



HAL
open science

Système physique des éléments

C.G. Bedreag

► **To cite this version:**

C.G. Bedreag. Système physique des éléments. Journal de Physique et le Radium, 1963, 24 (1), pp.27-32. 10.1051/jphysrad:0196300240102700 . jpa-00236748

HAL Id: jpa-00236748

<https://hal.science/jpa-00236748v1>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SYSTÈME PHYSIQUE DES ÉLÉMENTS

Par C. G. BEDREAG,
Université de Iassy, Roumanie.

Résumé. — Après un bref rappel historique du développement de la classification périodique l'auteur passe en revue certaines propriétés de divers groupes d'éléments : densité, spectres, rayons ioniques, potentiels d'ionisation. Il en tire des arguments en faveur de la division des transuraniens en « uranides » et « curides ».

Abstract. — After a short historical account of the evolution of the periodic system the author analyzes some properties of various groups of elements : density, spectra, ionic radii, ionization potentials and so on. Arguments are given in favour of the division of the transuranic elements to « uranides » and « curides ».

Les points de départ de cet article sont : en premier lieu un paragraphe de la conférence tenue par F. Paneth à Paris, en 1955, et insérée dans le Journal de Physique [1], où il infirme le point de vue des Actinides ; puis la communication [2] de M. Haissinsky au congrès de Munich 1959, qui y confirme l'avis de Paneth ; enfin notre récente note aux C. R. [3], suivie par les notes [4], [5], [6].

Principes de Mendéléév. — Le problème de la systématique des éléments, vieux de cent ans, prend naissance au premier congrès international de chimie tenu à Karlsruhe, septembre 1860 ; Cannizzaro y présenta et soutint son tableau des poids atomiques, qui remplacera depuis les anciens tableaux en équivalents de Berzelius.

Entre 1869 et 1871, à l'occasion de la publication de son cours « Osnovi Khimii », en observant la variation des propriétés chimiques et physiques des éléments en rapport avec la suite croissante de leurs poids atomiques, Mendéléév établit les principes de systématique naturelle des éléments dans l'ordre d'importance qui suit :

- en première ligne : l'homologie (1869),
- en seconde ligne : le degré maximum de valence (1871),
- en troisième ligne : la périodicité comme loi de la nature.

La périodicité simple avait été déjà entrevue en 1862 par Chancourtois, en 1864 par Nowlands ; mais pour Mendéléév la périodicité apparaissait comme une loi naturelle, ce qui lui valut de prévoir des éléments inconnus (1869) ; c'est ainsi que les principes de Mendéléév prirent place dans la seconde moitié du XIX^e siècle parmi les lois fondamentales de la chimie.

Vers la fin du XIX^e siècle et le commencement du XX^e, la chimie disposait de 2 tableaux de systématique des éléments :

- a) Le tableau historique de Mendéléév de 1871 à 8 groupes et 2 sous-groupes, les Haupt- und Ne-

bengruppen des traités allemands ; ce tableau est basé sur les maximums I-VIII de valence ; par sa concentration en nombre réduit de groupes, le tableau semblait présenter des avantages d'ordre didactiques ; il a eu la faveur permanente de Mendéléév et il fut le plus répandu dans les publications didactiques. C'est le tableau dit à courtes périodes (VIII).

b) Un second tableau, dit tableau à longues périodes, 8, 8, 18, 18, qui était conforme au premier tableau de Mendéléév de 1869, avec 17 lignes d'éléments, basées sur le principe d'homologie ; conforme aussi au diagramme connu de Lothar Meyer, qui représente la variation du volume atomique (propriété physique) avec les poids atomiques (1870) ; dans ce diagramme les périodicités 8, 8, 18, 18 apparaissent d'une façon évidente.

Ce n'est qu'en 1905 que le chimiste Werner tâche de remplacer dans les traités le tableau à courtes périodes de Mendéléév par un tableau à longues périodes, donc à 18 colonnes d'homologie.

Apport physique (1914-1962). — Dans la première moitié du XX^e siècle, après la découverte par Moseley en 1913 de la loi des nombres atomiques, la Physique fournit un apport important au problème de la systématique des éléments, par suite des travaux des écoles de N. Bohr et de Sommerfeld sur la structure électronique s, p, d, f des éléments, les spectres complexes et la multiplicité spectrale I-VIII ; les rayons ioniques et l'isomorphisme des cristaux (Laue, Bragg) ; le potentiel d'ionisation ; les paramètres magnétiques, le spectre d'absorption.

C'est ainsi que le systématique des éléments est aussi actuellement un problème fondamental de la physique.

Nous étions trois qui nous intéressions à des intervalles réguliers de l'évolution du problème de systématique : Paneth depuis 1922 [7], M. Hais-

sinsky depuis 1930 [8], nous-mêmes depuis 1916 [9-13], [3].

