

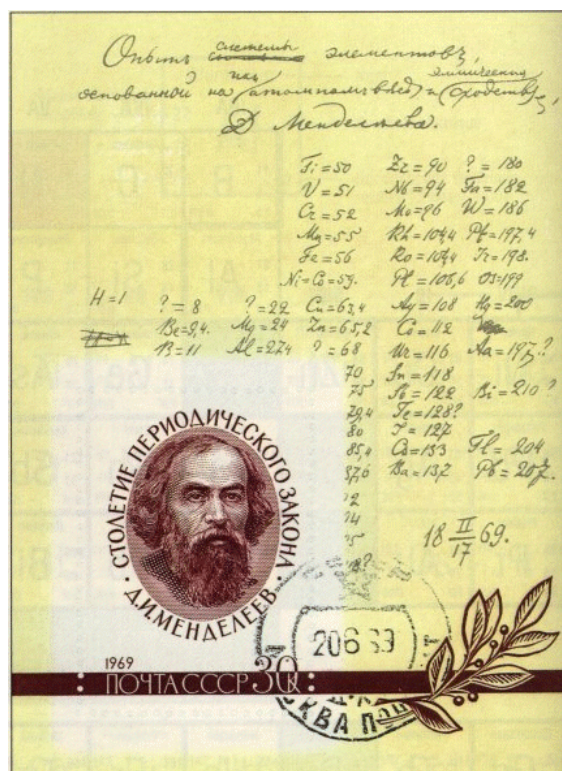
### 3. LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

Il s'agit en quelque sorte d'une boîte à outils destinée au chimiste. Elle regroupe tous les éléments connus représentés par leurs symboles, auxquels sont associées un certain nombre de leurs caractéristiques (numéro atomique, masse atomique molaire, rayon atomique, électronégativité...). Il n'est évidemment pas nécessaire de connaître par cœur la classification périodique, mais de savoir ses règles d'édification afin de comprendre comment sont rangés les éléments, et ainsi pouvoir en déduire rapidement quelques unes de leurs propriétés. Il devient alors aisé de comparer des atomes différents rien qu'en identifiant leurs positions dans la classification périodique des éléments.

#### I – Les règles d'édification

##### 1°/ Le tableau de Mendeleïev (1869)

Mendeleïev était un chimiste Russe qui fut l'un des premiers à proposer un mode de classification des éléments chimiques sous la forme d'un tableau. Pour se resituer au niveau des connaissances de l'époque, seulement 63 éléments avaient été découverts, et la chimie quantique n'existait pas encore.



Mendeleïev proposa de classer les éléments par masse atomique molaire croissante, puis pour construire un tableau, de regrouper par colonnes des éléments présentant de fortes similitudes dans leurs propriétés chimiques. Pressentant la périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments, ce tableau laissait des cases vides pour placer des éléments restant à découvrir, mais qui devraient s'insérer sur des positions prédéterminées dans le tableau.

## ***2°/ La classification moderne***

Elle est édifiée à partir des résultats de la mécanique quantique. Les atomes sont classés par numéro atomique croissant, et on retrouve par colonne des atomes dont les configurations électroniques de leur couche de valence sont analogues. La classification regroupe environ 120 atomes naturels ou artificiels (issus de la physique nucléaire).

On constate que ces règles d'édification sont tout à fait proches de celles utilisées par Mendeleïev puisque d'une part la masse de l'atome croît au fur et à mesure que le numéro atomique augmente, et que d'autre part ce sont les électrons de la couche de valence qui permettent de former des liaisons chimiques, et sont donc fortement responsables des propriétés chimiques des atomes. Des atomes dont les couches de valence sont similaires présentent des propriétés chimiques similaires. La périodicité dans la classification provient du fait qu'à chaque fois qu'on décrit une nouvelle ligne du tableau, on repasse par les mêmes colonnes qu'aux lignes précédentes, décrivant ainsi de nouveaux éléments qui possèdent des caractères analogues à ceux des lignes supérieures. Il y a donc une périodicité dans les propriétés des atomes à travers la classification.

On remarque également que la classification périodique se superpose exactement à la règle de Klechkowski. La première ligne du tableau correspond à la couche K ( $n = 1$ ), elle comprend seulement l'orbitale atomique 1s. Puis la seconde ligne correspondant à la couche L ( $n = 2$ ) comprend les sous-couches 2s puis 2p. La troisième ligne (couche M,  $n = 3$ ) voit le remplissage des sous-couches 3s et 3p etc... On peut ainsi suivre la suite des éléments de la classification, on retrouve la suite des orbitales atomiques décrite par la règle de Klechkowski.

