertoire des éléments chimiques a été proposée par Lavoisier, Fourcroy, Guyton de Morveau et Berthollet qui, en 1787, dressèrent une liste de 33 éléments connus. Plus tard, les éléments ont commencé à être classés en fonction de leurs propriétés.

**1817 – 1850** : Döbereiner remarque que le poids atomique du strontium est la moyenne de ceux du calcium et du baryum ; éléments qui ont des propriétés chimiques similaires. Il regroupe ces trois éléments dans une *triade*, qu'il nomme les **alcalino-terreux**. En 1829, il établit de la même façon une triade **d'alcalins** (Li, Na, K) et une triade d'halogènes (Cl, Br, I).

Cette notion de triade s'est étendue en tétrade (par exemple F, Cl, Br, I) par Dumas peu après et on commence ainsi à voir apparaître la notion de famille chimique.

**1862** Chancourtois est le premier à remarquer la périodicité des propriétés chimiques. Il classe les éléments chimiques en fonction de leur masse atomique croissante. Il obtient une classification divisée en seize parties, et en repliant sa classification, des éléments aux propriétés similaires se retrouvent les uns au-dessus des autres. Cette classification est connue sous le nom de *vis tellurique* due à une répartition en hélice (**figure 1**). Son classement ne retient pas l'attention de la communauté scientifique, mais il est d'une grande avancée d'un point de vue conceptuel.

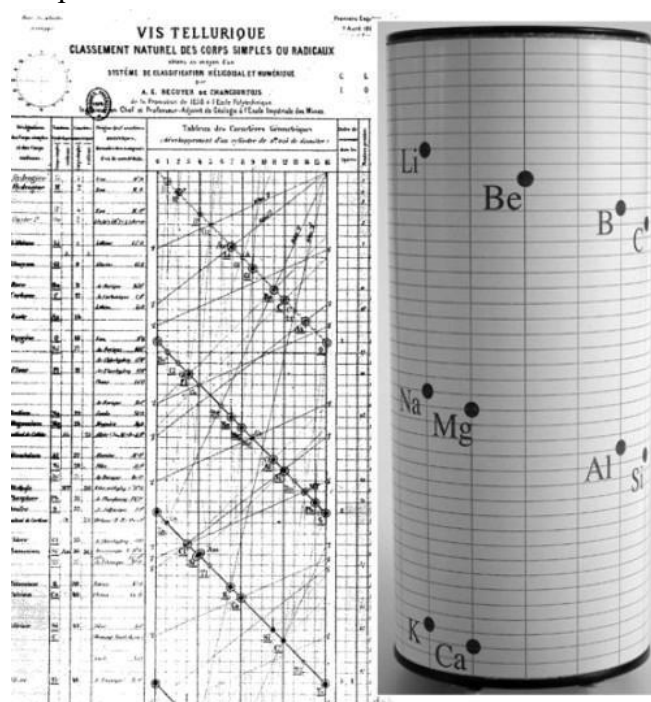


Figure 1 Classification de Chancourtois « vis tellurique »

**1863** Newlands continue sur la lancée de Chancourtois et s'intéresse également aux masses atomiques pour son classement. Il regroupe sur une ligne les éléments ayant des propriétés chimiques similaires et obtiens ainsi une classification par octave (**Figure 2**). Chaque élément présente des propriétés similaires aux éléments situés 7 cases avant et après lui. Il est le premier à postuler l'existence d'éléments non découverts. Il a identifié une nouvelle triade : Si-Sn avec un élément médian à découvrir, le germanium.

La faiblesse de son tableau vient de l'absence de case vide et d'un problème de périodicité. Il n'a pas réussi à classer tous les éléments de l'époque (51 sur 60).

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
1	H	F	Cl	Co & Ni	Br	Pd	I	Pt & Ir
2	Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Tl
3	Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba & V	Pb
4	B	Al	Cr	Y	Ce & La	U	Ta	Th
5	C	Si	Ti	In	Zr	Sn	W	Hg
6	N	P	Mn	As	Di & Mo	Sb	Nb	Bi
7	O	S	Fe	Se	Rh & Ru	Te	Au	Os

Figure 2 Classification proposée par Newlands. On peut remarquer la présence de plusieurs éléments dans une même case

**1869** Après Newlands, Odling (~1860) et Lothar-Meyer (élaboré en 1868, publié en 1970) contribuent fortement aux recherches sur la classification. En 1870 Mendeleïev publie son tableau à sept colonnes, de façon à trouver dans une même colonne les éléments ayant des propriétés voisines (**figure 3**)

Ces éléments ont été classés par masse atomique croissante, mais pour maintenir une unicité des propriétés pour les éléments d'une même colonne, il a réalisé des inversions : Te ( $M=127,6$  g/mol) est placé avant I ( $M=126,9$  g/mol) (ce qui est logique de nos jours car  $Z(\text{Te}) = 52 < Z(\text{I}) = 53$ ).

