

Chapitre 3: Classification périodique des éléments

Les atomes de tous les éléments chimiques peuvent être classés sous forme de tableau qui met en évidence les analogies dans leurs comportements et la périodicité de leurs propriétés physico-chimiques.

La première classification périodique a été établie bien avant que la structure électronique des éléments ne soit connue. Mendeleïev a disposé (1869) dans un tableau les 68 éléments connus à l'époque en se basant sur la relation entre le poids atomique et les propriétés chimiques. Il est apparu ultérieurement qu'il y'a un remarquable parallélisme entre l'organisation de cette classification et la configuration électronique.

I. Règles de constitution du tableau périodique

La classification périodique des éléments repose sur trois règles principales :

- Les éléments sont rangés en lignes (périodes) par ordre croissant de numéro atomique
- On passe à la ligne suivante à chaque fois que le remplissage d'une nouvelle couche électronique commence. Il y a sept périodes au total ($n = 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7$).
- Les éléments de même configuration électronique externe sont placés les uns en dessous des autres selon des colonnes et constituent des groupes ou familles : on a 18 groupes au total.

Le tableau de la classification périodique est ainsi constitué de 7 périodes et de 18 colonnes. Tous les éléments ayant des couches électroniques en cours de remplissage de même nombre quantique principal sont rangés dans une période. Les éléments ayant la même configuration électronique de la couche de valence sont rangés dans une colonne.

II. Description du tableau périodique

Il est possible de regrouper les éléments en blocs, suivant le type de sous couche de valence s,p,d ou f (figure ci-dessous).

Bloc s : Il contient tous les éléments ayant une sous couche s en cours de remplissage. La configuration électronique de leurs couches de valence est de type : ns^x ($x=1$ ou 2).

- $x=1$ Famille des alcalins (Li, Na, K, Cs et Fr).
- $x=2$ Famille des alcalino-terreux (Be, Mg, Ca, Sr, Ba et Ra).

Bloc p : le bloc des non métaux se trouvent à droite du T.P, il contient tous les éléments ayant une sous couche p en cours de remplissage. La configuration électronique de leurs couches de valence est de type : $ns^2 np^x$ ($n \geq 2$ et $1 \leq x \leq 6$).

On distingue particulièrement :

- Groupe VI_A : le groupe des chalcogènes (O, S,...), la structure électronique de leurs couche de valence est $ns^2 np^4$.
- Groupe VII_A : le groupe des halogènes ($ns^2 np^5$) : F, Cl, Br, I et At
- Groupe VIII_A : le groupe de gaz rare ($ns^2 np^6$) : He ($1s^2$), Ne, Ar, Kr, Xe et Rn.

Bloc d : Il contient tous les éléments ayant une sous couche d en cours de remplissage. Leur configuration électronique externe est de type : $(n-1) d^x ns^2$ ($n \geq 4$ et $1 \leq x \leq 10$). Ce sont les éléments de transition.

Bloc f : Il contient tous les éléments ayant une sous couche f en cours de remplissage. La configuration électronique de leurs couches de valence est de type : $(n-2) f^x (n-1) d^{10} n s^2$ ($n \geq 6$ et $1 \leq x \leq 14$). Ils sont appelés les terres rares et forment deux séries d'éléments : Lanthanides ($n = 6$) et Actinides ($n = 7$).

Les groupes du T.P sont désignés par un chiffre romain représentant le nombre d'électrons de valence (à l'exception du groupe VIII) suivie d'une lettre A ou B pour préciser la nature de l'orbital contenant ces électrons:

Groupe A : les électrons de valence sont de type s ou s et p.

Groupe B : les électrons d font partie des électrons de valence.

