# La classification périodique des éléments

### 7

#### I – Règles de construction de la classification

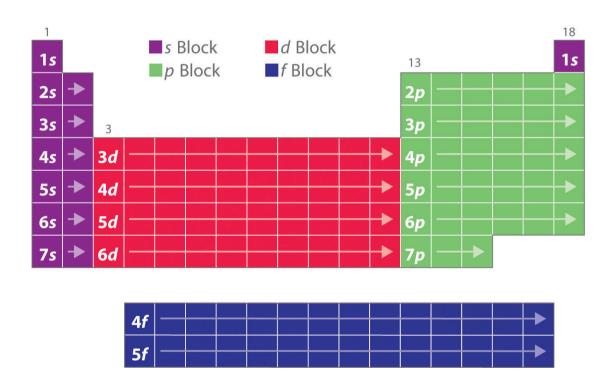
Notation des éléments chimiques Organisation en périodes, groupes et blocs Les principales familles d'éléments

#### II – Evolution des propriétés des éléments

Rayon atomique Energie d'ionisation Affinité électronique Electronégativité Degré d'oxydation



# Règles de construction



# Notation des éléments chimiques

1 Atome = 1 noyau (N neutrons + Z protons) + Z électrons

Elément : ensemble des atomes ayant le même numéro atomique Z.

$$A = Z + N$$

**Isotopes**: ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons mais pas le même nombre de neutrons

### Masse d'un élément

### Masse atomique d'un élément :

Moyenne des masses M<sub>i</sub> des différents isotopes i pondérées par leur abondance naturelle C<sub>i</sub>:

$$\overline{M} = \sum_{i} C_{i} M_{i}$$

### **Exemple: masse du carbone:**

2 isotopes stables: <sup>12</sup>C (98,89%) et <sup>13</sup>C (1,11%)

$$\overline{M} = \frac{98,89}{100} \times 12 + \frac{1,11}{100} \times 13 = 12,01 \text{ g/mol}$$

# La classification périodique

Classification de Mendeleïev (1869): tableau regroupant les 66 éléments connus à l'époque, rangés dans l'ordre des masses atomiques croissantes, de telle sorte que les éléments présentant des analogies de propriétés se trouvent dans une même colonne.

Le tableau périodique a subit de nombreux réajustements avant de prendre la forme que nous lui connaissons aujourd'hui. Dans la classification périodique moderne, les atomes sont **rangés par numéros atomiques croissants**, et non en fonction de leur masse (car la masse atomique varie avec les isotopes).

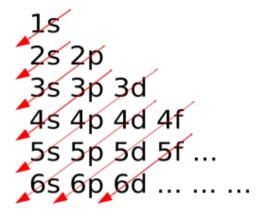
La classification actuelle comporte 118 éléments. Au-delà de Z = 110, tous les isotopes d'un élément se décomposent rapidement par voie radioactive.

# Une construction par blocs

La classification périodique, basée sur l'ordre des numéros atomiques croissants, est organisée en fonction de la configuration électronique des atomes (cf. règles de Kleschkovski).

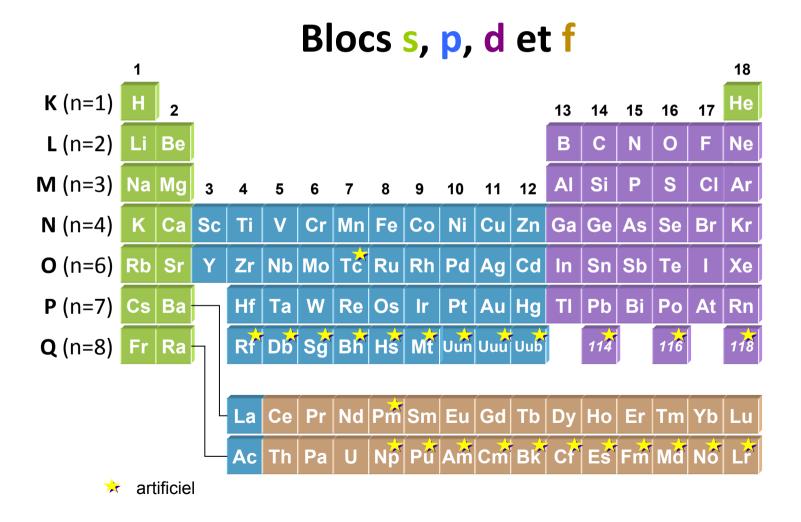
#### Règles de construction :

On regroupe dans une même ligne (**période**) les éléments dont la couche de valence est caractérisée par la même valeur de n (couches **K**, **L**, **M**, **N**...), et par colonne (**famille ou groupe**) les éléments dont la configuration électronique de la couche de valence est semblable (à n près).