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.									
ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.									
				Ti = 50	Zr = 90	? = 180.			
				V = 51	Nb = 94	Ta = 182.			
				Cr = 52	Mo = 96	W = 186.			
				Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4			
				Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198.			
				Ni = Co = 59	Pi = 106,4	O = 199.			
				Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.			
				Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112		
				B = 11	Al = 27,1	? = 68	Ur = 116	Au = 197?	
				C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118		
				N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?	
				O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?		
				F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127		
				Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204.
						Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207.
						? = 45	Ce = 92		
						?Er = 56	La = 94		
						?Yt = 60	Di = 95		
						?In = 75,5	Th = 118?		
Д. Менделѣевъ									

Figure 3 Tableau périodique de Mendeleïev publié en 1870



La classification peut s'analyser en terme de ligne, appelée **périodes**. Une nouvelle période commence lorsque l'on commence à remplir une nouvelle couche (nouvelle valeur de  $n$ ).

A partir de la deuxième période, chaque période commence par le remplissage de la sous-couche  $ns$  et se termine par le remplissage de la sous-couche  $np$  (**figure 5**).

	$s^1$	$s^2$	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$	$p^1$	$p^2$	$p^3$	$p^4$	$p^5$	$p^6$
$n = 1$																		
$n = 2$																		
$n = 3$																		
$n = 4$																		
$n = 5$																		
....																		

Figure 5 Visualisation du tableau selon les couches électroniques

Les O.A. de type  $d$  n'apparaissent qu'à la ligne  $n = 4$  car on remplit les  $4s$  avant les  $3d$ .

### 3. Analyse de la classification

**Analyse horizontale** : une période correspond à un même nombre  $n$  pour la couche de valence, donc à une même configuration de cœur.

L'évolution selon une ligne se fait dans le sens de remplissage des couches électroniques.

**Analyse verticale** : les 18 colonnes peuvent être simplifiées en raisonnant sur des blocs, classés selon le type d'électrons externes mis en jeu. Les éléments chimiques d'une même colonne ont une même configuration de valence, donnant des propriétés physico-chimiques similaires.

L'analyse verticale révèle **quatre blocs principaux** :  $s$ ,  $d$ ,  $p$  et  $f$  (**figure 6**)

		Groups																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period	1	1s																	1s
	2	2s													2p				
	3	3s													3p				
	4	4s						3d							4p				
	5	5s						4d							5p				
	6	6s						5d							6p				
	7	7s						6d											
								4f											
								5f											

Figure 6 Organisation du tableau en blocs.

**Elément (ou métal) de transition** : **élément dont l'atome possède une sous-couche  $d$  incomplète ou qui donne naissance à un ou à des cation(s) qui possède(nt) une sous-couche  $d$  incomplète.**

On parlera donc de métal de transition pour un métal situé dans ce bloc.

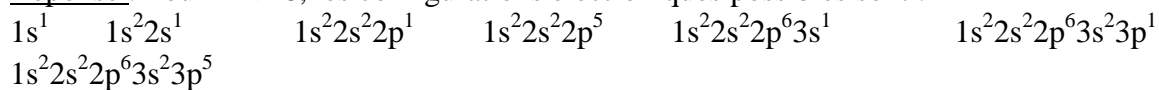
Chaque colonne de la classification constitue une famille chimique (du fait des propriétés similaires).

Certaines portent des noms courants : **alcalins** (col. 1), **alcalino-terreux** (col. 2), **chalcogènes** (col. 16), **halogènes** (col. 17), **gaz nobles** (col. 18).



**Exercices d'application (Gréças p.208) :** un élément a moins de dix-huit électrons et un électron célibataire. Quelles sont ses configurations possibles ? Quel est cet élément s'il appartient à la famille de l'indium  $_{49}\text{In}$  et à la période du sodium  $_{11}\text{Na}$  ?

