

Chapitre 2 : Classification périodique des éléments

1. Naissance d'une classification

Durant tout le XIX^{ème} siècle, les chimistes ont pu isoler une soixantaine d'éléments et mettre en évidence que certains présentaient des propriétés chimiques analogues, constituant dès lors une famille.

En 1869, le chimiste russe Mendeleïev propose un classement pour lequel les 63 éléments chimiques alors connus sont regroupés dans un tableau à 7 colonnes, les éléments d'une même colonne ayant des propriétés voisines. Les éléments sont alors classés par masse atomique croissante mises à part quelques inversions nécessaires pour respecter l'unicité des propriétés pour les éléments d'une même colonne. Ce tableau présente alors des cases vides : éléments encore non connus mais pour lesquels il était possible de prédire les propriétés physico-chimiques.

Au cours de la fin du XIX^{ème} et du début du XX^{ème} siècle, de nouveaux éléments furent découverts par voie chimique et complétèrent le tableau de Mendeleïev tout en confirmant ses prédictions. Ramsay et Rayleigh découvrirent les gaz nobles ce qui se traduit par l'ajout d'une huitième colonne. Les derniers éléments furent découverts par réaction nucléaire.

A partir de 1913, suite aux travaux de Van Den Broek, on préfère un classement par numéro atomique Z croissant plutôt qu'en masse atomique.

2. Aspect général de la classification

Les éléments chimiques connus sont au nombre de 92 à l'état naturel (de l'hydrogène à l'uranium $1 \leq Z \leq 92$) et une vingtaine d'éléments artificiels (les transuraniens $Z > 92$).

La classification actuelle se présente comme un tableau de 18 colonnes dans lequel les éléments sont classés par numéro atomique croissant.

Si on examine la configuration électronique des différents éléments du tableau, on constate alors que l'on a une répartition par bloc : les blocs s, p et d

colonne ligne	s ¹	s ²	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰	p ¹	p ²	p ³	p ⁴	p ⁵	p ⁶
n = 1																		
n = 2																		
n = 3																		
n = 4																		
n = 5																		
.....																		

Les éléments d'une même colonne ont la même configuration électronique externe ce qui explique qu'ils aient les mêmes propriétés physico-chimiques. Les éléments d'une même ligne ont quant à eux le même nombre quantique principal n maximal.

Remarques :

- les orbitales atomiques du bloc *d* n'apparaissent qu'à la ligne 4 car la règle de Klechkowski impose que la sous-couche *4s* se remplit avant la sous-couche *3d*.
- l'hélium présentant des propriétés similaires aux gaz nobles, il est placé en colonne 18.

Tableau périodique

Bloc s												Bloc p					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H	x															2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	Bloc d										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub						
Bloc f																	
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

3. Lecture de la classification périodique

3.1. Lecture horizontale

Les éléments chimiques d'une même ligne de la classification périodique, rangés par numéro atomique *Z* croissants, forment une période.

Durant une période, les propriétés chimiques évoluent régulièrement. Le passage à la ligne suivante marque ainsi une discontinuité du comportement chimique.

Les éléments de la *n^{ème}* période correspondent à un même nombre quantique *n* pour la couche de valence. Ils ont donc la même configuration de coeur. Au cours d'une période, on a donc un remplissage progressif de la couche de valence.

- première ligne : remplissage du niveau *1s*
Connaître les noms et la configuration

H	Hydrogène	$1s^1$
He	Hélium	$1s^2$

- deuxième ligne : remplissage des niveaux $2s$ et $2p$
Connaître les noms et la configuration

Li	Lithium	$1s^2 2s^1$
Be	Beryllium	$1s^2 2s^2$
B	Bore	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	Carbone	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	Azote	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	Oxygène	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	Fluor	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	Néon	$1s^2 2s^2 2p^6$