On divise ainsi le tableau périodique en **blocs** correspondant au type de la dernière sous-couche de valence occupée. La classification périodique fait apparaître 4 blocs correspondant respectivement au remplissage des sous-couches **s**, **p**, **d** et **f**.

## Une construction par blocs



# Les familles chimiques

La classification périodique se présente sous la forme d'un tableau de 18 colonnes (en réalité 32 compte tenu des périodes 6 et 7). **Chaque colonne constitue une famille chimique**. Les éléments d'une même famille possèdent une même configuration électronique de valence (à n près).

### Les grandes familles chimiques

Les alcalins (colonne 1): ns<sup>1</sup>
Les alcalino-terreux (colonne 2): ns<sup>2</sup>
Les halogènes (colonne 17): ns<sup>2</sup> np<sup>5</sup>

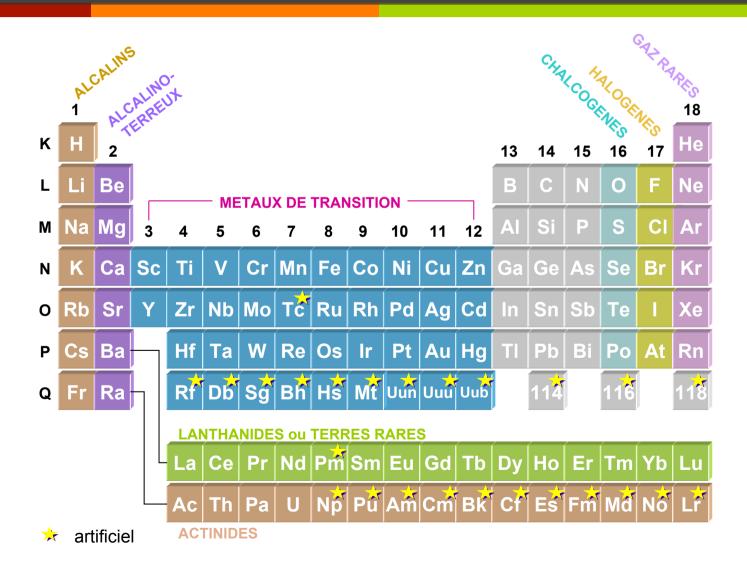
les chalcogènes (colonne 16) : ns² np4

Les gaz rares (ou inertes ou nobles) (colonne 18): ns² np6

→ gaz **monoatomiques**, car la configuration électronique de leur couche de valence est complète. Ils sont donc chimiquement inertes.

Les éléments de transition (colonnes 3 à 12) :  $ns^2$  (n-1) $d^x$  avec  $1 \le x \le 10$  et  $n \ge 4$ Les éléments de transition interne ou profonde :  $ns^2$  (n-1) $d^1$  (n-2) $f^y$  avec  $1 \le y \le 14$  et  $n \ge 6$ 4f (terres rares ou lanthanides) ; 5f (actinides)

# Les familles chimiques



### Lanthanides et actinides

### Lanthanides (6ème période, couche P)

Règles de remplissage des sous-couches

55	césium Cs	<sub>54</sub> [Xe] 6s <sup>1</sup>
56	baryum <b>Ba</b>	<sub>54</sub> [Xe] 6s <sup>2</sup>
57	lanthane La	<sub>54</sub> [Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
58	cérium Ce	<sub>54</sub> [Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
		remplissage des 4f avec quelques irrégularités
71	lutécium <b>Lu</b>	<sub>54</sub> [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
72	hafnium <b>Hf</b>	<sub>54</sub> [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
		fin de remplissage des 5d
80	mercure <b>Hg</b>	<sub>54</sub> [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
81	thallium <b>TI</b>	<sub>54</sub> [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>
		remplissage des 6p
86	radon <b>Rn</b>	<sub>54</sub> [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>

Actinides (7ème période, couche P)
Règles de remplissage identiques à la couche P mais période incomplète

### Métaux et non métaux

Les métaux (parties gauche et centrale du tableau) : de loin les plus nombreux, ils contiennent peu d'électrons s et p dans leur couche de valence.

