

CHAPITRE V

CLASSIFICATION PERIODIQUE
DES ELEMENTS**I. Classification périodique de MENDELEÏEV**

Au XIX siècle, seulement une soixantaine d'éléments étaient connus. Les chimistes avaient constaté que certains éléments avaient des propriétés chimiques relativement semblables. Ces éléments semblaient former des familles relativement homogènes. Par exemple la famille des halogènes (Fluor, Chlore, Brome et Iode) ou celles des métaux alcalins (Lithium, Sodium et Potassium). On chercha donc à classer les éléments de manière à faire apparaître ces familles.

La classification périodique telle que nous la connaissons est essentiellement due à MENDELEÏEV. En 1870 il publia une table dans laquelle les éléments étaient sensiblement classés par ordre de masses atomiques. D'autre part, les éléments ayant des propriétés semblables étaient classés sur la même colonne. Pour que sa classification tienne compte des familles il n'hésita pas à inverser l'ordre de certains éléments et à laisser des cases vides. Il pensait qu'on découvrirait plus tard les éléments manquants. Il décrivit par avance les propriétés que devraient avoir ces éléments. Ces éléments furent bien découverts par la suite et ils présentaient bien les propriétés prévues.

II. Classification périodique moderne

De nos jours, les éléments chimiques sont rangés par *numéro atomique* croissant. Les atomes ayant le même nombre d'électrons sur leur couche externe se trouvent sur une même colonne. Les atomes ayant le même nombre de couches électroniques occupées se trouvent sur une même ligne appelée période.

Cette classification se fait dans un tableau à sept (7) lignes (période) et 18 colonnes (groupes ou sous-groupes).

III. Principe de construction

A. Période : sont au nombre de sept (7) et de longueurs différentes. Il existe une relation simple qui permet de trouver le nombre d'élément (x) que peut contenir une période complète de rayon (n) :

$$\text{Pour } n \text{ impair : } x = \frac{(n+1)^2}{2}$$

$$\text{Pour } n \text{ pair : } x = \frac{(n+2)^2}{2}$$

B. Blocs : les éléments se trouvent placés suivant trois blocs :

Bloc (s) : correspond au remplissage de la sous couche (ns) de la $n^{\text{ième}}$ couche.
Bloc (p) : correspond au remplissage de la sous couche (np) de la $n^{\text{ième}}$ couche.
Bloc (d) : correspond au remplissage de la sous couche $((n - 1)d)$ de la $n^{\text{ième}}$ couche.
Bloc (f) : correspond au remplissage de la sous couche $((n - 2)f)$ de la $n^{\text{ième}}$ couche. Dans ce bloc, on trouve deux familles :

- *Familles des lanthanides* : correspond au remplissage de la sous couche $(4f)$
- *Familles des actinides* : correspond au remplissage de la sous couche $(5f)$