## **II – Description**

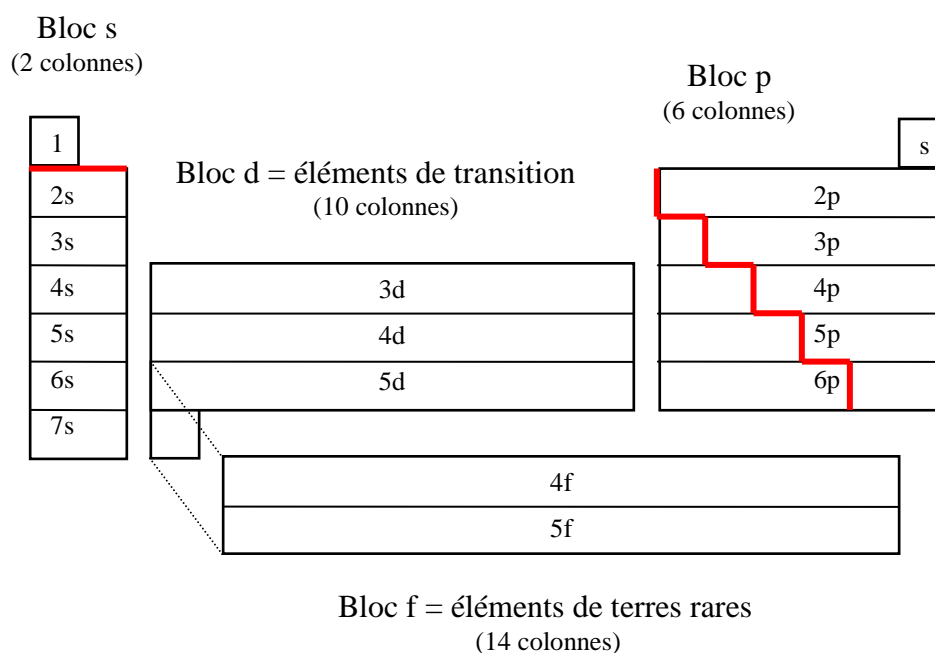
### ***1°/ Son organisation***

Dans la classification périodique, chaque colonne du tableau s'appelle *un groupe* (ou une famille) et chaque ligne *une période*. Chaque période correspond au remplissage d'une couche, et la largeur du tableau dépend donc du nombre maximum d'électrons que l'on peut placer par couche. Plus on décrit de couches, plus l'atome possède

d'électrons, plus il possède aussi de protons (et de neutrons) dans le noyau, et plus il devient lourd. Dans le haut de la classification se trouvent donc les éléments légers et dans le bas les éléments les plus lourds, la hauteur de la classification n'étant limitée que par le nombre total d'atomes existants.

Puisque la classification périodique est calquée sur la règle de Klechkowski, on y retrouve des zones correspondant au remplissage de sous-couches données. Ces zones comprennent autant de colonnes que le type de sous-couche peut accueillir d'électrons. Ainsi, la classification périodique peut elle être divisée en *quatre blocs* :

- *le bloc s* : les deux colonnes de gauche
- *le bloc p* : les six colonnes de droite
- *le bloc d* : dix colonnes intercalées entre les blocs s et p
- *le bloc f* : quatorze colonnes qui devraient se trouver après le remplissage de la sous-couche 6s, mais qui pour des raisons de commodité (trop grande largeur du tableau) sont reportées sous la classification.



Du fait de la taille des différents blocs, la classification périodique est large de *dix-huit colonnes* numérotées de 1 (1<sup>ère</sup> colonne à gauche) à 18 (dernière colonne à droite).

Dans la classification, on peut distinguer deux types d'éléments répartis de façon inégale de part et d'autre d'une ligne (en rouge sur le schéma) qui coupe à peu près en diagonale le bloc p. A gauche se trouvent *les métaux*, et à droite *les non-métaux*. On remarque qu'environ 75 % des éléments sont des métaux. Ces deux types d'éléments présentent des propriétés physico-chimiques différentes, ils diffèrent notamment par la nature de leurs

oxydes : les métaux fournissent des oxydes basiques alors que les non-métaux fournissent des oxydes acides.

