

CHAPITRE V : CLASSIFICATION PERIODIQUE

V-1. CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

La classification périodique, la plus élaborée et la plus complète, a été proposée en 1869 par Dimitri Mendeleïev, chimiste russe. A l'époque, seul 66 éléments chimiques qui ont été connus.

Les éléments sont classés dans le tableau périodique (**T.P**) suivant leurs propriétés chimiques qui sont dues uniquement aux électrons de valence.

Le **T.P** est constitué de **7** lignes horizontales appelées périodes et de **18** colonnes verticales.

Les familles des lanthanides et des actinides correspondant respectivement au remplissage des orbitales **4f** et **5f** ont été placées en bas du **T.P** les colonnes du **T.P** sont désignées par les chiffres romains suivis d'un indice **A** ou **B**

Le chiffre roman est égal à la somme des électrons de la couche périphérique. Les indices **A** et **B** sont directement liés à la nature des électrons de valence (blocs).

- ✓ **A** pour les blocs **s** et **p**.
- ✓ **B** pour le bloc **d**.

Le **T.P** est constitué de **8** groupes **A** ($I_A \rightarrow VII_A$) et **8** groupes **B** ($I_B \rightarrow VII_B$) avec un groupe particulier noté **VIII_B** unique dans sa constitution, car il est formé de trois colonnes et connu sous le nom **de triade**.

Le groupe correspondant aux **gaz rares** qui devrait constituer le groupe **VIII_A** est noté groupe **0**. En effet la couche externe de ces éléments est saturée, ils sont caractérisés par le degré **0**, ce qui explique l'absence de réactivité chimique (**gaz inertes**).

Le **T.P** est donc divisé en quatre blocs :

- **Bloc s** : Il est constitué de deux groupes dont la configuration externe est de la forme ns^x ($x = 1,2$) ce sont les **métaux alcalins** ns^1 (I_A) (**sauf l'hydrogène**) et les **métaux alcalino- terreux** ns^2 (II_A).

L'hydrogène H, en haut de la colonne, est moins électropositif que les alcalins : avec eux, il forme des hydrures (LiH, NaH, \dots), dans lesquels il est à l'état H^- contrairement à son comportement plus habituel. La valence des alcalins est **1**.

- **Bloc p** : Ce bloc est constitué de **6** groupes dont la configuration externe est de la forme ns^2np^x ($n = 1, 2, \dots, 6$) ce sont les groupes ($III_A \rightarrow VII_A$ et 0).

Le groupe VI_A (ns^2np^4) → *Chalogènes*.

Le groupe VII_A (ns^2np^5) → *Halogènes*.

- **Bloc d** : Structure de la couche externe sous la forme ns^2 ($x = 1, 2, \dots, 10$) → *métaux de transition*.
- **Bloc f** : Structure de la couche externe sous la forme $ns^2(n-2)f^x$ ($x = 1, 2, \dots, 14$).

Les éléments pour lesquels $n = 6$ sont appelés *Lanthanides*; ceux pour lesquels $n = 7$ sont appelés *Actinides* (ces derniers sont tous radioactifs).

The diagram shows the periodic table with four blocks highlighted in different colors:

- Bloc s** (orange): Elements 1 (H) and 2 (He), and groups 1 and 2 (Li, Be; Na, Mg; K, Ca; Rb, Sr; Cs, Ba; Fr, Ra).
- Bloc p** (pink): Groups 13-18 (B, C, N, O, F, Ne; Al, Si, P, S, Cl, Ar; Ga, Ge, As, Se, Br, Kr; In, Sn, Sb, Te, I, Xe; Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn).
- Bloc d** (blue): Groups 3-10 (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd; La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg; Ac, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg).
- Bloc f** (green): Lanthanides (Ce-Lu) and Actinides (Th-Lr).

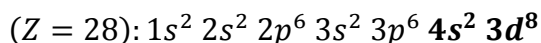
Figure 10. Les quatre blocs d'éléments du tableau périodique.

