

Chapitre IV

Classification périodique des éléments

IV.1. Historique

En 1869, le chimiste russe **Dimitri Mendeleïev** a présenté le premier **tableau périodique** où il a classé les éléments par masse atomique croissante et il a ensuite placé dans les mêmes colonnes, les éléments ayant les propriétés physico-chimiques voisines.

Le tableau de Mendeleïev contenait 7 colonnes (également appelées **groupes** ou **familles**) et 12 lignes (appelées **périodes**). Ce tableau contenait des cases vides car tous les éléments n'avaient pas encore été découverts : on connaissait 63 éléments à l'époque.

IV.2. La classification périodique moderne

Le critère de classement des éléments n'est plus la masse atomique, mais le numéro atomique Z . On classe donc les éléments par ordre croissant de Z en respectant de plus la règle de Klechkowski.

Le tableau périodique est constitué de 7 lignes appelées "**périodes**" et de **18** colonnes appelées "**familles**" (fig. IV.1)

Les éléments d'une même période ont la même valeur du nombre quantique principal maximal n (même couche).

Les éléments appartenant à une même colonne ont généralement la même structure électronique externe, donc souvent des propriétés chimiques ou physiques voisines.

Tableau périodique des éléments montrant les familles et les numéros de groupe (I à VIII) et de période (1 à 7).

Figure IV.1. Tableau périodique des éléments

IV.3. Principe de construction du tableau périodique

IV.3.1. Périodes

Chaque ligne du tableau, appelée période, correspond à une couche électronique, identifiée par son nombre quantique principal n . Les périodes sont au nombre de 7.

IV.3.2. Groupes

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes ou familles. La famille est caractérisée par le nombre d'électrons de valence, et numérotée par un chiffre romain de I à VIII. Dans chaque famille on distingue les sous-groupes :

Sous-groupe A : Les électrons de valence occupent les orbitales atomiques (ns) ou ($ns\ np$). Dans ce cas les groupes chimiques sont notés de I_A à $VIII_A$ ou groupe O

Sous groupe B : Les électrons de valence sont repartis dans les s /couches $ns\ (n-1)d$

Le groupe $VIII_B$ est formé de trois colonnes voisines (8, 9 et 10). Les éléments de ce groupe présentent des analogies. On les appelle les **triades**.

Si le nombre des électrons de valence est égal à 11 et 12 alors il s'agira du groupe I_B et II_B . Les indices **I**, **II**, **III**,... indiquent le nombre d'électrons de valence.

IV.3. 3. Gaz rares ou nobles

Ce sont les éléments se trouvant sur la colonne 18 (VIII_A ou O). Ils sont caractérisés par des s/couches s et p saturées ($ns^2 np^6$) ce qui leur confère une très grande stabilité.

Le tableau IV.1 rassemble la répartition des éléments en S/Groupe A et B

Tableau IV.1. Répartition des éléments en S/Groupes A et B

Groupe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII Triade	VIII _A (0) gaz rares
S/Groupe	A / B	A / B	A / B	A / B	A / B	A / B	A / B	B	A
Colonne	1 11	2 12	13 3	14 4	15 5	16 6	17 7	8, 9, 10	18

IV.4. Les différents blocs du tableau périodique

Le tableau périodique est divisé en 4 blocs d'éléments:

–**Le bloc s** : Il correspond aux éléments de la colonne 1 (ns^1 , groupe (I_A)) et de la colonne 2 (ns^2 , Groupe (II_A)). Le nombre d'électrons de valence indique le numéro de la colonne.

Cas de l'Hélium : Bien qu'appartenant au bloc s ($1s^2$), celui-ci est placé dans le bloc p (groupe des gaz rares).

–**Le bloc p** : Il est constitué de 6 colonnes de 13 à 18 correspondant au remplissage des s/couches $ns^2 np^1, \dots, ns^2 np^6$ (III_A... VIII_A). Le numéro de la colonne est le nombre d'électrons de valence + 10.