Bloc S		Bloc D										Bloc P						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
ns^1	ns^2	$n'd^1$ ns^2	$n'd^2$ ns^2	$n'd^3$ ns^2	$n'd^4$ ns^2	$n'd^5$ ns^2	$n'd^6$ ns^2	$n'd^7$ ns^2	$n'd^8$ ns^2	$n'd^9$ ns^2	$n'd^{10}$ ns^2	ns^2 np^1	ns^2 np^2	ns^2 np^3	ns^2 np^4	ns^2 np^5	ns^2 np^6	
1	${}_1\text{H}$	$n' = n - 1$														${}_2\text{He}$		
2	${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$											${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$
3	${}_{11}\text{Na}$	${}_{12}\text{Mg}$											${}_{13}\text{Al}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{17}\text{Cl}$	${}_{18}\text{Ar}$
4	${}_{19}\text{K}$	${}_{20}\text{Ca}$	${}_{21}\text{Sc}$	${}_{22}\text{Ti}$	${}_{23}\text{V}$	${}_{24}\text{Cr}$	${}_{25}\text{Mn}$	${}_{26}\text{Fe}$	${}_{27}\text{Co}$	${}_{28}\text{Ni}$	${}_{29}\text{Cu}$	${}_{30}\text{Zn}$	${}_{31}\text{Ga}$	${}_{32}\text{Ge}$	${}_{33}\text{As}$	${}_{34}\text{Se}$	${}_{35}\text{Br}$	${}_{36}\text{Kr}$
5	${}_{37}\text{Rb}$	${}_{38}\text{Sr}$	${}_{39}\text{Y}$	${}_{40}\text{Zr}$	${}_{41}\text{Nb}$	${}_{42}\text{Mo}$	${}_{43}\text{Tc}$	${}_{44}\text{Ru}$	${}_{45}\text{Rh}$	${}_{46}\text{Pd}$	${}_{47}\text{Ag}$	${}_{48}\text{Cd}$	${}_{49}\text{In}$	${}_{50}\text{Sn}$	${}_{51}\text{Sb}$	${}_{52}\text{Te}$	${}_{53}\text{I}$	${}_{54}\text{Xe}$
6	${}_{55}\text{Cs}$	${}_{56}\text{Ba}$	${}_{57}\text{La}$	${}_{72}\text{Hf}$	${}_{73}\text{Ta}$	${}_{74}\text{W}$	${}_{75}\text{Re}$	${}_{76}\text{Os}$	${}_{77}\text{Ir}$	${}_{78}\text{Pt}$	${}_{79}\text{Au}$	${}_{80}\text{Hg}$	${}_{81}\text{Tl}$	${}_{82}\text{Pb}$	${}_{83}\text{Bi}$	${}_{84}\text{Po}$	${}_{85}\text{At}$	${}_{86}\text{Rn}$
7	${}_{87}\text{Fr}$	${}_{88}\text{Ra}$	${}_{89}\text{Ac}$															
			Bloc F															
			${}_{58}\text{Ce}$	${}_{59}\text{Pr}$	${}_{60}\text{Nd}$	${}_{61}\text{Pm}$	${}_{62}\text{Sm}$	${}_{63}\text{Eu}$	${}_{64}\text{Gd}$	${}_{65}\text{Tb}$	${}_{66}\text{Dy}$	${}_{67}\text{Ho}$	${}_{68}\text{Er}$	${}_{69}\text{Tm}$	${}_{70}\text{Yb}$	${}_{71}\text{Lu}$		
			${}_{90}\text{Th}$	${}_{91}\text{Pa}$	${}_{92}\text{U}$	${}_{93}\text{Np}$	${}_{94}\text{Pu}$	${}_{95}\text{Am}$	${}_{96}\text{Cm}$	${}_{97}\text{Bk}$	${}_{98}\text{Cf}$	${}_{99}\text{Es}$	${}_{100}\text{Fm}$	${}_{101}\text{Md}$	${}_{102}\text{No}$	${}_{103}\text{Lr}$		

C. Groupes chimiques

Les colonnes forment des groupes chimiques aux propriétés analogues, c-à-d, ayant la même structure externe. Ils sont notés par des chiffres romains de I à VIII.

On distingue deux types de sous-groupes : A et B tels que :

C.I. Sous groupe A : Présente une structure externe $(ns np)$ (les électrons de valence sont les électrons des sous couches s et p). Dans ce cas, les groupes chimiques sont notés : I_A à $VIII_A$.

Dans ce groupe, on trouve les familles suivantes :

- *La famille des alcalins* de structure électronique (ns^1) excepté l'hydrogène (colonne 1).

- La famille des alcalino-terreux de structure électronique (ns^2) (colonne 2).
- La famille des chalcogènes de structure électronique (ns^2np^4) (colonne 16).
- La famille des halogènes de structure électronique (ns^2np^5) (colonne 17).

C.2. Sous groupe B : la structure de la couche externe est : ($ns^2(n - 1)d^x$). Ce sont les éléments appartenant aux colonnes 3 à 7 et 11 et 12. Ils sont appelés les **éléments de transitions**.

Remarque :

- Les éléments des colonnes 8 à 10 (bloc d) appartiennent au groupe (VIII). On les appelle : **les triades**.
- **Particularité dans les éléments de transitions :** Certains éléments dans le bloc d dont la structure externe est sous la forme : ($ns^1(n - 1)d^x$) où ($x = 5$ ou 10) (sous-couche d est partiellement ou complètement remplie) ; cette structure leur confère une plus grande stabilité.