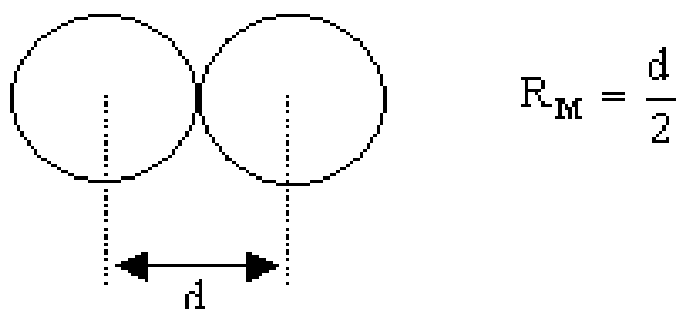
Classification périodique des éléments (officielle)																							
		Nombre d'électrons dans la sous-couche en remplissage :																					
		1	2	1										2						3	4	5	6
ℓ	0	2										1											
n	Bloc s	Bloc d										Bloc p						He					
1	K H																						
2	L Li Be											B	C	N	O	F	Ne						
3	M Na Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar						
4	N K Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
5	O Rb Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
6	P Cs Ba	57 à 71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
7	Q Fr Ra	89 à 103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	113	Uuq	115	Uuh	117	Uuo						

Détail des lanthanides et actinides (Bloc f)																
		Nombre d'électrons dans la sous-couche en remplissage :														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
n																
6	P	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
7	Q	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

III. Périodicité de propriétés des éléments

III.1. Rayon atomique et rayon ionique

Le rayon atomique R_M d'un élément est défini comme la moitié de la distance entre deux atomes voisins de cet élément pris dans les conditions standard.



R_M diminue en traversant une période de gauche à droite et augmente en descendant un groupe.



Quand on arrache ou on ajoute des électrons à un atome, on obtient des ions. Les rayons de ces ions sont appelés rayons ioniques. Pour des ions ayant la même charge, le rayon ionique r_i varie dans le tableau périodique comme le rayon atomique.

Explication :

Lorsque, dans une période, on évolue de gauche à droite, la charge nucléaire augmente de sorte que l'attraction nucléaire augmente elle aussi. Il s'ensuit que les rayons atomiques des éléments diminuent dans une période, de gauche à droite.

Lorsqu'on descend dans une colonne, la charge nucléaire augmente, de sorte que l'attraction nucléaire augmente elle aussi. Dès lors, on s'attend à ce que les rayons atomiques diminuent. Cela n'est pas le cas, puisque les électrons les plus externes se font abriter dans de couches nouvelles ce qui génère un effet qui l'emporte sur l'attraction nucléaire. Il s'ensuit alors que les rayons atomiques des éléments augmentent dans une colonne, de haut en bas.

III.2. Potentiel d'ionisation

Le potentiel d'ionisation I_1 est l'énergie qu'il convient de fournir à un atome A pour lui arracher un électron.



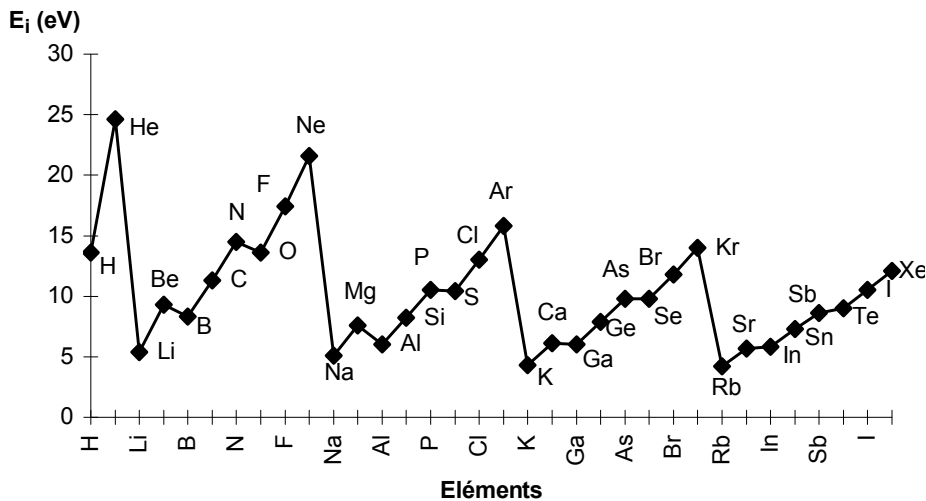
I_1 correspond au potentiel de première ionisation. Il existe, bien entendu, un potentiel de deuxième ionisation si on extrait un second électron, etc...

Le deuxième potentiel d'ionisation est supérieur à celui de la première ionisation.