→ 3 familles importantes : alcalins (colonne 1), alcalino-terreux (colonne 2), éléments de transition (colonnes 3 à 12)

Les métaux ont tendance à perdre des électrons dans les réactions chimiques **pour** atteindre la configuration électronique du gaz rare qui les précède

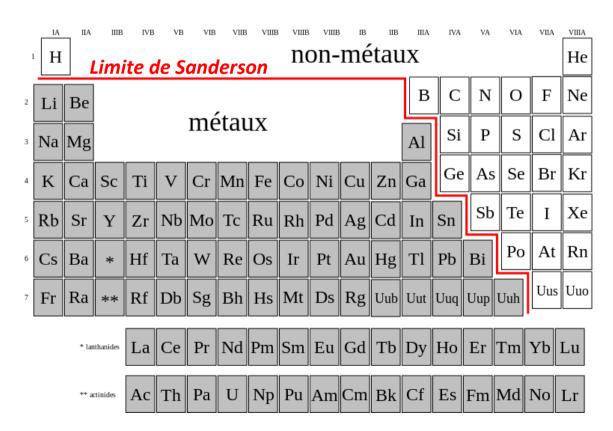
- $\rightarrow$  Formation de cations (Ex: Na [1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>1</sup>]  $\rightarrow$  Na<sup>+</sup>)
- → Existent naturellement sous forme de minerai (les cations métalliques s'associant à d'autres éléments pour former des roches)

Les non-métaux (partie droite du tableau) : éléments ayant atteint sinon dépassé la configuration ns<sup>2</sup> np<sup>2</sup>

- → 2 familles importantes : les halogènes (colonne 17) et les chalcogènes (colonne 16) Les non-métaux ont tendance à capter des électrons supplémentaires dans les réactions chimiques pour atteindre la configuration électronique du gaz rare qui les suit
- $\rightarrow$  Formation d'anions (Ex: Cl [3s<sup>2</sup> 3p<sup>5</sup>]  $\rightarrow$  Cl<sup>-</sup>)

### Métaux et non métaux

Règle de Sanderson : soit un élément dont la configuration électronique de la couche de valence est  $ns^x np^y$ . Il s'agit d'un métal si  $x + y \le n$ 



# Evolution des propriétés des éléments

**Rayon atomique** 



Affinité électronique



**Energie d'ionisation** 



Electronégativité



Le rayon d'un atome correspond à la distance moyenne entre le noyau et la frontière du nuage électronique qui l'entoure. Il dépend de l'extension spatiale des orbitales externes, de la charge nucléaire, et de l'écran électrostatique (répulsion compensant une partie de l'attraction nucléaire) induit par les électrons des couches externes.

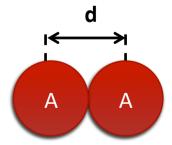
Il y a plusieurs définitions du rayon atomique. Sa valeur peut être obtenue par des mesures expérimentales ou calculée à partir de modèles théoriques.

### Le rayon covalent

Il correspond à la moitié de la distance entre deux noyaux atomiques identiques liés par une liaison covalente.

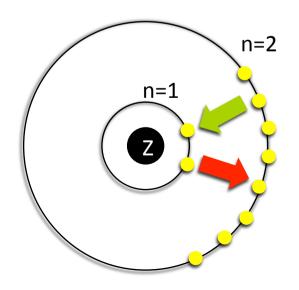
$$R_c(A) = d(AA)/2$$

### Longueur de liaison



Le long d'une période, les électrons externes se trouvent tous sur une même couche de nombre quantique n. Ils subissent la même répulsion électrostatique provenant des électrons internes (dont le nombre reste constant tout le long de la période), alors que la charge nucléaire augmente.

Il y a donc globalement une augmentation de l'attraction exercée sur les électrons externes et une réduction de la taille de l'atome lorsqu'on parcours une période de gauche à droite.



Exemple : évolution du rayon le long de la couche L (n=2)



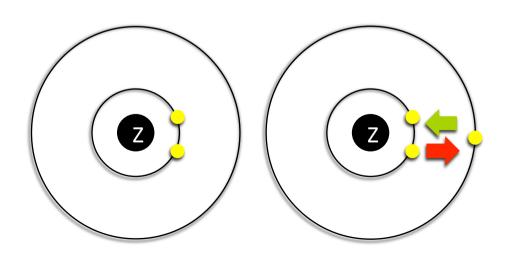
Attraction nucléaire. Augmente avec Z le long de la période.