Ainsi pour le chrome : ${}_{24}Cr: 1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^1 3d^5$ au lieu de $4s^2 3d^4$

Le cuivre : ${}_{29}Cu: 1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^1 3d^{10}$ au lieu de $4s^2 3d^9$

En toute rigueur, le chrome et le cuivre ne sont pas des éléments de transition.

D. Gaz rares ou nobles :

Se sont des éléments se trouvant sur la colonne 18 ($VIII_A$). Ces éléments sont présents en très faible quantité dans l'atmosphère et très peu réactifs. Ils sont caractérisés par des sous couches (s et p) complètement remplies qui leur donne une meilleure stabilité.

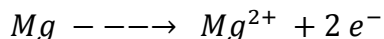
The diagram illustrates the periodic table with electron configurations for different blocks. The elements are arranged in rows and columns, with their atomic numbers and symbols. The configurations are as follows:

Bloc S		Bloc S		Bloc P						Bloc P					
1	2	1	2	13	14	15	16	17	18	13	14	15	16	17	18
ns^1	ns^2	ns^1	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2
np^1				np^1	np^2	np^3	np^4	np^5	np^6						
1	${}_1H$	1	${}_1H$						${}_2He$						${}_2He$
2	${}_3Li$ ${}_4Be$	2	${}_3Li$ ${}_4Be$												
3	${}_{11}Na$ ${}_{12}Mg$	3	${}_{11}Na$ ${}_{12}Mg$					${}_9F$	${}_{10}Ne$					${}_{17}Cl$	${}_{18}Ar$
4	${}_{19}K$ ${}_{20}Ca$	4	${}_{19}K$ ${}_{20}Ca$	${}_5B$ ${}_6C$ ${}_7N$ ${}_8O$	${}_{13}Al$ ${}_{14}Si$ ${}_{15}P$ ${}_{16}S$	${}_{31}Ga$ ${}_{32}Ge$ ${}_{33}As$ ${}_{34}Se$	${}_{35}Br$ ${}_{36}Kr$			${}_{5B}$ ${}_{6C}$ ${}_{7N}$ ${}_{8O}$	${}_{13}Al$ ${}_{14}Si$ ${}_{15}P$ ${}_{16}S$	${}_{31}Ga$ ${}_{32}Ge$ ${}_{33}As$ ${}_{34}Se$	${}_{35}Br$ ${}_{36}Kr$		
5	${}_{37}Rb$ ${}_{38}Sr$	5	${}_{37}Rb$ ${}_{38}Sr$	${}_{49}In$ ${}_{50}Sn$ ${}_{51}Sb$ ${}_{52}Te$	${}_{81}Tl$ ${}_{82}Pb$ ${}_{83}Bi$ ${}_{84}Po$	${}_{85}At$ ${}_{86}Rn$			${}_{5B}$ ${}_{6C}$ ${}_{7N}$ ${}_{8O}$	${}_{13}Al$ ${}_{14}Si$ ${}_{15}P$ ${}_{16}S$	${}_{31}Ga$ ${}_{32}Ge$ ${}_{33}As$ ${}_{34}Se$	${}_{35}Br$ ${}_{36}Kr$			
6	${}_{55}Cs$ ${}_{56}Ba$	6	${}_{55}Cs$ ${}_{56}Ba$	${}_{81}Tl$ ${}_{82}Pb$ ${}_{83}Bi$ ${}_{84}Po$	${}_{85}At$ ${}_{86}Rn$			${}_{49}In$ ${}_{50}Sn$ ${}_{51}Sb$ ${}_{52}Te$	${}_{81}Tl$ ${}_{82}Pb$ ${}_{83}Bi$ ${}_{84}Po$	${}_{85}At$ ${}_{86}Rn$			${}_{49}In$ ${}_{50}Sn$ ${}_{51}Sb$ ${}_{52}Te$	${}_{81}Tl$ ${}_{82}Pb$ ${}_{83}Bi$ ${}_{84}Po$	${}_{85}At$ ${}_{86}Rn$
7	${}_{87}Fr$ ${}_{88}Ra$	7	${}_{87}Fr$ ${}_{88}Ra$	${}_{81}Tl$ ${}_{82}Pb$ ${}_{83}Bi$ ${}_{84}Po$	${}_{85}At$ ${}_{86}Rn$			${}_{87}Fr$ ${}_{88}Ra$	${}_{87}Fr$ ${}_{88}Ra$				${}_{87}Fr$ ${}_{88}Ra$	${}_{87}Fr$ ${}_{88}Ra$	