Exemples :

- oxydes basiques solubles :  $\text{CaO}_{\text{solide}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{\text{aqueux}} + 2 \text{OH}^{-}_{\text{aqueux}}$
- oxydes basiques insolubles  $\text{NiO}_{\text{solide}} + 2 \text{H}^{+}_{\text{aqueux}} \rightarrow \text{Ni}^{2+}_{\text{aqueux}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}$
- oxydes acides solubles  $\text{SO}_{3\text{gaz}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}} \rightarrow \text{HSO}_4^{-}_{\text{aqueux}} + \text{H}^{+}_{\text{aqueux}}$
- oxydes acides insolubles  $\text{SiO}_{2\text{solide}} + 2 \text{OH}^{-}_{\text{aqueux}} \rightarrow \text{SiO}_3^{2-}_{\text{aqueux}} + \text{H}_2\text{O}$

Les éléments sur ou proche de la diagonale présentent un caractère intermédiaire, avec certaines propriétés de métaux et d'autres de non métaux, on les appelle *les métalloïdes*. Leurs oxydes sont amphotères.

Exemple : l'aluminium, oxyde = alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$

- basique :  $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{solide}} + 6 \text{H}^{+}_{\text{aqueux}} \rightarrow 2 \text{Al}^{3+}_{\text{aqueux}} + 3 \text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}$
- acide :  $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{solide}} + 2 \text{OH}^{-}_{\text{aqueux}} \rightarrow 2 \text{AlO}_2^{-}_{\text{aqueux}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}$

Les blocs d, f et s (à une exception près, l'hydrogène) contiennent exclusivement des métaux alors que la partie droite du bloc p ne contient que des non-métaux. Le bloc d correspond à trois séries (remplissage des sous-couches 3d, 4d et 5d) de *métaux* dits *de transition*, le bloc f correspond à deux lignes de *métaux de terres rares* avec d'abord les lanthanides (remplissage de la sous-couche 4f) puis les actinides (remplissage de la sous-couche 5f).

Il est indispensable de connaître quelques groupes ou familles chimiques de la classification.

La colonne 18 ne contient que des éléments à couche de valence complète soit  $ns^2np^6$ , il s'agit *des gaz rares* (l'hélium He, le néon Ne, l'argon Ar, le krypton Kr, le xénon Xe et le radon Rn radioactif). Ces éléments sont caractérisés par leur grande inertie chimique, ils sont très peu réactifs car ne possédant pas d'électrons célibataires, ils forment difficilement des liaisons chimiques. On peut noter la position particulière de l'hélium de configuration électronique  $1s^2$ . Il fait partie du bloc s, mais a été placé au-dessus de la colonne 18 du fait de ses propriétés physico-chimiques similaires à celles des autres gaz rares. C'est une survivance de la classification de Mendeleiev.

La colonne 17 dont les éléments ont une configuration électronique de leur couche de valence  $ns^2np^5$  est celle des *halogènes*. Il s'agit du fluor (F), du chlore (Cl), du brome (Br) et de l'iode (I), ce sont tous des non-métaux.

La colonne 16 correspond aux *chalcogènes* dont les éléments ont une couche de valence de configuration  $ns^2np^4$ . Les deux premiers représentants sont les plus importants : l'oxygène (O) et le soufre (S).

Les deux colonnes du bloc s contiennent d'abord les *alcalins* (colonne 1) de configuration électronique externe  $ns^1$  puis les *alcalino-terreux* (colonne 2) de configuration électronique externe  $ns^2$ . Les alcalins comportent le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K), le rubidium (Rb) et le césium (Cs), mais pas l'hydrogène (H) qui bien qu'étant situé dans la première colonne n'est pas un métal. Les métaux alcalino-terreux sont le béryllium (Be), le magnésium (Ca), le strontium (Sr) et le baryum (Ba).

### CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

		<div><div>Métaux</div><div>Semi-conducteurs</div><div>Non-métaux</div><div>Gaz nobles</div><div>Lanthanides et actinides</div></div>																<div><div>Li : Solide à 25°C, sous 1 bar</div><div>He : Gaz à 25°C, sous 1 bar</div><div>Br : Liquide à 25°C, sous 1 bar</div><div>Tc : Obtenu par synthèse</div></div>				
I																		VIII				
1	H																	He				
2	Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
7	Fr	Ra	Lw	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub										
			Série des Lanthanides																			
			Série des Actinides																			
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb						
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No						

atomiques (règle de Klechkowski) qui impose de remplir la sous-couche 4s avant la sous-couche 3d. On retrouve cette dernière sur la couche suivante N (4<sup>ème</sup> période) qui contient alors dix-huit colonnes.