Écran des électrons de la couche K sur les électrons de la couche L (constant le long de la période)

Dans une colonne, le passage d'un élément à celui situé juste au dessous se traduit par l'augmentation du nombre quantique principal de la couche externe. Cette couche externe devient de plus en plus diffuse au fur et à mesure que l'on descend dans la colonne.

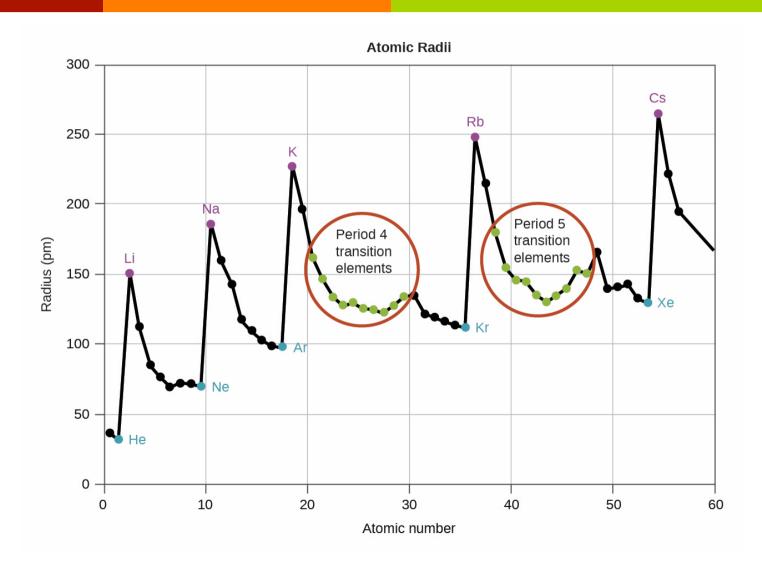
Il y a donc globalement une augmentation de la taille de l'atome lorsqu'on parcours une colonne de haut en bas.



Exemple : évolution de R de la couche K (n=1) à la couche L (n=2)

Attraction nucléaire. Augmente avec Z de la couche K à la couche L...

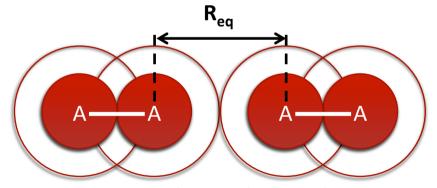
...mais la couche L est plus externe que la couche K.



### Le rayon de Van der Waals

Il correspond à la moitié de la distance minimale ( $\mathbf{R}_{eq}$ ) à laquelle peuvent s'approcher deux noyaux de deux atomes identiques quand ils ne sont pas engagés dans une liaison chimique.

#### Distance d'équilibre



Rayon de van der Waals

$$R_{vdW}(A) = R_{eq}/2$$

Le rayon de van der Waals est toujours supérieur au rayon covalent

# Rayons covalents et rayons de van der Waals pour quelques atomes

atome	$R_{\rm cov}$ (pm)	$R_{\mathrm{vdW}}(\mathrm{pm})$	
Н	37	120	
N	75	155	
О	73	150	
F	71	155	
C1	99	180	
Br	114	190	
I	133	195	

#### **Atomes neutres et ions**

Les cations sont beaucoup plus petits que les atomes neutres correspondants.

Inversement, les anions sont beaucoup plus volumineux

### **Exemple du lithium**

 $Li: R_{vdW} = 1,23 Å$ 

 $Li^+$ :  $R_{vdW} = 0.68 \text{ Å}$ 

 $Li^{2+}$ :  $R_{vdW} = 0.13 \text{ Å}$ 

L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome (ou à un ion) pour arracher l'électron le moins lié.

Pour l'atome, les énergies d'ionisations successives sont définies par rapport aux réactions suivantes :

Première ionisation :  $A \rightarrow A^+ + e^ EI_1 = E(A^+) - E(A)$ 

Deuxième ionisation :  $A^+ \rightarrow A^{2+} + e^ EI_2 = E(A^{2+}) - E(A^+)$ 

Troisième ionisation :  $A^{2+} \rightarrow A^{3+} + e^ EI_3 = E(A^{3+}) - E(A^{2+})$ 

Il faut toujours fournir de l'énergie à un atome pour l'ioniser, *l'énergie d'ionisation est donc toujours positive*.