I_1 augmente en traversant une période de gauche à droite et diminue en descendant un groupe.



Energies de première ionisation des éléments principaux



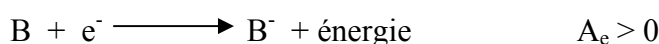
Explication:

Lorsque, dans une période, on évolue de gauche à droite, le nombre d'électrons les plus externes augmente. Dès lors, l'attraction nucléaire vis-à-vis de ces électrons augmente elle aussi. 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 dans une période, de gauche à droite.

Lorsqu'on descend dans une colonne, l'électron à extraire est de plus en plus éloigné par rapport au noyau de l'atome. Dès lors, l'attraction nucléaire vis-à-vis 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 dans une colonne, de haut en bas.

III.3. Affinité électronique

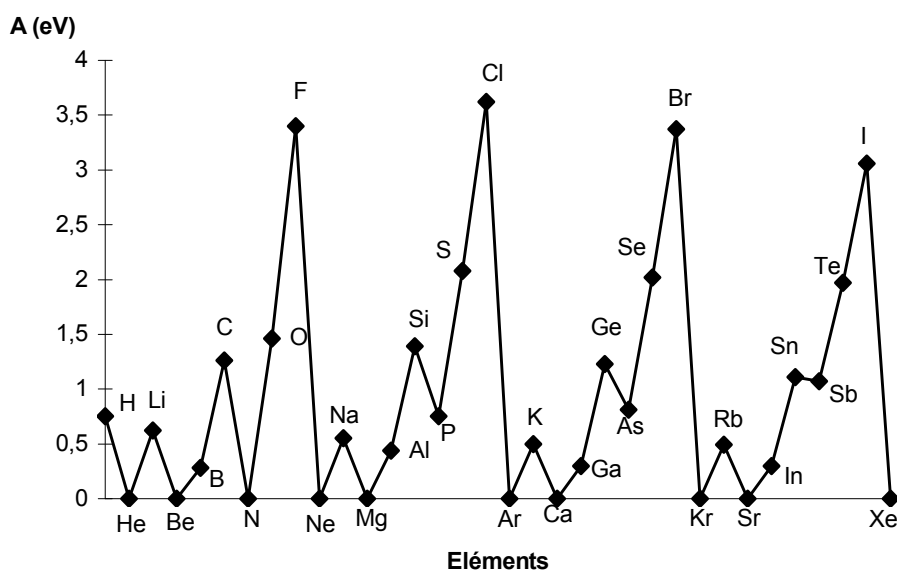
L'affinité électronique A_e d'un élément est l'énergie libérée par son atome quand il capte un électron.



A_e augmente en traversant une période de gauche à droite mais varie très peu en descendant un groupe. De même que pour le potentiel d'ionisation, il existe une seconde affinité électronique lorsque B^- capte un deuxième électron, etc...

Plus l'affinité électronique est grande plus la capture d'un électron par l'atome dégage de l'énergie et plus cette capture est stable. Une affinité électronique négative signifie au contraire qu'il faut fournir de l'énergie à l'atome pour lui attacher un électron.

Affinité électronique des éléments principaux



III.4. Électronégativité

L'électronégativité χ d'un élément est la tendance que possède cet élément à attirer un électron.

Les électronégativités des différents éléments de la TP, peuvent être comparées sur des échelles arbitraires :

III.4.1. Echelle de Pauling

Elle mesure la différence d'électronégativité entre deux atomes A et B. Soit une molécule AB et soient χ_A et χ_B les électronégativités respectives des atomes A et B :

$$\chi_A - \chi_B = 0.102 \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} \times E_{B-B}}}$$

E_{A-B} : énergie de liaison de AB

E_{A-A} : énergie de liaison de AA

E_{B-B} : énergie de liaison de BB

Les énergies de liaison dans la formule ci-dessus sont exprimées en KJ/mole.

Par convention, dans cette échelle le fluor (élément le + électronégatif du tableau périodique) a une $\chi = 4$.

III.4.2. Echelle de Mulliken

Dans cette échelle l'électronégativité d'un atome est la moyenne arithmétique de son énergie d'ionisation et de son affinité électronique, exprimées en Kcal/mole.

$$\chi = 0,317 \frac{E_I + A_e}{2}$$

L'énergie d'ionisation E_I et l'affinité électronique A_e sont exprimés ici en ev.