## 2\*/ *Quelques propriétés des atomes*

### *a – la charge effective*

Il s'agit de la charge perçue par les électrons les plus externes d'un atome. Cette charge notée  $Z^*$  dépend du numéro atomique de l'atome : plus il est lourd, plus il contient de protons et plus la charge du noyau est importante. Cependant, plus l'atome est lourd, plus il contient aussi d'électrons, plus il possède de couches électroniques et plus les électrons extérieurs subissent d'effets d'écran par les électrons intercalés. On constate donc que la charge effective est dépendante de deux facteurs antagonistes : un effet de charge nucléaire ou de numéro atomique qui tend à l'augmenter, et un effet d'écran entre électrons qui tend à la diminuer.

H 1,0							He 1,70
Li 1,30	Be 1,95	B 2,60	C 3,25	N 3,90	O 4,55	F 5,20	Ne 5,85
Na 2,20	Mg 2,85	Al 3,50	Si 4,15	P 4,80	S 5,45	Cl 6,10	Ar 6,75
K 2,20	Ca 2,85	Ga 5,00	Ge 5,656	As 6,30	Se 6,95	Br 7,60	Kr 8,25
Rb 2,20	Sr 2,85	In 5,00	Sn 5,65	Sb 6,30	Te 6,95	I 7,60	Xe 8,25

En se déplaçant de gauche à droite le long d'une période, le numéro atomique donc la charge du noyau augmente plus rapidement que l'effet d'écran. Effectivement, on remplit une même couche et seul l'effet d'écran entre électrons de même couche intervient, c'est un effet faible alors qu'à chaque fois que l'on franchit une colonne la charge du noyau augmente d'une unité. Lorsqu'on change de ligne, la charge du noyau augmente d'une unité, mais la charge effective chute fortement car on change de couche et l'effet d'écran augmente brusquement. En descendant le long d'une famille, l'effet d'écran augmente rapidement et la charge effective augmente moins vite que le numéro atomique.

*b – le rayon atomique*

L'évolution des rayons atomiques dans la classification périodique est liée à l'évolution de la charge effective  $Z^*$  perçue par les électrons les plus externes, ceux qui conditionnent la taille de l'atome. Le rayon est d'autant plus faible que la charge perçue est forte à cause de l'attraction électrostatique avec le noyau, sur une couche donnée. Cependant, quand on descend le long d'une colonne du tableau, on décrit des couches plus externes et les rayons atomiques augmentent bien que la charge effective augmente aussi.

Les rayons atomiques diminuent lorsqu'on décrit une période de gauche à droite (effet de charge prédominant) et augmentent lorsqu'on descend dans une famille (effet d'écran prépondérant).

Cette règle se retrouve dans l'expression du rayon des orbitales atomiques  $\rho = \frac{n^2}{Z^*} . a_0$  avec  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$  (rayon de la première orbite de Bohr) qui fournit une valeur approchée des rayons atomiques si l'on applique cette règle aux orbitales des électrons de valence.

Quelques rayons atomiques (en  $\text{\AA}$ ) :

H 0,53							He 0,31
Li 1,52	Be 0,89	B 0,82	C 0,77	N 0,75	O 0,66	F 0,64	Ne 0,36
Na 1,86	Mg 1,60	Al 1,43	Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99	Ar 0,71
K 2,31	Ca 1,97	Ga 1,22	Ge 1,21	As 1,17	Se 1,17	Br 1,14	Kr 0,88
Rb 2,44	Sr 2,15	In 1,62	Sn 1,40	Sb 1,41	Te 1,37	I 1,33	Xe 1,03

*c – l'énergie d'ionisation*

L'énergie d'ionisation est une grandeur thermodynamique. Elle correspond à l'énergie mise en jeu lors de la formation d'un cation monovalent à partir d'un atome selon la réaction  $A(\text{gaz}) \rightarrow A^+(\text{gaz}) + 1 \text{ e}$ . On définit ainsi *l'énergie de première ionisation de l'atome*, mais il est clair que l'on peut continuer à arracher des électrons au cation formé selon une réaction similaire  $A^+(\text{gaz}) \rightarrow A^{2+}(\text{gaz}) + 1 \text{ e}$  définissant ainsi une énergie de seconde ionisation. C'est une énergie à fournir donc toujours positive.