Au fur et à mesure que l'on arrache les électrons, l'élément se charge de plus en plus positivement. Il attire donc de plus en plus ses électrons. Pour un élément donné, on constate donc une augmentation des énergies d'ionisations avec le degré d'ionisation :

$$EI_1 < EI_2 < EI_3 \dots$$

**Exemple:** Le carbone

 1
 2
 3
 4
 5
 6

 11,26
 24,38
 47,89
 64,49
 392,07
 489,98

 ionisation EI (eV)

On remarque qu'un changement d'ordre de grandeur se produit à partir de la cinquième ionisation : les quatre premiers électrons appartiennent à la couche 2 périphérique, le cinquième et le sixième sont des électrons de coeur. Ils appartiennent à la couche 1 interne très liée au noyau et sont donc beaucoup plus difficiles à arracher.

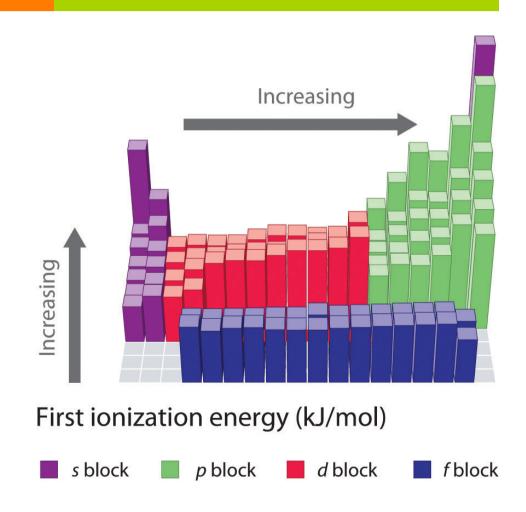
Energies Ionisation successives (en kJ/mol) des éléments de la troisième période du tableau périodique

	EI <sub>1</sub>	EI <sub>2</sub>	EI <sub>3</sub>	EI <sub>4</sub>	EI <sub>5</sub>	EI <sub>6</sub>	EI <sub>7</sub>
Na	495.8	<b>4562.4</b> *	_	_	_	_	_
Mg	737.7	1450.7	7732.7	_	_	_	_
Αl	577.5	1816.7	2744.8	11577.5	_	_	_
Si	786.5	1577.1	3231.6	4355.5	16090.6	_	_
Р	1011.8	1907.5	2914.1	4963.6	6274.0	21267.4	_
S	999.6	2251.8	3357	4556.2	7004.3	8495.8	27107.4
Cl	1251.2	2297.7	3822	5158.6	6540	9362	11018.2
Ar	1520.6	2665.9	3931	5771	7238	8781.0	11995.3

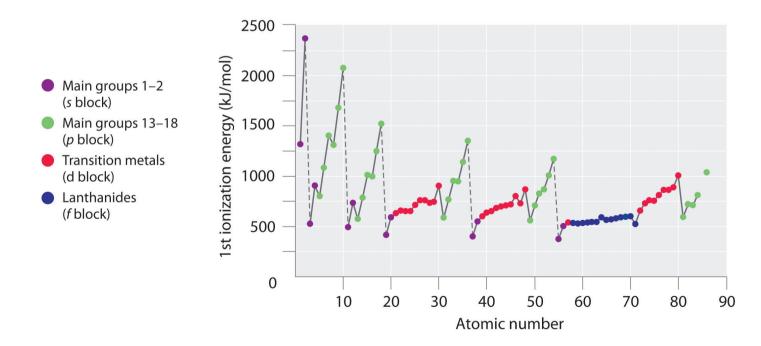
<sup>\*</sup> Electron arraché d'une couche interne

L'énergie de première ionisation El<sub>1</sub> varie dans le sens opposé au rayon atomique : plus le nuage électronique est étendu, plus il est facile d'arracher un électron de la couche externe qui se trouve moins lié par l'attraction nucléaire, et par conséquent, plus l'énergie nécessaire est faible.

Ainsi, l'énergie d'ionisation augmente dans l'ensemble suivant les périodes de la classification, et diminue suivant les colonnes.



L'augmentation de l'énergie d'ionisation, de gauche à droite du tableau, est relativement régulière dans un même groupe (blocs s, p ou d).



Des irrégularités dans l'évolution de l'énergie d'ionisation sont cependant observées lors des transitions entre blocs.

# Affinité électronique

L'affinité électronique permet de caractériser le phénomène inverse de l'ionisation, c'està-dire l'aptitude d'un atome neutre à capturer un électron supplémentaire, suivant la réaction :

$$A + e^{-} \rightarrow A^{-}$$
  $AE = E(A^{-}) - E(A)$  convention 1

Dans la pratique, l'affinité électronique est souvent définie par rapport à la réaction inverse, en considérant l'ionisation de l'anion :

$$A^{-} \rightarrow A + e^{-}$$
  $AE = E(A) - E(A^{-})$  convention 2

Contrairement à l'énergie d'ionisation qui est toujours positive, l'affinité électronique peut changer de signe. En utilisant la convention 2, si l'affinité électronique est positive, alors l'anion est plus stable que l'atome neutre : AE > 0 si  $E(A) > E(A^-)$ .