Remarque :

Chaque configuration électronique se termine par une **couche périphérique** qu'on appelle aussi **couche externe** ou **couche de valence**.

A ne pas confondre avec **orbitale atomique externe**. C'est l'O.A de la couche externe qui a le nombre quantique principal (n) le plus élevé.

Exemple:



$4s^2 3d^8$: Couche externe (CE).

$4s^2$: orbitale Atomique externe (O.A.E).

V-2. EVOLUTION DES PROPRIETES

La réactivité d'un atome dépend de :

- sa taille c'est à dire son rayon atomique,
- sa structure électronique de la couche périphérique.

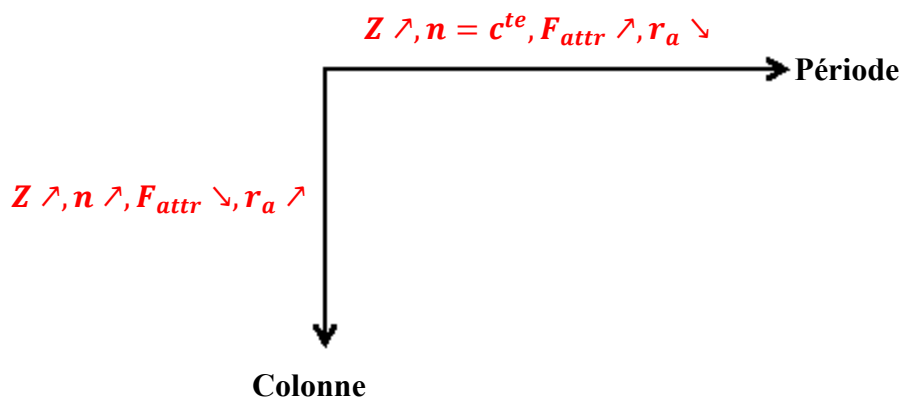
L'atome a toujours tendance à atteindre la configuration du gaz rare le plus proche en fixant ou en perdant des électrons.

V-2-1. Evolution des rayons atomiques (r_a)

Le rayon d'un atome ne peut être défini que si l'atome est engagé dans une molécule. Il dépend de la nature des liaisons et des proches voisins.

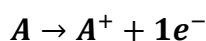
Le rayon atomique r_a est la demi-distance entre les noyaux des deux atomes dans une liaison covalente simple.

Ce rayon diminue régulièrement le long d'une période par suite de l'augmentation de la charge nucléaire Z , mais surtout l'augmentation de la force d'attraction noyau – électron. Par contre dans une colonne, le rayon augmente avec Z à cause du passage d'une couche d'ordre n à une autre couche d'ordre $n + 1$.

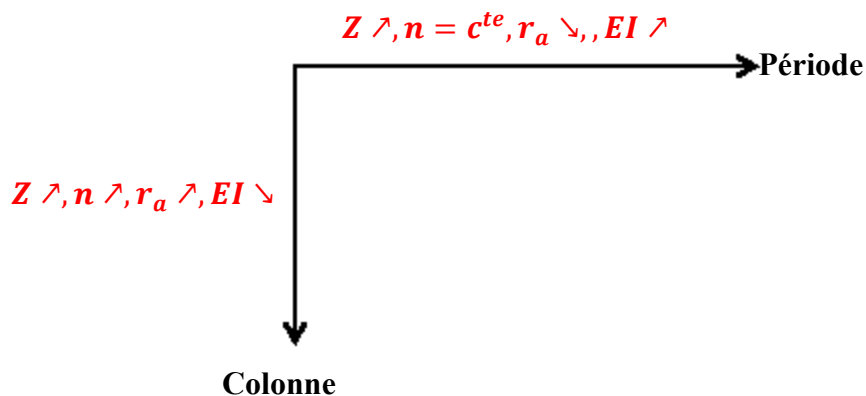


V-2-2. Potentiel ou Energie d'ionisation (EI)

Cette énergie correspond à l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome gazeux, à l'état fondamental, donc énergie comptée positivement, pour lui arracher un électron. Soit le processus:



Dans une période, l'énergie d'ionisation augmente avec Z et dans une colonne, elle diminue quand Z augmente.