Réponse : Pour  $Z < 18$ , les configurations électroniques possibles sont :



Cet élément appartient à la période du sodium, Na ( $Z=11$ )  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ , sa couche externe est  $n = 3$ .

Cet élément appartient à la famille de l'indium, In ( $Z=49$ )  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$

Sa structure est en  $ns^2 np^1$

L'élément est Al ( $Z=13$ )  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

## II. Evolution de quelques propriétés atomiques

### 1. Energie d'ionisation et affinité électronique

L'énergie d'ionisation EI (ou énergie d'ionisation) est l'énergie à fournir pour réaliser la réaction suivante :



C'est une grandeur **positive** (il faut fournir de l'énergie pour ioniser un atome) généralement exprimée en eV. Pour l'atome d'hydrogène elle vaut 13,6 eV.

L'évolution de l'énergie d'ionisation est représentée **figure 7** :

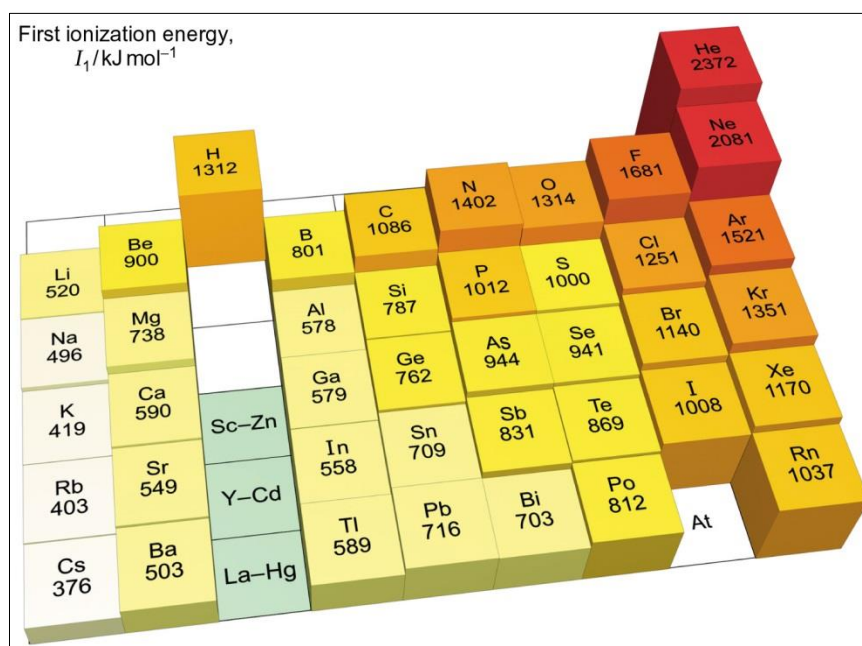
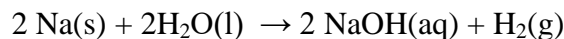


Figure 7 Evolution de l'énergie de première ionisation

L'énergie d'ionisation décroît généralement le long d'une colonne car l'électron ôté au cours de l'ionisation se situe dans une orbitale de plus en plus lointaine du noyau. Cette évolution de l'énergie d'ionisation a des conséquences sur la réactivité d'un élément. Les valeurs des EI sont assez faibles pour la première colonne, ce qui signifie que l'électron de la couche s peut être facilement perdu au cours d'une réaction. Il se trouve effectivement que les métaux alcalins sont très réducteurs, ils réduisent tous l'eau en dihydrogène pour former  $M^+$ . Par exemple :



L'affinité électronique AE est l'énergie à fournir pour réaliser la réaction suivante :



L'évolution de l'affinité électronique est représentée **figure 8** :