- troisième ligne : remplissage des niveaux $3s$ et $3p$
- quatrième ligne : la règle de Klechkowski impose de remplir le niveau $4s$ avant le niveau $3d$ ($Z \geq 21$) puis le niveau $3p$
- cinquième ligne : la règle de Klechkowski impose de remplir le niveau $5s$ avant le niveau $4d$ ($Z \geq 39$) puis le niveau $5p$
- sixième ligne : la règle de Klechkowski impose de remplir le niveau $6s$ avant le niveau $4f$ ($58 \leq Z \leq 72$) puis le niveau $5d$ et enfin le niveau $6p$
- septième ligne : la règle de Klechkowski impose de remplir le niveau $7s$ avant le niveau $5d$ ($90 \leq Z \leq 103$) puis le niveau $6d$ et enfin le niveau $7p$

Remarque : pour $Z \leq 92$, les éléments sont naturels ; pour $Z \geq 93$, on a des éléments artificiels fortement radioactifs, peu stables et qui n'existent pas à l'état naturel.

3.2. Lecture verticale

Comme précisé précédemment, les éléments chimiques d'une même colonne ont la même configuration de valence donc des propriétés chimiques similaires. On dit qu'ils forment une famille.

On retiendra en particulier :

- colonne 1 : famille des alcalins
 - colonne 17 : famille des halogènes
- Connaître les noms et configuration

F	Fluor	$1s^2 2s^2 2p^5 = [He] 2s^2 2p^5$
Cl	Chlore	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 = [Ne] 3s^2 3p^5$
Br	Brome	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^5$
I	Iode	$[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^5$
At	Astate	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$

- colonne 18 : famille des gaz nobles (ou gaz rares)
Connaître les noms et configuration

He	Hélium	$1s^2$
Ne	Néon	$[He]2s^2 2p^6$
Ar	Argon	$[Ne]3s^2 3p^6$
Kr	Krypton	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$
Xe	Xenon	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$
Rn	Radon	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$

- le bloc *d* (colonne 3 à 12) et le bloc *f* sont formés des éléments de transition : on parle de série de transition chaque fois qu'un élément possède des sous-niveaux (*d* ou *f*) partiellement rempli

4. Métaux et non-métaux

4.1. Etat physique des corps purs

Aux conditions usuelles de température et de pression ($25^\circ C$, 1 bar), la plupart des corps purs simples (constitués d'un seul élément chimique) se rencontrent à l'état solide. Le seul présent à l'état liquide est le dibrome Br_2 . Les autres sont à l'état de gaz polyatomiques (par exemple O_2 , N_2) ou monoatomique (par exemple Ne).

H _{2g}																	He _g
Li	Be	← Frontière des métaux →										B _s	C _s	N _{2g}	O _{2g}	F _{2g}	Ne _g
Na	Mg											Al	Si _s	P _{4s}	S _{8s}	Cl _{2g}	Ar _g
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As _s	Se _s	Br _{2l}	Kr _g
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te _s	I _{2s}	Xe _g

4.2. Caractère métallique

Le caractère métallique d'un solide cristallin est associé à des propriétés particulières :

- propriétés optiques : éclat, pouvoir réflecteur
- une bonne conduction électrique et thermique (électrons libres de conduction)
- matériaux malléables (possibilité d'obtention de feuillets par laminage)
- matériaux ductiles (possibilité d'obtention de fils)
- leur résistivité électrique est proportionnelle à la température
- les oxydes métalliques ne sont pas volatils et ont des températures de fusion élevées

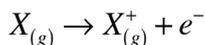
Les métaux et non-métaux sont séparés par une ligne zig-zag. Les éléments de cette frontière ont un comportement différent de celui des non-métaux et des corps simples typiquement métalliques. Ce sont des solides plus ou moins brillants, cassants moins bons conducteurs thermiques et électriques que les métaux. Ils sont qualifiés de métalloïdes (semi-conducteurs).

