

5. La classification périodique des éléments.

5.1. La classification de Mendeleïev (1869).

- Basée initialement par Mendeleïev sur le classement des éléments par masse atomique croissante, la classification moderne est basée sur le classement des éléments par numéro atomique Z croissant, donc s'appuie sur la structure électronique des atomes.

- Elle est constituée de **7 lignes appelées "périodes"** et de **18 colonnes appelées "familles"**.

- Le numéro atomique **croît de gauche à droite dans une période et de haut en bas dans une colonne**.

- Les éléments d'une **même période** ont la **même valeur du nombre quantique principal maximal n** .

- Les éléments appartenant à une même colonne **ont généralement la même structure électronique externe**, donc souvent des propriétés chimiques ou physiques voisines (attention : ne pas généraliser !).

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 p																									
1	2													13	14	15	16	17	18								
1																				2							
H		Bloc d												5	6	7	8	9	He								
3	4												B	C	N	O	F	Ne									
Li	Be												13	14	15	16	17	18									
11	12												Al	Si	P	S	Cl	Ar									
Na	Mg												31	32	33	34	35	36									
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		49	50	51	52	53	54									
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48		In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		81	82	83	84	85	86									
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg																
87	88	89	104	105	106																						
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh																						
		Bloc f												58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
														Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Td	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
														90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
														Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lv

5.2. Propriétés physiques des éléments.

Trois catégories :

Les métaux

- Ils sont situés à gauche et au centre de la classification périodique : blocs s (sauf 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 (⁸⁰Hg) 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, Br₂).
- 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 (¹⁴Si) et le Germanium (³²Ge) 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 hydrure (H^-).

5.3. Les familles (colonnes)

Colonne 1 : les alcalins

La structure électronique externe est : ns^1

⇒ Ils donnent des **cations monovalents** : Na^+ , K^+ ...

⇒ Ils donnent 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 : $(\text{n}-1)\text{d}^x$, 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**

⇒ Ils donnent 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** : $O^{2-}, S^{2-} \dots$

⇒ Ils donnent des **oxydes acides** ($SO_2, SO_3 \dots$) : $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Colonne 17 : les halogènes

Leur structure électronique externe est : ns^2, np^5

⇒ Ils donnent des **anions monovalents** : $F^-, Cl^-, Br^- \dots$

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 :

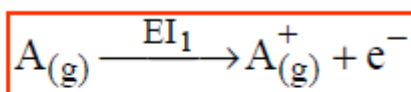
⇒ Ils présentent une **grande inertie chimique**, mais leur réactivité augmente avec Z, ainsi le

Xénon ($_{54}Xe$) donne des composés stables lorsqu'il se combine avec des atomes très électronégatifs comme F et O ($XeF_2, XeF_4, XeOF_4, XeO_3$).

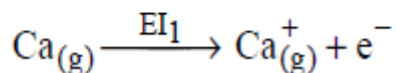
5.4. Caractéristiques atomiques et périodicité.

5.4.1. Energie d'ionisation.

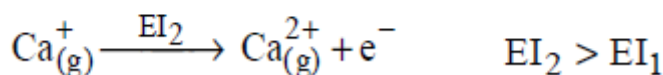
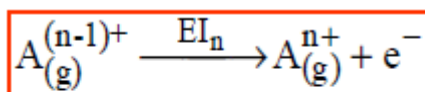
- L'énergie de première ionisation, EI_1 , est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome isolé, $A_{(g)}$ (état gazeux), pour lui arracher un électron selon la réaction :



$$EI_1 > 0$$



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

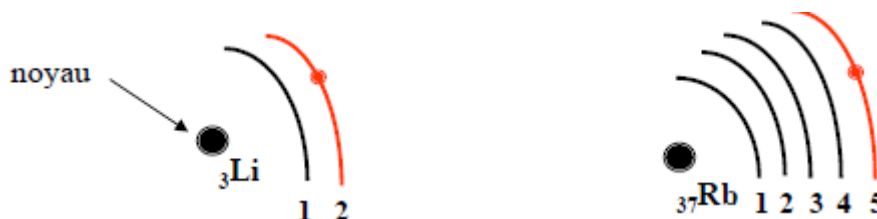
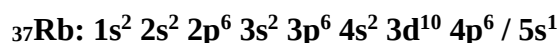
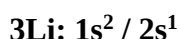


Variation de l'énergie d'ionisation EI dans le tableau périodique.