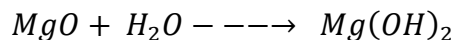
E. Métaux et non-métaux :

La majorité des éléments du tableau périodique sont des métaux. Ils occupent la partie gauche du tableau.

- **Les métaux** ont tendance à former des cations (céder des électrons)



Et



- **Les non-métaux** occupent la partie droite du tableau. Ils ont tendance à former des anions (capter des électrons).

Entre les deux types, il existe les métalloïdes qui à la fois présentent un comportement métallique et non-métallique ; on les appelle semi-conducteurs (bore, silicium, arsenic, antimoine, tellure, astate)..

- **Règle de SANDERSON :**

Un élément est métallique si le nombre d'électron de sa couche de (n) le plus élevé est inférieur ou égal au numéro de sa période (sauf pour H et Ge).

Exemple :

- Mg : Z = 12: $_{10}[Ne] 3 s^2$; n = 3 ; 2 electrons < n = 3 ⇒ Mg est un métal
- Bi : Z = 83: $_{54}[Xe] 4s f^{14} 5d^{10} 6 s^2 6 p^3$; n = 6 ; 5 electrons < n = 6
⇒ Bi est un métal

CONCLUSION

On classe les éléments par ordre croissant du numéro atomique. Dans une ligne ou période on classe les éléments appartenant à la même couche. Dans une même colonne, les éléments ayant la même structure électronique externe ou même nombre d'électron de valence.

Tous les éléments du bloc (s) et (p) sont du sous groupe A ; les éléments du bloc (d) dont la sous-couche (d) est incomplètement remplie sont les métaux de transition et de sous-groupe B

IV. Evolution de la périodicité des propriétés physico-chimique des éléments :

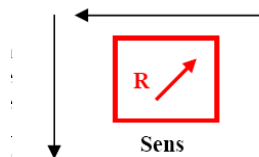
4.1. Rayon atomique(R) :

- Suivant une période, le rayon diminue de gauche vers la droite ($I_A \longrightarrow VIII_A$)

car : $Z \uparrow \sim F_{att} \uparrow \sim \text{rapprochement des électrons du noyau} \Rightarrow R \downarrow$

- Suivant une colonne, R ↑ de haut en bas car n ↑ (éloignement des électrons du noyau).

- Le cation (perte d'électron) a un rayon plus petit que l'atome neutre.

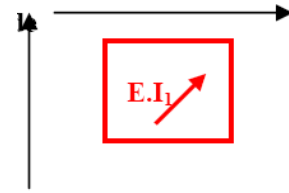


- L'anion (gain d'électron) a un rayon plus grand que celui de l'atome neutre.

IV.2. Energie d'ionisation (EI) :

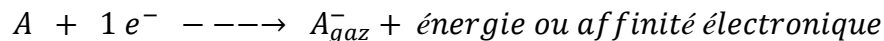
C'est l'énergie qu'il faut fournir à un atome pour lui arracher des électrons. L'énergie d'ionisation augmente en allant de gauche vers la droite du tableau périodique, car plus on se dirige vers la droite plus le nombre d'électrons augmente (Z augmente), l'attraction entre noyau –électron augmente et les électrons seront plus liés au noyau. Donc, pour les arracher à l'atome, il nous faut fournir plus d'énergie par conséquent, l'énergie d'ionisation augmente suivant la même période.

Suivant la même colonne, l'énergie d'ionisation diminue du haut vers le bas car plus on se dirige vers le bas, plus le nombre de couches augmentent, plus les électrons sont éloignés du noyau et l'attraction entre noyau - électron diminue, par conséquent, l'énergie d'ionisation diminue.