Dans ce processus, ce sont les électrons les plus externes qui seront arrachés en premier. La plus ou moins grande facilité à arracher un électron à l'atome dépend de sa plus ou moins grande attraction électrostatique avec le noyau. Cette grandeur est donc là aussi liée à la charge effective  $Z^*$  perçue par l'électron et à sa distance au noyau. Plus la charge effective est importante, plus l'électron est attiré par le noyau et plus il faut fournir d'énergie pour le capturer ; plus il est loin du noyau, plus il sera facile de l'arracher. L'énergie d'ionisation augmente donc à travers la classification périodique de gauche à droite selon une période et de bas en haut selon une famille.

Quelques valeurs d'énergie de première ionisation (en e.V) :

H 13,6							He 24,6
Li 5,4	Be 9,3	B 8,3	C 11,3	N 14,5	O 13,6	F 17,4	Ne 21,6
Na 5,1	Mg 7,6	Al 6,0	Si 8,2	P 10,5	S 10,4	Cl 13,0	Ar 15,8
K 4,3	Ca 6,1	Ga 6,0	Ge 7,9	As 9,8	Se 9,8	Br 11,8	Kr 14,0
Rb 4,2	Sr 5,7	In 5,8	Sn 7,3	Sb 8,6	Te 9,0	I 10,5	Xe 12,1

#### *d – l'affinité électronique*

Par analogie avec l'énergie d'ionisation, on mesure une grandeur thermodynamique appelée *énergie de fixation électronique* qui correspond à l'énergie mise en jeu lors de la réaction de formation d'un anion monovalent gazeux à partir de l'atome gazeux correspondant soit  $A_{(g)} + 1 e \rightarrow A^{-}_{(g)}$ . On peut par la suite définir *une énergie de seconde fixation électronique* pour la réaction  $A^{-}_{(g)} + 1 e \rightarrow A^{2-}_{(g)}$ . Lorsqu'elle se produit, la fixation électronique est exothermique donc comptée négativement. Par commodité, on lui préfère *l'affinité électronique* qui correspond à la valeur absolue de l'énergie de fixation électronique.

Il est difficile d'établir des règles précises illustrant l'évolution de l'affinité électronique à travers la classification, car la fixation d'un électron supplémentaire engendre une réorganisation électronique aux conséquences énergétiques importantes. Les répulsions électroniques sont considérablement augmentées, d'autant plus que l'atome est petit. De plus, certains atomes dont la configuration électronique est particulièrement stable ne donnent pas



lieu à un anion et n'ont donc pas d'affinité électronique (cas des alcalino-terreux, des gaz rares et de quelques atomes isolés comme l'azote).

Quelques valeurs d'affinité électronique (en e.V) :

H 0,75							He /
Li 0,62	Be /	B 0,28	C 1,26	N /	O 1,46	F 3,40	Ne /
Na 0,55	Mg /	Al 0,44	Si 1,39	P 0,75	S 2,08	Cl 3,62	Ar /
K 0,50	Ca /	Ga 0,30	Ge 1,23	As 0,81	Se 2,02	Br 3,37	Kr /
Rb 0,49	Sr /	In 0,30	Sn 1,11	Sb 1,07	Te 1,97	I 3,06	Xe /

Retenons que les non-métaux, tout particulièrement les chalcogènes et surtout les halogènes possèdent les plus fortes affinités électroniques. Ils fournissent donc des anions très stables.

### *e – l'électronégativité*

L'électronégativité est la tendance d'un atome engagé dans une liaison chimique, à attirer les électrons de liaison. Plus un atome est électronégatif, plus il attire les électrons de liaison vers lui. C'est une grandeur qualitative qui ne possède pas d'unité.

Quelques valeurs d'électronégativité selon Pauling :

H 2,1							He /
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne /
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar /
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr /
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe /

Nous ne regarderons jamais une valeur d'électronégativité en tant que telle, mais nous comparerons les électronégativités d'atomes différents. Pour ce faire, il faudra utiliser des électronégativités comparables, c'est-à-dire issues d'une même échelle. Il en existe plusieurs dont celle d'Allred-Rochow, celle de Mulliken et celle de Pauling.