1 H																	2 He		
3 Li	4 Be	Métaux										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	Non-métaux	
11 Na	12 Mg	← caractère métallique croissant										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	89 Ac																	
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

5. Electronégativité

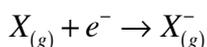
5.1. Définitions

- ✓ L'énergie d'ionisation d'un élément X est l'énergie E_I qu'il faut fournir pour arracher, à l'état gazeux, un électron au cortège électronique de l'atome X . On a alors :



$X_{(g)}^+$ et e^- étant infiniment séparés et sans énergie cinétique. E_I est une énergie positive exprimée le plus souvent en $kJ.mol^{-1}$

- ✓ L'énergie d'attachement E_{att} d'un élément X est l'énergie nécessaire pour fixer, à l'état gazeux, un électron à l'atome X . On a alors :



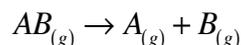
$X_{(g)}^-$ et e^- étant infiniment séparés et sans énergie cinétique. E_{att} est généralement une énergie négative. On définit alors l'affinité électronique de l'élément X par la relation

$$AE = -E_{att}$$

L'affinité électronique est donc le plus souvent positive et exprimée en eV .

Remarque : une forte affinité électronique sera associée à une énergie d'ionisation élevée (plus il est difficile d'arracher un électron, plus il sera facile d'apporter un électron supplémentaire).

- ✓ On appelle énergie de liaison D_{AB} d'une molécule AB , l'énergie positive exprimée en eV à apporter à l'état gazeux pour rompre la liaison et obtenir deux atomes infiniment séparés sans énergie cinétique.



- ✓ On définit l'électronégativité χ comme une grandeur sans dimension traduisant la capacité d'attirer un électron dans un doublet de liaison. On aura :
- χ élevée : élément attracteur d'électron (électronégatif)
 - χ faible : élément donneur d'électron (électropositif)

5.2. Les échelles d'électronégativité

On retiendra que trois propositions d'expression de l'électronégativité ont été réalisées :

- l'échelle de Mulliken (la plus intuitive) : χ est proportionnelle à la moyenne de l'affinité électronique et de l'énergie de liaison

$$\chi_M = k \left(\frac{AE + EI}{2} \right)$$

- l'échelle de Allred-Rochow
- l'échelle de Pauling (la plus utilisée) : sa définition fait appel aux énergies de liaison.

$$[\chi_P(A) - \chi_P(B)]^2 = k' [D_{AB} - \sqrt{D_{A_2} D_{B_2}}]$$

$[D_{AB} - \sqrt{D_{A_2} D_{B_2}}] > 0$. En effet, Pauling a observé expérimentalement que l'énergie d'une liaison AB était supérieure à la moyenne géométrique des énergies de liaison A_2 et B_2 et cela d'autant plus que la différence d'électronégativité est grande.

Par conséquent, il suffit de choisir un élément de référence, l'hydrogène pour lequel on prend $\chi_P(H) = \chi_M(H) = 2,2$ et de déterminer les autres de proche en proche.

5.3. Évolution de l'électronégativité dans la classification périodique

L'échelle de Pauling est limitée par le fluor ($\chi_P(F) = 4,0$) le plus électronégatif et par le césium ($\chi_P(Cs) = 0,7$) le plus électropositif.

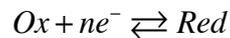
Tableau « utile » (chiffres « arrondis » première décimale)

$n = 1$	H 2,2		$\chi \nearrow$				
$n = 2$	Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
$n = 3$	Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,1
$n = 4$	Fe 1,9						Br 2,9
$n = 5$							I 2,6
$n = 6$	Cs 0,7						

A retenir : l'électronégativité augmente si l'on se déplace dans la classification périodique de la gauche vers la droite ou du bas vers le haut.

5.4. Caractère oxydant ou réducteur d'un élément

On s'intéresse désormais aux transferts d'électrons par réaction d'oxydoréduction :



L'oxydant capte les électrons tandis que le réducteur les cède.

Il paraît ainsi logique que le caractère oxydant ou réducteur d'un élément soit lié à son électronégativité.

- plus χ est élevée, plus l'élément est capable d'attirer des électrons donc plus l'élément présente un caractère oxydant
- plus χ est faible, plus l'élément est capable de donner des électrons donc plus l'élément est réducteur.

On a ainsi dans la classification l'évolution suivante :