–**Le bloc d** : Constitué de 10 colonnes de 3 à 12 mettant en jeu le remplissage progressif de la sous-couche $(n-1)d$, la sous-couche ns étant saturée en ns^2 . Le numéro de la colonne est donné par le nombre d'électrons sur les s/couches s et d.

–**Le bloc f** : Ce bloc présenté en deux lignes, est placé en bas du tableau principal. Les éléments de ce bloc qui sont au nombre de **14** par ligne, correspondent au remplissage des sous-couches 4f et 5f.

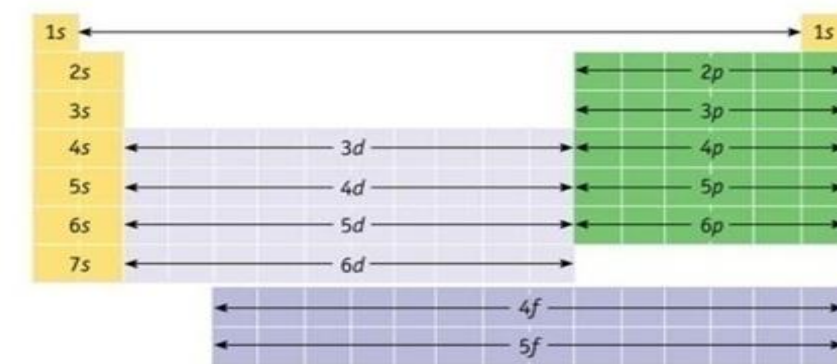


Figure IV.2 : Différents blocs du tableau périodique.

IV.5. Les principales familles du tableau périodique

- **Métaux alcalins** : Ce sont les éléments de la première colonne (ns^1 , I_A) sauf l'hydrogène. Ils ont un électron de valence qu'ils perdent facilement pour donner des cations (Li^+ , Na^+ et K^+)
- **Alcalino-terreux** : éléments de la 2^{ème} colonne (ns^2 , II_A), ils ont 2 électrons de valence qu'ils peuvent facilement perdre (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+})
- **Halogènes** : éléments de la 17^{ème} colonne (ns^2np^5 , VII_A), ils ont 7 électrons de valence, ce sont des non métaux, ils peuvent gagner un électron pour donner des anions (F^- , Cl^- , Br^- , I^-)
- **Gaz rares (nobles ou inertes)** : (colonne 18, groupe $VIII_A$ ou 0), de structure externe ns^2np^6 saturée sauf 2He . Ce sont He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Ils existent sous la forme atomique et sont chimiquement très stables.
- **Éléments de transition de 1^{ère} catégorie** : (colonne de 3 à 10). Ils possèdent une s/couche d insaturée de configuration $ns^2(n-1) d^1 \rightarrow 8$
- **Famille des triades** : Ces éléments constituent le groupe $VIII_B$ (colonne 8,9 et 10). On distingue trois types de triades :
 - Triade du Fer (Fe, Co, Ni).
 - Triade du palladium (Ru, Rh, Pd)
 - Triade du platine (Os, Ir, Pt).
- **Éléments des terres rares** : Ce sont des éléments de transition de 2^{ème} catégorie, caractérisés par le remplissage des s/couches f. Les éléments qui correspondent au

remplissage de l'orbitale 4f, sont les **lanthanides**, ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale 5f appelés les **actinides**.

IV.6. Anomalies du tableau périodique

Dans le tableau périodique des éléments, il existe quelques anomalies de remplissage leur assurant une meilleure stabilité parmi elles on cite :

- Les éléments de configuration $ns^2(n-1)d^9$ sont en réalité $ns^1(n-1)d^{10}$.
- Les éléments en $ns^2(n-1)d^4$ deviennent $ns^1(n-1)d^5$.
- Les éléments ${}_{57}\text{La}$ et ${}_{89}\text{Ac}$ devraient être en $ns^2(n-1)d^0(n-2)f^1$, ils sont en réalité $ns^2(n-1)d^1$.