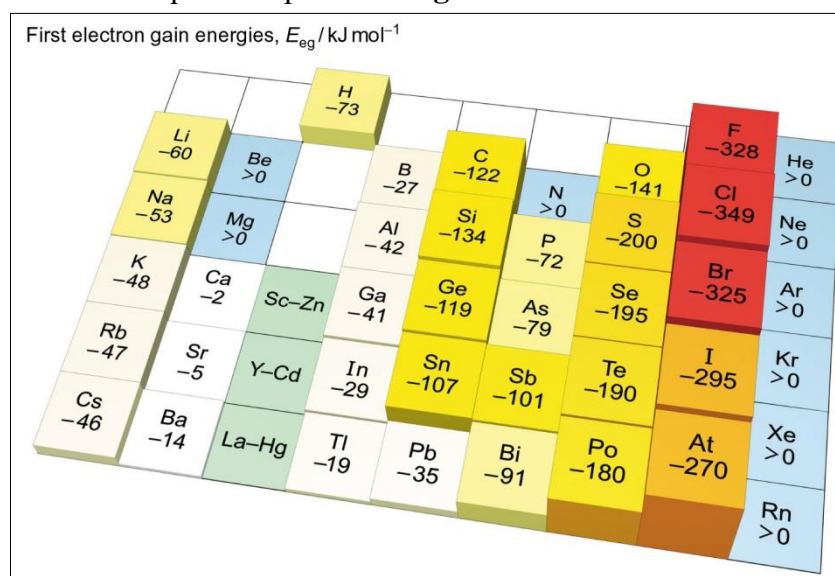


Figure 8 Evolution de l'énergie d'attachement électronique, qui est l'opposé de l'affinité électronique

La tendance générale observée dans ce tableau est une augmentation de l'affinité électronique dans la partie supérieure droite. Elle est maximale dans la colonne des halogènes. Cette forte affinité électronique se traduit par **un fort pouvoir oxydant de la part des halogènes** : ils auront tendances à capter un électron au cours d'une réaction d'oxydoréduction.

## 2. Electronegativité

L'**électronégativité** est une grandeur introduite par L. Pauling qui se réfère à la **capacité d'un atome d'attirer les électrons vers lui**. Elle est noté  $\chi$ .

Il existe plusieurs définitions/échelle pour cette grandeur, et celle proposée par Muliken est assez intuitive : elle est basée sur le fait qu'une forte capacité à attirer les électrons se traduit par une énergie d'ionisation élevée (il sera difficile d'arracher un électron à un tel élément), mais aussi par une forte affinité électronique (difficile d'arracher un électron). On a donc :

$$\chi_M = k \frac{EI + AE}{2}, \text{ avec } k \text{ une constante}$$

Cependant, l'échelle la plus utilisée par les chimistes est celle de Pauling, introduite en 1932. Il avait remarqué que l'énergie d'une liaison AB est supérieure à la moyenne géométrique des énergies de liaison de  $A_2$  et  $B_2$ , et cela d'autant plus que la différence d'électronégativité est grande.

Ainsi, entre un atome A et B la différence d'électronégativité est :

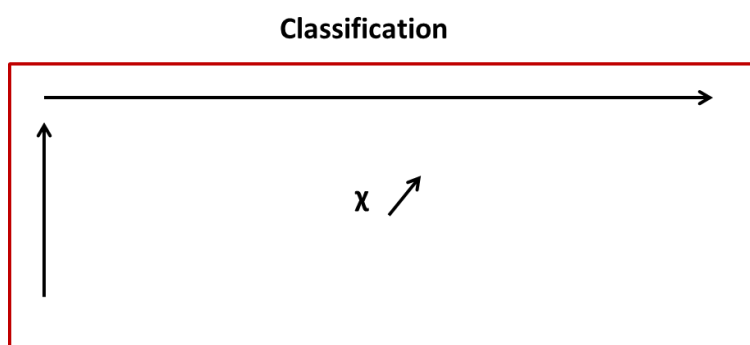
$$|\chi_P(A) - \chi_P(B)|^2 = k'(D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}})$$

où  $k'$  est une constante,  $D_{AA}$ ,  $D_{BB}$  et  $D_{AB}$  sont les énergies de liaison de AA, BB, AB.

L'énergie de liaison est l'énergie à fournir pour réaliser la réaction suivante :



### Evolution dans la classification :



**L'électronégativité augmente lorsque l'on se déplace de gauche à droite ou de bas en haut.**

Il n'est pas nécessaire de connaître la formule de l'électronégativité, seulement son évolution dans la classification et sa signification physique. Cette notion nous servira pour interpréter ou prévoir la réactivité de certaines molécules. Il suffira par exemple de comparer la différence d'électronégativité entre deux composés.

### 3. Rayon atomique

Il est difficile de définir précisément un rayon atomique, du fait de la position des électrons qui n'est pas précisément définie.