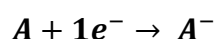


Remarque

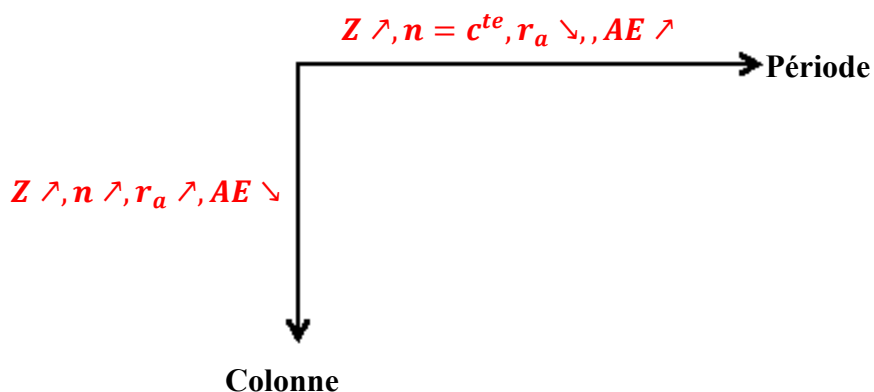
Si la particule est un **atome neutre**, cette énergie correspond à l'énergie de première ionisation EI_1 . Si la particule est un **cation monovalent** c'est l'énergie de deuxième ionisation EI_2etc.

V-2-3. Affinité électronique (AE)

L'affinité électronique est l'énergie qui est mise en œuvre pour fixer un électron sur un atome neutre à l'état gazeux. Soit le processus:



L'affinité électronique peut être positive ou négative selon la nature de l'atome. Elle a tendance à augmenter, en valeur absolue, lorsqu'on se déplace sur une période de gauche vers la droite car la charge nucléaire attirant l'électron augmente et la taille de l'atome diminue. Le long d'une colonne, elle diminue de haut en bas du fait que l'augmentation du rayon de l'atome fait diminuer l'action du champ attractif du noyau sur les électrons des couches externes et augmenter celle du champ répulsif des autres électrons (effet d'écran).



V-2-4. Electronegativité (χ)

L'électronégativité d'un atome **A** est la tendance que possède cet atome d'attirer vers lui des électrons d'un autre atome **B** au cours d'une liaison chimique $A - B$.

L'atome **A** acquière plus facilement un électron de l'atome **B** dès que :

- L'affinité électronique de **A** est plus élevée
- Le potentiel d'ionisation de **B** est plus faible.

C'est une grandeur relative. Elle est évaluée par les échelles de Pauling et de Mullikan. Quelque soit l'échelle utilisée, l'électronégativité varie dans le même sens que le potentiel d'ionisation et que l'affinité électronique.

a) Echelle de Mullikan

L'électronégativité d'un atome d'un élément chimique entrant dans une liaison chimique est donnée par définition par:

$$\chi = 0,5 \times (AE + EI) \text{ Exprimée en } eV/\text{atome}$$

Où **EI** désigne l'énergie de première ionisation de l'atome et **AE** son affinité électronique. Comme on ne connaît pas l'affinité électronique de tous les éléments chimiques cette échelle a connu moins de succès que celle de **PAULING**, beaucoup plus étendue.

b) Echelle de Pauling

Pauling a élargi l'échelle d'électronégativité à un nombre plus élevé d'éléments en se basant sur les énergies de dissociation des molécules diatomiques. L'écart des électronégativités entre deux atomes **A** et **B** est la racine carrée de la différence entre l'énergie de dissociation de la molécule **AB** (**B** est plus électronégatif que **A**) et la moyenne des énergies de dissociation des molécules **AA** et **BB**.

Lorsque les énergies sont exprimées en kj/mole, la différence d'électronégativité est :

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

Lorsqu'elles sont exprimées en kcal/mole, la relation d'électronégativité devient :

$$\chi_B - \chi_A = 0,208 \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}}$$