Plus l'affinité électronique est élevée, plus l'atome a tendance à capter des électrons.

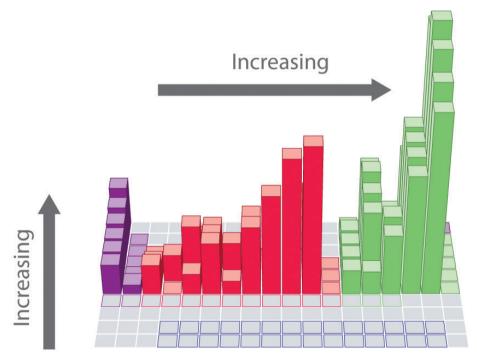
# Affinité électronique

La variation de l'affinité électronique est globalement similaire à celle de l'énergie d'ionisation.

Sauf exceptions, l'affinité électronique augmente de gauche à droite le long des périodes de la classification, et diminue suivant les colonnes.

Le chlore possède l'affinité électronique la plus grande parmi tous les éléments :

$$CI + e^{-} \rightarrow CI^{-}$$
 AE = 348,6 kJ/mol



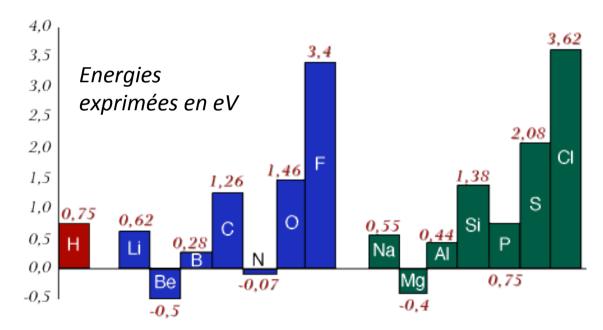
Magnitude of electron affinity (kJ/mol), s-, p-, and d-block elements



# Affinité électronique

Dans le cas du bérylium et du magnésium la sous-couche *ns* est complète (Be : 2s² et Mg : 3s²), il faudrait fournir beaucoup d'énergie pour ajouter un électron sur la sous-couche supérieure, ce qui induit une affinité électronique négative.

Variation de AE le long des 3 premières périodes



Les éléments à sous-couche demi-pleine comme l'azote (2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>) ou le phosphore (3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup>) ont une affinité électronique faible. L'ajout d'un électron supplémentaire fait perdre la stabilisation due au demi-remplissage de la sous-couche.

L'électronégativité caractérise l'aptitude des atomes à gagner ou à perdre des électrons lorsqu'ils sont engagés dans une liaison chimique avec un autre atome.

Les atomes dits *électropositifs* sont susceptibles de céder facilement leurs électrons périphériques. Ils ont une *faible énergie d'ionisation* et une *faible affinité électronique*. *Ces éléments se trouvent sur la gauche du tableau périodique*.

Inversement, les atomes dits *électronégatifs* sont susceptibles d'attirer des électrons appartenant à des atomes voisins moins électronégatifs. Ils possèdent une *énergie d'ionisation* et une *affinité électronique* importantes.

Ces éléments se trouvent sur la droite du tableau périodique.

Il n'y a pas de définition unique de ce critère d'électronégativité et on emploie différentes définitions conduisant à *différentes échelles* d'électronégativité.

La plus utilisée est l'échelle de *Pauling*.

### L'échelle de Pauling

Cette échelle s'appuie sur les valeurs des énergies de liaisons simples. On considère la différence  $\Delta$  impliquant l'énergie de liaison d'une molécule AB,  $E_L(AB)$ , et les énergies de liaison des molécules  $A_2$  et  $B_2$  (notées respectivement  $E_L(A_2)$  et  $E_L(B_2)$ ).