Nous avons déjà défini au chapitre précédent le rayon de l'hydrogène :  $r(n) = n^2 a_0$  (avec  $a_0 = 53 \text{ pm}$  le rayon de Bohr), où  $n=1$  à l'état fondamental, et plus pour un état excité. Pour les hydrogénoïdes, il faut corriger ce terme par la charge du noyau :  $r(n) = n^2 \frac{a_0}{Z}$

- Les hydrogénoïdes présentent donc un rayon plus faibles que celui de l'hydrogène (par exemple  $\text{He}^+$  a un rayon de  $a_0/2$ ).

Dans un atome polyélectronique, il faut tenir compte de la répulsion entre électron en plus de l'attraction électrons-noyau. Ces répulsions électroniques agissent comme **un écran** entre les électrons et le noyau chargé positivement.

Par exemple dans l'atome de lithium ( $1s^2 2s^1$ ), les deux électrons de l'O.A.  $1s$  se trouvent avant l'électron de la  $2s$ . Ainsi, la charge positive ressentie par l'électron de la  $2s$  de la part du noyau est plus faible que la charge réelle du noyau. Cette charge réelle perçue par l'électron de la  $2s$  est appelée **charge effective et noté  $Z_{\text{eff}}$  ou  $Z^*$** . Pour un électron d'un atome polyélectronique, on a

$$Z^* = Z_{\text{eff}} = Z - \sigma \quad (\text{à ne pas connaître})$$

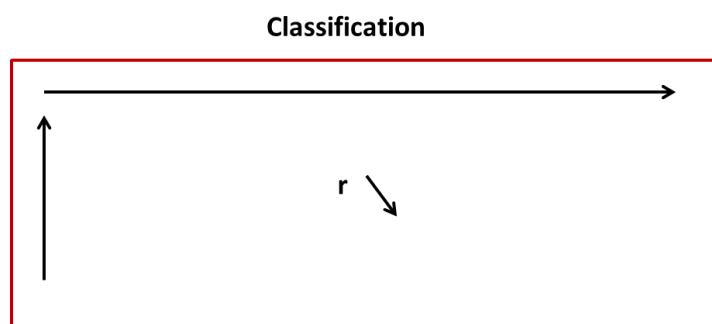
où  $Z$  est le numéro atomique et  $\sigma$  est la constante d'écran liée à la présence des autres électrons. Il est possible de calculer cette charge effective grâce aux règles de Slater (hors programme)

Par analogie avec les hydrogénoïdes, on définit le rayon orbitalaire ou rayon de l'O.A. ( $n, l$ ) d'un élément polyélectronique par :

$$r(n, l) = n^2 \frac{a_0}{Z^*}$$

Le rayon atomique est alors défini par le rayon de l'O.A. la plus externe occupée.

On observe alors l'évolution suivante :



**Interprétation :**

- Quand on va de haut en bas dans une colonne,  $n$  augmente donc la grandeur de l'O.A. augmente, donc le rayon augmente.
- Quand on se déplace de gauche à droite dans une ligne ( $n$  fixé), on ajoute un proton dans le noyau et un électron dans l'orbitale disponible de plus basse énergie possible. L'augmentation de la charge nucléaire conduit à une contraction des orbitales autour du noyau, mais l'ajout d'un électron fait intervenir une répulsion électron-électron légèrement plus importante, repoussant les orbitales plus loin. La **contraction des orbitales** est privilégiée car des électrons appartenant à une même couche ne s'écrantent pas suffisamment pour contrer l'effet d'attraction

#### 4. Rayon ionique

Le raisonnement est très simple : un cation voit son rayon diminué comparé à l'atome (car on enlève un électron, l'attraction du noyau est plus forte / l'écrantage est plus faible), et un anion un rayon plus grand (on rajoute un électron mais pas de proton ...).

Al ( $Z = 13$ )

$r_{Al} = 143 \text{ pm}$

$r_{Al^{3+}} = 50 \text{ pm}$

S ( $Z = 16$ )

$r_S = 127 \text{ pm}$

$r_{S^{2-}} = 184 \text{ pm}$

### III. Propriétés physico-chimiques

#### 1. Nature de la liaison

Il existe différents modèles de la liaison chimique : covalent, métallique, ionique, moléculaire (on parle plutôt de solide moléculaire que de liaison moléculaire). La comparaison de l'électronégativité entre deux éléments peut donner une information sur le caractère de leur liaison.