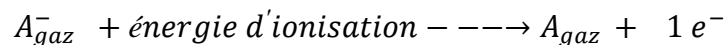


IV.3. Affinité électronique (EA):

C'est l'énergie mise en jeu lors de l'addition d'un électron à l'atome gazeux neutre. Cette addition produit un ion négatif selon le schéma :



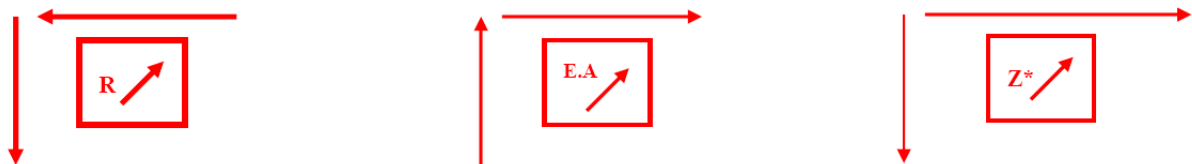
Les affinités électroniques ne sont pas faciles à mesurer. Plusieurs méthodes existent, la plus courante consiste à mesurer l'énergie d'ionisation de l'ion négatif :



Ces deux équations étant l'inverses l'une de l'autre on a :

Energie d'ionisation = affinité électronique en valeur absolue

En général, les affinités électroniques ont tendance à augmenter avec Z au cours d'une période puisque ce sont les halogènes qui ont les affinités électroniques les plus élevés.



Remarque : pour les gaz nobles, il faut s'attendre à des affinités électroniques très faibles car ici un électron supplémentaire devrait occuper un nuage électronique où n est supérieur à n de ces électrons de valence, il ne serait donc pas bien retenu par le noyau.

L'énergie d'ionisation de l'ion A^{-} , c'est-à-dire l'affinité électronique de A variera comme l'énergie

d'ionisation de l'atome ionisé.

IV.4. Électronégativité :

Elle représente l'aptitude d'un élément dans une molécule, à acquérir une charge négative. C'est un concept qui permet de décrire d'une manière qualitative le partage d'électrons dans une liaison chimique entre deux atomes différents.

L'électronégativité d'un atome ne se manifeste pas lorsqu'il est isolé, mais seulement quand il participe à une liaison chimique avec un autre élément.

Trois échelles différentes sont utilisées pour mesurer cette tendance des atomes à attirer plus ou moins fortement les électrons :

- **Echelle de PAULING :** c'est la plus utilisée. Dans cette échelle, la différence d'électronégativité entre deux éléments est évaluée par la relation :

$$(\chi_A - \chi_B)^2 = \Delta_{(eV)} = E_{A-B} - \sqrt{(E_{A-A} - E_{B-B})}$$

Avec : E_{A-B} , $E_{A-A} - E_{B-B}$ sont les énergies de liaison $A - B$, $A - A$ et $B - B$ respectivement exprimé en (eV). L'élément de référence est le fluor (F) auquel PAULING a attribué une électronégativité $\chi_F = 4$.

- **Echelle de MULLIKEN :**

Pour MULLIKEN, l'électronégativité est la moyenne arithmétique entre l'énergie de première ionisation et l'électroaffinité de l'élément :

$$\chi_m = \frac{1}{2}(EI_1 + EA)$$

Pour avoir des valeurs de même ordre de grandeur que PAULING, le coefficient $\left(\frac{1}{2}\right)$ a été modifié d'une façon arbitraire tels que :

$$\chi_m = 0,21 * (EI_1 + EA)$$

- **Echelle ALLRED et ROCHOW**

L'électronégativité est la force d'attraction entre un atome et un électron séparé du noyau de cet atome par une distance égale au rayon covalent de l'atome :

$$\chi = \frac{0,35 \cdot Z_{eff}^2}{r^2} + 0,744$$

EXERCICES**Exercice 1**

Soient les atomes suivants :

N ($Z=7$), K ($Z=19$), Sc ($Z=21$), Cr ($Z=24$), Mn ($Z=25$), Fe ($Z=26$), Cu ($Z=29$), Zn ($Z=30$), Ag ($Z=47$), Au ($Z=79$).