$$\Delta = E_L(AB) - \sqrt{E_L(A_2)E_L(B_2)} \neq 0$$

Cette différence est attribuée à la différence d'électronégativité des atomes A et B :

$$\left|\chi(\mathbf{B}) - \chi(\mathbf{A})\right| = \sqrt{\Delta}$$

L'échelle de Pauling nécessite une référence arbitraire qui est l'électronégativité du fluor :

$$\chi(F) = 4$$

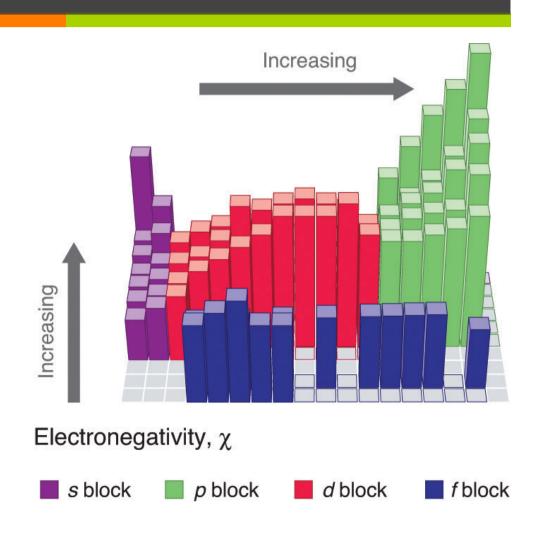
L'électronégativité est une quantité sans dimension.

La variation de l'élecronégativité est globalement similaire à celle de l'énergie d'ionisation.

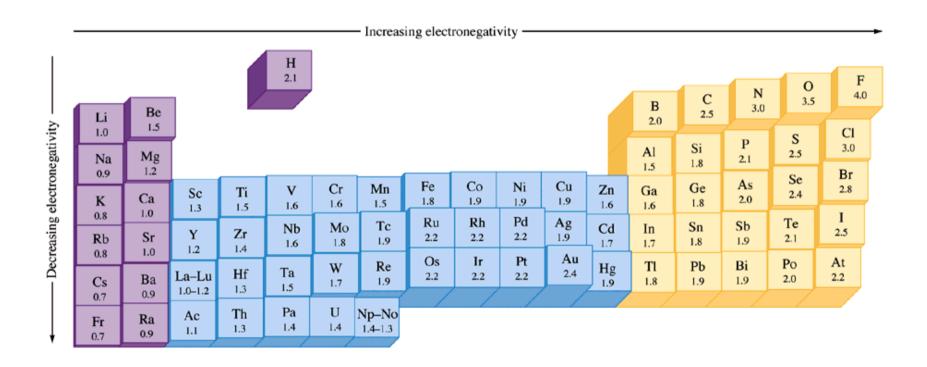
Sauf exceptions, l'élecronégativité augmente de gauche à droite le long des périodes de la classification, et diminue suivant les colonnes.

L'élément le plus électronégatif est le fluor  $\chi_F = 4$ .

L'élément le plus électropositif est le Césium  $\chi_{Cs}$ = 0,7.



### Electronégativités dans l'échelle de Pauling



### Electronégativité et polarité des liaisons

Différents types de liaison chimique entre deux atomes A et B

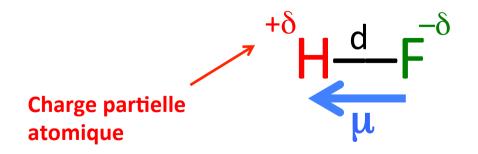
✓ Si  $\chi_A \approx \chi_B$  la liaison est dite "covalente" :

Exemple :  $O_2 \rightarrow$  liaison covalente pure, non polaire

Exemple :  $CH_{\alpha} \rightarrow liaisons C-H très peu polaires$ 

✓ Si  $\chi_A > \chi_B$  la liaison est dite "ionique" :

Exemple : H−F → Liaison très polaire



Moment dipolaire

$$\mu = (\delta e) \times d$$
Dimensions (SI): C.m
1 D (Debye) = 3,335.10<sup>-30</sup> C.m

Une réaction d'**oxydoréduction** (ou réaction **redox**) est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un échange d'électrons. L'espèce chimique qui capte les électrons est appelée « **oxydant** » ; celle qui les cède, « **réducteur** ».

Le réducteur s'oxyde (réaction d'oxydation), l'oxydant se réduit (réaction de réduction). L'oxydoréduction se compose donc de deux demi-réactions : une oxydation et une réduction.