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 :



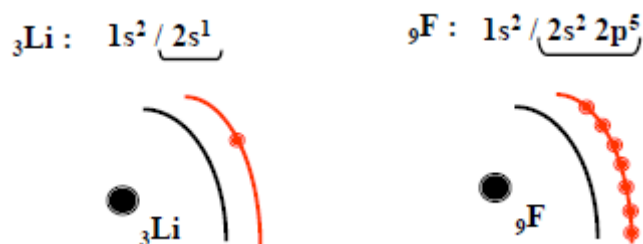
Effet distance : $EI1(\text{Rb}) < EI1(\text{Li})$

$$EI1(\text{Rb}) = 402 \text{ kJ.mol}^{-1} ; EI1(\text{Li}) = 520 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

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.**

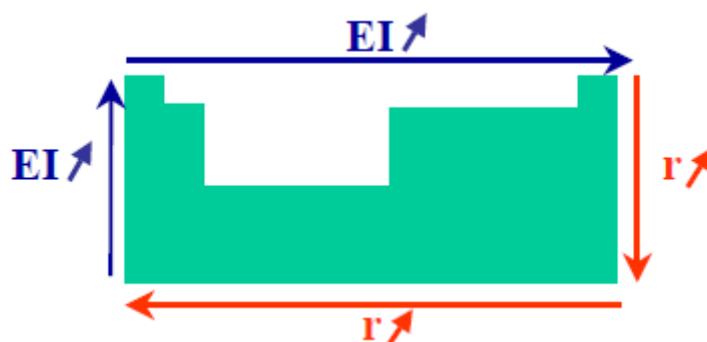
Exemple :



Effet de charge : $EI1(\text{F}) > EI1(\text{Li})$

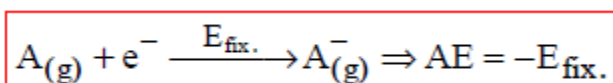
$$EI1(\text{F}) = 1681 \text{ kJ.mol}^{-1} ; EI1(\text{Li}) = 520 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Résumé :



5.4.2. Affinité électronique, AE. Energie de fixation électronique E_{fix}.

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

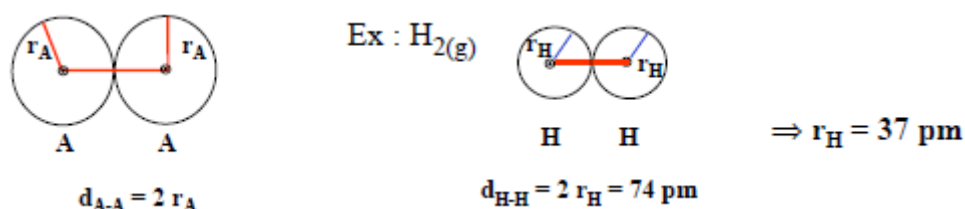


Contrairement à l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique peut être positive ou négative.

Si $AE > 0$: $A_{(g)}^{-}$ a alors une énergie plus faible que A_(g) : l'ion $A_{(g)}^{-}$ est plus stable que A_(g)

5.4.3. 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**.