- Deux éléments avec une électronégativité élevée vont avoir tendance à former une liaison covalente. C'est le cas de la liaison C-H, C-O, C=O etc...
- Deux éléments avec une différence d'électronégativité élevée vont avoir tendance à former une liaison ionique. C'est le cas de NaCl, CsCl.

Nous reviendrons plus en détail sur la nature de la liaison dans le chapitre sur les orbitales moléculaires et sur la cristallographie.

## 2. Caractère oxydant ou réducteur

L'électronégativité permet également de rationaliser le caractère oxydant ou réducteur des éléments.

La famille des alcalins contient des éléments très réducteurs : avec une électronégativité relativement faible, ils vont facilement céder un électron. Nous avons déjà abordé ce point dans la partie II.1.

Quant aux métaux de transition, ils ont un bon caractère réducteur ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ...). Cela pose des problèmes dus à notre atmosphère oxydante (avec  $\text{O}_2$ ) qui dégrade les structures métalliques.

A l'inverse, la famille des halogènes (électronégativité forte) contient des éléments très oxydants, propriété utilisée au quotidien :

- **Iode** :  $\text{I}_2$  : Propriété désinfectante pour les plaies dans la bétadine.
- **Chlore** : eau de Javel  $\text{ClO}^-$  utilisée comme agent désinfectant + blanchiment du linge + eau de piscine. Eau de Dakin utilisé comme désinfectant des plaies.
- **Brome** :  $\text{BrO}_3^-$ , utilisé dans les eaux de piscine. (Il est mieux que  $\text{ClO}^-$  car plus stable vis-à-vis du pH et UV. Inconvénient =  $\sim 2,5$ x plus cher)

Les halogènes sont également utilisés au laboratoire ou en industrie :

- **Titrage iodométrique** (par exemple titrage de l'eau de Javel)
- **Stratégie de synthèse** : ions périodate  $\text{IO}_4^-$ . Oxydation de Lemieux-Johnson.
- $\text{F}_2$  est utilisé pour le recyclage des déchets nucléaires.

Les dihalogènes ont un état physique différent à température et pression ambiante :

**Le difluor  $\text{F}_2$  est un gaz jaune**



**Le dichlore  $\text{Cl}_2$  est un gaz jaune-vert**



**Le dibrome  $\text{Br}_2$  est un liquide rouge-orangé**



**Le diiode  $\text{I}_2$  est un solide violet-brun**



### Historique sur le fluor :

Au 19<sup>ème</sup> siècle, l'élément fluor était déjà connu, que ça soit sa forme acide ou  $\text{CaF}_2$ . Cependant un problème se posait : il était impossible d'isoler le fluor seul.

Cet élément est sous forme de  $\text{F}_2$  gaz aux conditions normales de pression et température. Ce dernier est un élément extrêmement oxydant, qui réagit avec l'eau dans une réaction explosive :



Ainsi, beaucoup de tentatives d'isoler  $\text{F}_2$  se sont soldées par des échecs : morts ou blessés.

Ce n'est qu'en 1886 que Moissan, chimiste français, réussit à l'isoler par électrolyse d' $\text{HF(aq)}$ . Cette découverte lui a valu le prix **Nobel** de chimie en 1905.

### **Ce qu'il faut retenir du chapitre**

- Structure du tableau périodique (nombre de colonnes, lignes).
- Savoir relier la position d'un élément dans le tableau périodique à sa configuration électronique.
- Situer les familles suivantes : alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, halogènes, gaz nobles. **Connaître par cœur** la définition d'un métal de transition.
- Signification physique de l'électronégativité et son évolution dans la classification (le fluor est l'élément le plus électronégatif, Cs le moins électronégatif).
- Evolution du rayon atomique dans la classification.
- Lien entre électronégativité et caractère oxydant ou réducteur.

### **Bibliographie et compléments**

**Burrows** Chimie<sup>3</sup> Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique, p.74-110

**Grecias** Compétences Prépa 1<sup>ère</sup> année Chimie PCSI, chapitre 6.

**Fosset** J'intègre Chimie PCSI tout-en-un, chapitre 2 p.76-96.

**Schott** Chimie PCSI MPSI tout-en-un, chapitre 5.

### Site Internet pour les leçons :

- [culturesciences.chimie.ens.fr](http://culturesciences.chimie.ens.fr)
- <http://www.webelements.com/>

Site avec animation tableau périodique : [ptable.com](http://ptable.com)