IV. 7. Position des éléments dans le tableau périodique

On peut La position de l'élément peut être connue à partir de la configuration de la couche externe.

Période : le numéro de la couche externe.

Groupe : le nombre d'électrons de valence.

Sous-groupe A : électrons de valence ns ou ns et np.

Sous-groupe B : électrons de valence ns et (n-1)d.

Pour les éléments appartenant sous-groupe B (bloc d), la couche de valence sera de la forme $ns^x(n-1)d^y$, la somme $(x+y)$ des électrons nous renseignera sur le groupe de l'élément :

- Si $3 \leq (x+y) \leq 7$, l'élément appartient au groupe III_B, IV_B, V_B, VI_B et VII_B.
- Si $8 \leq (x+y) \leq 10$, l'élément appartient au groupe VIII_B
- Si $(x+y) > 10$:
 - $(n-1) d^{10} ns^1$, l'élément appartient au sous-groupe I_B
 - $(n-1) d^{10} ns^2$, l'élément appartient au sous-groupe II_B

Exemples :

${}_{21}\text{Sc}$: ${}_{18}[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$; 3 électrons de valence, groupe III et S/groupe B (III_B)

${}_{33}\text{As}$: ${}_{18}[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$; 5 électrons de valence, groupe V et S/groupe A (V_A)

${}_{37}\text{Rb}$: ${}_{36}[\text{Kr}] 5s^1$; 1 électron de valence, groupe I et S/groupe A (I_A)

${}_{48}\text{Cd}$: ${}_{36}[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$; 2 électrons de valence, groupe II et S/groupe A (II_A)

IV.8. Evolution des propriétés physico-chimiques des éléments

IV.8.1. Rayon atomique (r_a)

Le rayon d'un atome est défini comme étant la distance entre le centre du noyau et l'électron le plus externe (électron de valence).

Lorsqu'on avance de gauche à droite sur une même période, le rayon diminue régulièrement par suite de l'augmentation de la charge nucléaire effective Z^* qui implique l'augmentation de la force d'attraction noyau - électron ce qui réduit le rayon atomique.

En descendant dans une colonne de haut en bas, le nombre d'électrons augmente car le nombre de couches augmente ce qui tend à augmenter le rayon (fig. IV.3)

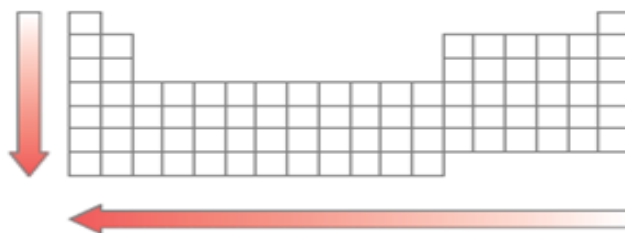


Figure IV.3 : Evolution du rayon atomique dans le tableau périodique

IV.8.2. Rayon ionique (r_i)

a) Anions : Un ion négatif se forme à partir d'un atome qui gagne des électrons. Le gain d'un électron entraîne une augmentation de l'effet d'écran et donc une diminution de l'attraction des électrons périphériques par le noyau. L'intensité des forces de répulsion qui s'exercent entre les électrons augmente. Un anion est donc plus volumineux que l'atome dont il est issu. ($r_{\text{anion}} > r_{\text{atome}}$)

b) Cations : Un ion positif se forme à partir d'un atome qui perd des électrons. Le départ d'un ou plusieurs électrons externes diminue l'effet d'écran exercé sur ceux qui restent, qui sont alors plus fortement attirés par le noyau. Un cation est donc moins volumineux que l'atome dont il est issu. ($r_{\text{cation}} < r_{\text{atome}}$)

c) Ions isoélectroniques : Ils ont le même nombre d'électrons, donc la même configuration électronique mais leur nombre de protons est différent.