Une oxydation est une perte d'électrons :  $réducteur(1) = oxydant(1) + ne^{-1}$ Une réduction est une gain d'électrons :  $oxydant(2) + ne^{-1} = réducteur(2)$ 

Une réaction d'oxydoréduction est la « somme » d'une oxydation et d'une réduction :

oxydant(2) + réducteur(1) → oxydant(1) + réducteur(2)

Comme l'électronégativité, le dégré d'oxydation d'un atome est une propriété caractérisant les atomes engagés dans un composé. Le degré d'oxydation (DO) ou nombre d'oxydation d'un atome est une charge électrique formelle déterminée après répartition des électrons de valence entre tous les atomes du composé.

**Pour un atome ou un ion isolé**, le DO est égal à la charge électrique de l'atome ou de l'ion.

Exemple: Cu  $\rightarrow$  DO = 0; Cu<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  DO = +II (les DO sont notés en chiffres romains)

**Dans une molécule**, le DO d'un atome se calcule en considérant que l'atome le plus électronégatif engagé dans une liaison chimique capte tous les électrons des atomes auxquels il est lié. La somme des DO des atomes est égale à la charge totale de la molécule.

Exemples : dans la molécule F-H,  $\chi_F > \chi_H \rightarrow DO_F = -I$ ,  $DO_H = +I$ ;  $DO_F + DO_H = 0$ 

Le **fluor** est l'élément le plus électronégatif de la classification ( $\chi_F = 4$ ). Il a tendance à capter un électron pour compléter sa couche de valence. Son DO est toujours égal à -I, quelle que soit la molécule dans laquelle il est engagé.

Après le fluor, l'élément le plus électronégatif de la classification est **l'oxygène** ( $\chi_0$  =3,5). Il a tendance à capter deux électrons pour compléter sa couche de valence. Son DO est en général égal à –II, sauf lorsqu'il est lié au fluor.

#### **DO les plus courants:**

Les **alcalins** (colonne 1) :  $ns^1$  ont tendance à perdre 1 électron  $\rightarrow$  DO = +I Les **alcalino-terreux** (colonne 2) :  $ns^2$  ont tendance à perdre 2 électrons  $\rightarrow$  DO = +II Les **halogènes** (colonne 17) :  $ns^2$   $np^5$  ont tendance à gagner 1 électron  $\rightarrow$  DO = -II les **chalcogènes** (colonne 16) :  $ns^2$   $np^4$  ont tendance à gagner 2 électrons  $\rightarrow$  DO = -II

Dans une réaction, lorsqu'un élément est oxydé, son DO augmente.

**DO maximal** : Correspond à la perte de tous les électrons de la couche de valence. L'atome adopte la configuration électronique du gaz rare qui le précède.

**DO minimal** : Correspond au remplissage complet de la couche de valence. L'atome adopte la configuration électronique du gaz rare qui le suit.

### **Exemples: quelques DO du carbone (C est l'atome central)**

$$\begin{aligned} & \mathsf{CH_4} : \chi_\mathsf{C} > \chi_\mathsf{H} \xrightarrow{} \mathsf{DO}_\mathsf{H} = +\mathsf{I}, \, \mathsf{DO}_\mathsf{C} = -\mathsf{IV} = \mathsf{Do}_\mathsf{min} \\ & \mathsf{H_3CCI} : \chi_\mathsf{CI} > \chi_\mathsf{C} > \chi_\mathsf{H} \xrightarrow{} \mathsf{DO}_\mathsf{H} = +\mathsf{I}, \, \mathsf{DO}_\mathsf{CI} = -\mathsf{I}, \, \mathsf{DO}_\mathsf{C} = -\mathsf{II} \\ & \mathsf{H_2CO} : \chi_\mathsf{O} > \chi_\mathsf{C} > \chi_\mathsf{H} \xrightarrow{} \mathsf{DO}_\mathsf{H} = +\mathsf{I}, \, \mathsf{DO}_\mathsf{O} = -\mathsf{II}, \, \mathsf{DO}_\mathsf{C} = \mathsf{0} \\ & \mathsf{HCOOH} : \chi_\mathsf{O} > \chi_\mathsf{C} > \chi_\mathsf{H} \xrightarrow{} \mathsf{DO}_\mathsf{H} = +\mathsf{I}, \, \mathsf{DO}_\mathsf{O} = -\mathsf{II}, \, \mathsf{DO}_\mathsf{C} = +\mathsf{II} \\ & \mathsf{CF_4} : \chi_\mathsf{C} < \chi_\mathsf{F} \xrightarrow{} \mathsf{DO}_\mathsf{F} = -\mathsf{I}, \, \mathsf{DO}_\mathsf{C} = +\mathsf{IV} = \mathsf{DO}_\mathsf{max} \end{aligned}$$