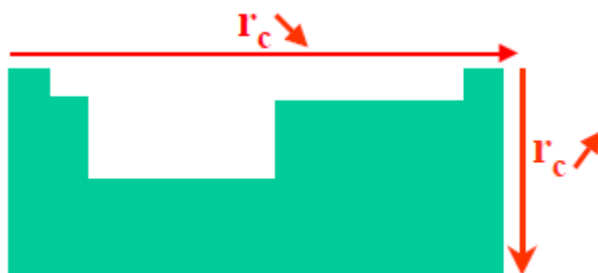
Remarque : Pour déterminer le rayon atomique de O on prendra la moitié de la distance O-O dans $H_2O_{2(g)}$ ($d_{O-O} = 148 \text{ pm}$) et non pas dans $O_{2(g)}$ ($d_{O=O} = 121 \text{ pm}$)

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

On observe que :

- a) r_c diminue dans une période (effet de charge ; voir 5.4.1.b))
- b) r_c augmente dans une colonne (effet distance ; voir 5.4.1.a))

Résumé :



5.4.4. Electronegativité « 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.



Echelles d'électronégativité.

- 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, E_{I_1} , et de l'affinité électronique, AE .

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

- Echelle de Pauling.

Elle est basée sur les **énergies de dissociation des liaisons** de molécules diatomiques simples :

E_{A-A} , E_{B-B} et E_{A-B} : énergies **en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$** pour rompre les liaisons A-A, B-B et A-B.

La différence d'électronégativité entre les éléments B et A est donnée par :

$$|EN_{(B)} - EN_{(A)}| = \Delta^{1/2}$$

Δ = énergie de résonance

Δ est exprimé en eV

$\Delta = E_d$ (liaison réelle) - E_d (liaison covalente à 100 %)

$$E_d \text{ (liaison covalente à 100 \%)} = \sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}$$

Comme : 1eV équivaut à $96,48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $(96,48)^{-1/2} = 0,102$

$$|EN_{(B)} - EN_{(A)}| = 0,102 \cdot \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}} \quad (\text{en eV}^{1/2})$$

L'échelle de Pauling est une échelle relative : « **EN** » de **F = 4,0 (en $\text{eV}^{1/2}$)**

Application : cas de HF (fluorure d'hydrogène)

$$\begin{array}{ll} E_{H-H} = 432 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} & |EN_{(B)} - EN_{(A)}| = 0,102 \cdot \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}} \\ E_{F-F} = 153 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} & |EN_{(F)} - EN_{(H)}| = 0,102 \cdot (306)^{1/2} = 1,8 \\ E_{H-F} = 563 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} & EN_{(H)} = 4 - 1,8 = 2,2 \text{ (eV}^{1/2}\text{)} \end{array}$$

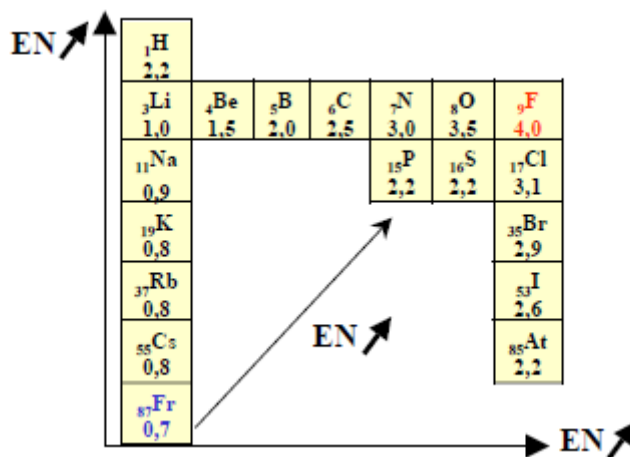
$$E_{d(H-F)} \text{ (cov. à 100 \%)} = (432 \times 153)^{1/2} = 257 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(= moyenne géométrique des énergies de dissociation de $H_{2(g)}$ et de $F_{2(g)}$)

$$\Delta = 563 - 257 = 306 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta = 306 / 96,48 = 3,17 \text{ eV}$$

$$(\Delta)^{1/2} = (3,17)^{1/2} = 1,8 \text{ eV}^{1/2}$$



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

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