A travers la classification périodique, l'électronégativité augmente de bas en haut dans un groupe, et de gauche à droite dans une période. Il en découle que les non-métaux sont des éléments à forte électronégativité, alors que les métaux sont plutôt électropositifs. A noter les valeurs particulièrement fortes du fluor, de l'oxygène et de l'azote. Enfin, il n'est pas défini d'électronégativité pour les gaz rares puisqu'ils ne donnent pas ou très peu de liaisons chimiques.

### *f – la formation des ions*

Que ce soit un cation ou un anion, un ion est toujours formé à partir de l'atome correspondant. La propension d'un atome à former plutôt un ou des cations, ou plutôt un ou des anions dépendra de son énergie d'ionisation et de son affinité électronique. Plus un atome possèdera une faible énergie d'ionisation, plus il donnera facilement des cations, c'est le cas des métaux. Plus l'affinité électronique d'un élément sera forte, plus il donnera facilement des anions, c'est le cas des non-métaux.

Quel cation ou quel anion donnera-t-il préférentiellement ? Une réponse unique : l'espèce la plus stable possible. On sait que la configuration électronique des gaz rares à couche complète est particulièrement stable, beaucoup d'atomes situés près des gaz rares dans la classification périodique donneront des ions possédant leur configuration électronique. Ainsi, les halogènes de couche de valence  $ns^2np^5$  fourniront des anions monovalents halogénures (fluorure  $F^-$ , chlorure  $Cl^-$ , bromure  $Br^-$  et iodure  $I^-$ ). Les chalcogènes en colonne 16 de couche de valence  $ns^2np^4$  donneront surtout des anions divalents comme l'anion oxyde  $O^{2-}$  et l'anion sulfure  $S^{2-}$ . Les métaux alcalins de couche de valence  $ns^1$  chercheront à acquérir la configuration électronique du gaz rare qui les précède dans la classification périodique en formant un cation monovalent  $Li^+ : [He]$  ;  $Na^+ : [Ne]$  ;  $K^+ : [Ar]$  etc ... alors que les métaux alcalino-terreux (colonne 2,  $ns^2$ ) formeront plutôt des cations divalents  $Be^{2+} : [He]$  ;  $Mg^{2+} : [Ne]$  ;  $Ca^{2+} : [Ar]$  . Les énergies de première ionisation et de seconde ionisation des alcalins et des alcalino-terreux corroborent parfaitement ces faits :  $EI_2$  est toujours supérieure à  $EI_1$  (il faut toujours plus d'énergie pour arracher deux électrons qu'un), mais l'énergie de seconde ionisation des alcalins est beaucoup plus forte que l'énergie de première ionisation alors que les deux énergies sont du même ordre pour les alcalino-terreux.

<u>Exemples</u> :	EI1(Na) = 5,1 eV	EI2(Na) = 47,4 eV
	EI1(K) = 4,3 eV	EI2(K) = 31,7 eV
	EI1(Mg) = 7,6 eV	EI2(Mg) = 15,1 eV
	EI1(Ca) = 6,1 eV	EI2(Ca) = 11,9 eV

Les métaux de transition à sous-couche de valence  $nd^x$  forment généralement plusieurs cations correspondant à 'l'épluchage' progressif de leur couche de valence. Par exemple, le fer de configuration électronique  $[Ar]3d^6 4s^2$  donne couramment lieu aux cations ferreux  $Fe^{2+}$  :  $[Ar]3d^6$  et ferriques  $Fe^{3+}$  :  $[Ar]3d^5$ .

La taille des ions est définie par analogie avec les atomes par leur *rayon ionique*. Il s'agit là aussi d'une valeur expérimentale obtenue dans le cadre de l'approximation sphérique de l'ion. Comment évoluent les rayons ioniques à travers la classification périodique est une question à laquelle on ne peut pas donner de réponse simple, car on ne peut comparer que des choses comparables, c'est-à-dire des ions portant la même charge électrique. Or, nous savons que dans certaines zones du tableau, nous trouverons plutôt des cations et dans d'autres plutôt des anions. La seule règle générale est la suivante : la taille d'un ion est fortement différente de celle de l'atome correspondant. Un anion qui possède toujours plus d'électron que l'atome dont il provient voit son rayon augmenter alors qu'un cation qui perd des électrons par rapport à l'atome dont il provient voit son rayon diminuer.

<u>Exemples</u> :	- lithium	rayon atomique = 1,52 Å
		rayon ionique $Li^+$ = 0,68 Å
	- chlore	rayon atomique = 0,99 Å
		rayon ionique $Cl^-$ = 1,81 Å