1. Donner les configurations électroniques des atomes. Présenter les électrons de valence pour chaque atome. En déduire le nombre d'électrons de valence.
2. Situer ces atomes dans la classification périodique et les grouper si possible par famille ou par période.
3. Le césium (Cs) appartient à la même famille que le potassium (K) et à la même période que l'or (Au). Donner sa configuration électronique et son numéro atomique.

Exercice 2

Trouver la configuration électronique des éléments suivants et donner les ions possibles qu'ils peuvent former :

- a. D'un alcalin de numéro atomique Z supérieur à 12.
- b. D'un alcalino-terreux de numéro atomique égale à 12.
- c. D'un halogène de numéro atomique inférieur à 18.
- d. D'un gaz rare de même période que le chlore ($Z = 17$).
- e. Du troisième halogène.
- f. Du deuxième métal de transition.
- g. Du quatrième alcalin.

Exercice 3

On considère deux éléments de la quatrième période dont la structure électronique externe comporte trois électrons célibataires.

1. Ecrire les structures électroniques complètes de chacun de ces éléments et déterminer leur numéro atomique.
2. En justifiant votre réponse, déterminer le numéro atomique et donner la configuration électronique de l'élément situé dans la même période que le fer ($Z = 26$) et appartenant à la même famille que le carbone ($Z = 6$).

Exercice 4

Soient les éléments suivants : F ($Z=9$), Na ($Z=11$) ; K ($Z=19$)

1. Classer ces éléments par rayons atomiques croissants, en justifiant la réponse.
2. Quels sont les ions les plus probables auxquels conduisent ces éléments ?
3. Classer l'ensemble des atomes et ions par rayons atomiques ou ioniques croissants.

Exercice 5

Connaissant les rayons atomiques des éléments du premier groupe et de la troisième période du tableau périodique

	Li	Na	K	Rb	Cs
--	----	----	---	----	----

Z	3	11	19	37	55
R (A ⁰)	1,50	1,86	2,27	2,43	2,62

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Z	11	12	13	14	15	16	17
R (A ⁰)	1,86	1,60	1,48	1,17	1,00	1,06	0,97

1. Préciser dans quel sens varie l'énergie d'ionisation lorsqu'on parcourt le groupe de Li au Cs et la période de Na à Cl.
2. Quel est l'élément le plus réducteur ?

Exercice 6 :

Calculer les électronégativités (χ) dans l'échelle de Pauling des éléments H, Cl et Br en vous servant des données du tableau suivant :

	H-H	F-F	Cl-Cl	Br-Br	H-F	H-Cl	H-Br
Longueur de liaison en (A ⁰)	0.74	1.42	1.99	2.28	0.92	1.28	1.42
ΔH_{298} de dissociation (kJ/mol)	431.5	150.5	238.5	150	560.1	430.5	360

L'électronégativité du fluor (χ_F) est égale à 4.

La différence d'électronégativité entre 2 éléments dans l'échelle de Pauling obéit à la relation :

$$\Delta H_{298} = \frac{1}{2} (\Delta H_{A-A} + \Delta H_{B-B}) + 96,63 (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (Kj. mol^{-1})$$

Exercice 7

Considérons la molécule F-Cl

1. Quel est l'atome le plus électronégatif ?
2. Calculer l'électronégativité de PAULING du fluor sachant que :

$$\chi_{(Cl)} = 3,2; D(F_2) = 155 \frac{KJ}{mol}; D(Cl_2) = 240 \frac{KJ}{mol}; D(F - Cl) = 249 KJ/mol$$

Exercice 8

Calculer l'électronégativité de Mulliken de Br et de I.

Données: Energie d'ionisation(EI)et affinité électronique (A)des éléments:

$$\begin{aligned} \text{Brome} : EI &= 1140 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}} \text{ et } A = 324,6 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}} \\ \text{Iode} : EI &= 1013 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \text{ et } A = 332,0 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}} \\ 1\text{eV} &= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{J}; N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \end{aligned}$$