Exemple : N^{3-} , O^{2-} , F^- , Na^+ , Mg^{2+} et Al^{3+} de configuration $1s^2 2s^2 2p^6$.

Pour les ions qui sont isoélectroniques, le nombre de protons détermine la taille. Plus la charge nucléaire effective est importante, plus le rayon d'une série d'ions isoélectroniques est petit. Le rayon ionique varie donc dans le même sens que le rayon atomique. Si Z augmente alors r_i diminue.

IV.8.3. Energie d'ionisation (EI)

C'est l'énergie qu'il faut fournir à un atome (ou un ion), pour lui arracher un électron à l'état gazeux. Puisque cette énergie est reçue par l'atome elle est donc positive ($EI > 0$)

Lorsque, dans une période, on évolue de gauche à droite, le nombre d'électrons augmente, donc l'attraction noyau–électrons augmente. Or plus cette attraction est élevée, moins facilement on arrache un de ces électrons. Il s'ensuit alors que, l'énergie de première ionisation augmente.

Lorsqu'on descend dans une colonne, l'électron à extraire est de plus en plus éloigné du noyau de l'atome. Dès lors, l'attraction noyau–électrons de cet électron diminue. Or, plus cette attraction est faible, plus facilement on arrache l'électron. Il s'ensuit alors que, l'énergie de première ionisation diminue (fig. IV.4)



Figure IV.4 : Evolution de l'énergie de première ionisation dans le tableau périodique

L'énergie de 2^{ème}, de 3^{ème}.... ionisation (EI_2 , EI_3 ...): c'est l'énergie nécessaire pour arracher un 2^{ème}, 3^{ème} ...électron de l'atome à l'état gazeux.

$EI_1 < EI_2 < EI_3 \dots$ pour un élément donné puisque la charge positive de l'ion est de plus en plus grande, la répulsion entre les électrons diminue après chaque ionisation, la force d'attraction du noyau est de plus en plus grande ce qui rend l'extraction de plus en plus difficile.

IV.8.4. Affinité électronique (A.E)

C'est l'énergie libérée quand un atome capte un électron en phase gazeuse.

Dans une période AE augmente lorsque Z augmente. Dans un groupe AE diminue quand Z augmente. C'est le phénomène inverse de l'ionisation.

IV.8.5. Électronégativité χ (E.N)

Elle traduit la capacité d'un élément à attirer la paire d'électrons d'une liaison. Un élément qui perd facilement un électron est dit électropositif et possède une valeur de χ élevée, par contre, un élément qui gagne facilement un électron est dit électronégatif, et possède une valeur de χ faible. L'électronégativité varie dans le même sens que l'énergie d'ionisation : Dans une période, E.N croît de gauche à droite, dans une colonne elle croît de bas en haut.

Il existe plusieurs méthodes de détermination de l'électronégativité des éléments permettant de prévoir le type de liaison pouvant unir deux éléments

a) Echelle de Pauling

C'est une méthode largement utilisée pour ordonner les éléments chimiques selon leur électronégativité. Elle est basée sur les énergies de liaison des molécules diatomiques simples.

Lorsque les énergies sont exprimées en KJ/mole, La différence d'électronégativité entre les éléments A et B a pour expression :

$$\chi_A - \chi_B = 0,102 \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}}$$

E_{AB}, E_{AA}, E_{BB} sont les énergies de liaison des molécules diatomiques AB, AA et BB.

Pauling a attribué au fluor l'électronégativité la plus élevée ($(\chi(F) = 4,0)$), le fluor est donc l'élément le plus électronégatif.

b) Echelle de Mulliken

D'après Mulliken, l'électronégativité d'un élément est le produit de la moyenne de son affinité électronique A.E et de son énergie de première ionisation E.I par le coefficient 0.317 exprimée en eV :

$$\chi = 0,317 \times \frac{A.E + E.I}{2}$$