- Dans une même période, l'électronégativité augmente de gauche à droite.
- Dans un même groupe, l'électronégativité augmente de bas en haut.

Les notions de potentiel d'ionisation et d'affinité électronique sont relatives à un atome seul. Par contre, la notion d'électronégativité sera davantage utilisée par la suite car elle intervient quand l'atome se trouve associé à d'autres atomes.

Remarques :

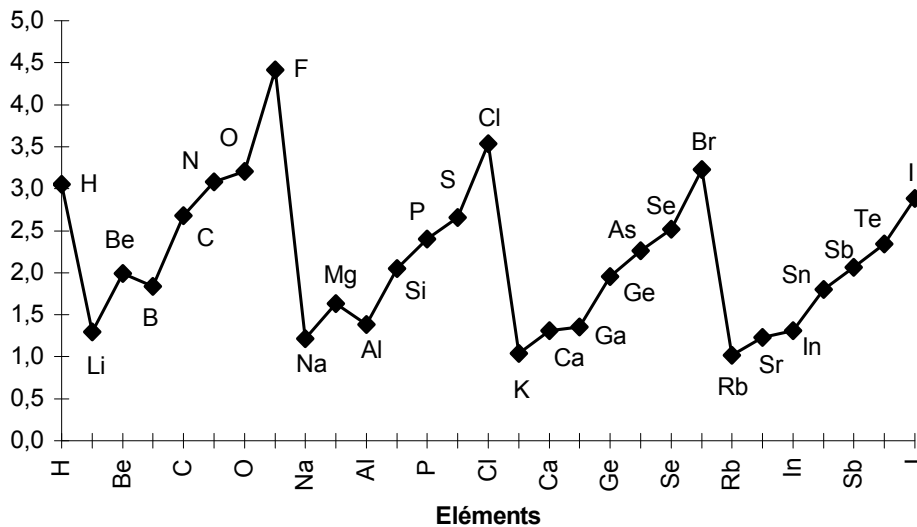
1) χ augmente en traversant une période de gauche à droite et diminue en descendant un groupe du tableau périodique.

2) Les éléments en bas et à gauche du tableau périodique ont tendance à céder facilement leurs électrons de valence à un partenaire lors de la formation d'une liaison chimique. On dit qu'ils sont électropositifs.

3) Les éléments en haut et à droite du tableau périodique ont tendance à capter facilement les électrons de valence d'un partenaire lors de la formation d'une liaison chimique. On dit qu'ils sont électronégatifs.

La différence d'électronégativité entre les atomes liés A et B : $\Delta\chi = \chi(A) - \chi(B)$ est donc une mesure directe de la distribution électronique des électrons de valence qui assurent la liaison chimique. Cette différence est le critère qui permet de classer les liaisons chimiques.

Electronégativité (Mulliken) des éléments principaux



III.5. Valence d'un atome

La capacité de chaque atome à former une liaison, sa valeur est égale au nombre des électrons célibataires.

Exemple :

L'atome d'hydrogène forme une liaison avec son voisin, il est dit monovalent.

L'atome d'oxygène forme deux liaisons avec son ou ses voisins, il est divalent.

L'atome d'azote, présent dans l'ammoniac, forme trois liaisons avec ses voisins, il est trivalent.

L'atome de carbone forme quatre liaisons avec ses voisins, il est dit tétravalent.

III.6. L'ion le plus stable de chaque élément

Chaque élément de la TP a plus ou moins tendance à perdre ou à gagner un ou plusieurs électrons pour donner un ion positif ou un ion négatif stable.

L'ion le plus stable de chaque élément est celui possédant la structure du gaz rare le plus proche.

Exemple :

Na (Z = 11) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ perd facilement un électron pour donner $Na^+ : 1s^2 2s^2 2p^6$, qui a la même configuration que le Néon (Ne : Z=10), gaz rare de la 2ème période.

✓ Les éléments du groupe 14 (IV_A) situés au milieu du tableau périodique (C, Si...), n'ont tendance ni à perdre ni à gagner des électrons.