En ce qui concerne les tableaux de systématique, nous sommes quatre avec H. Remy de Hamburg [14] qui avons toujours maintenu les éléments Th^{IV} , U^{VI} dans les colonnes IV, VI de Mendéléev ; d'accord avec Paneth, nous présentons toujours les tableaux à longues périodes :

$$2s_{1-2} + 10 d_{1-10} + 6p_{1-6} = 18 \text{ colonnes ;}$$

de tels tableaux sont actuellement les seuls utilisés pour les recherches dans les disciplines voisines : chimie physique, minéralogie, géochimie. D'accord avec M. Haïssinsky, nous présentons les éléments transuraniens 93-103 dans deux sous-groupes : les Uranides (93-95)^{VI} et les Curides (96-103)^{III}.

Par notre contribution personnelle, nous plaçons depuis 1916 [9] les 14 terres rares $Z = 58 \text{ Ce} - 71 \text{ Lu}$, éléments à électrons profonds f , dans une colonne spéciale, la XIX^e située entre les colonnes III et IV des éléments à électrons d : Sc^{III} , Ti^{IV} ; depuis 1942 [10] nous plaçons les Uranides 93-94 puis 95, avec valences maxima VI, dans la colonne VI de l'uranium, dont les Uranides $M = 93-95$ sont homologues et isomorphes, par les acétates doubles d'uranyle MO_2^{++} et Na^+ ,

isomorphes des cristaux d'acétate double d'uranyle UO_2^{++} et Na^+ .

Depuis 1946, et surtout depuis 1955 [12], 1961 [3], nous plaçons les éléments curides (96-103)^{III} à électrons profonds $5f_{7-14}$ dans le prolongement de la colonne XIX des terres rares, comme les seuls éléments homologues à des terres rares (64-71)^{III} avec électrons $4f_{7-14}$ et à nombres atomiques $\Delta Z = 32$ respectivement.

Les premières terres rares

$$(58 \text{ Ce} - 65 \text{ Eu})^{\text{III}} = 4f_{1-6}$$

sont des éléments plutôt solitaires, sans homologie ; ils ne sont homologues ni de leurs parallèles par $\Delta Z = 32 \text{ Th}^{\text{IV}}$, U^{VI} , ni des uraniumes (93-95)^{VI}.

Une autre contribution personnelle, c'est la distinction que nous faisons entre les électrons d , f superficiels, faiblement liés au noyau central, oxydables par les agents d'oxydation et les électrons d , f profonds, fortement liés au noyau central, inoxydables par les plus forts agents d'oxydation. Cette observation va nous servir pour expliquer les variations des degrés maxima de valence pour les éléments à électrons d et f .

Nos observations précédentes sont consignées

TABLEAU I

(DENSITÉS)

ÉLECTRONS d								p			
Ti 4,5	V 6	Cr 7,2	Mn 7,4	Fe 7,9	Co 8,9	Ni 8,9	Cu 9,0	Zn 7,1	Ga 5,9	Ge 5,4	
Zr 6,5	Nb 8,2	Mo 10,9	Tc 12	Ru 12,2	Rh 12,4	Pd 12,5	Ag 10,5	Cd 9,7	In 7,7	Sn 7,3	
Hf 13,3	Ta 10,6	W 19,3	Re 20,9	Os 22,6	Ir 22,5	Pt 21,5	Au 19,3	Hg 13,6	Tl 11,9	Pb 11,3	

dans le tableau I, à longues périodes 8, 8, 18, 18, 32, conformes aux principales propriétés physiques des éléments, parmi lesquelles nous allons examiner : les densités, les multiplicités spectrales, les rayons ioniques, les électrons d , f profonds, les potentiels d'ionisation.

a) LES DENSITÉS. — Ce sont les inverses des volumes atomiques $\varphi = \frac{A}{d}$, A masse atomique, d densités ; si la propriété du volume atomique a conduit Lothar Meyer à son diagramme à longues périodes, le même effet sera produit par les variations des densités, ces variations s'étendant indifféremment dans chaque période sur les éléments à électrons s , p , d .

Dans les séries des éléments à électrons d , on observe une augmentation régulière des densités

jusqu'à un maximum situé dans les groupes de transition Cu 9, —, Rh 12,4 Os 22,6 ; puis une diminution régulière, qui se continue vers les éléments à électrons p .

Par leurs densités, les éléments Cu — Zn, Ag — Cd, Au — Hg se rattachent aux éléments lourds, et du point de vue physique ils n'ont rien de semblable avec les éléments légers alcalins ou alcalino-terreux. Leur disposition dans les groupes I, II de Mendéléev n'est pas valable pour ces éléments.

Pour les derniers éléments

Th 11,4	Pa 15,5	U 18,5
		Np 19,5 ↓
		Pu 18,7 ↑
		Am 11,7 ↓
		Cm 7 ↓

densité des terres rares,

nous observons une augmentation régulière des densités depuis Th à Np, puis une diminution vers Am ; l'élément suivant Cm a la densité des terres rares.

b) LES MULTIPLICITÉS SPECTRALES. — Ces propriétés s'étendent de façon indépendante pour les éléments à électrons d ou à électrons p.

Nous donnons, ci-après, le comportement spectral des électrons d ; les premiers éléments à électrons (1-5)d ont le moment de spin $\sigma = + 1/2$, les suivants (6-10)d ont le spin $- 1/2$; le spin total est $S = \sum \sigma$; sa projection magnétique m_s prend les valeurs $S, S - 1, S - 2, \dots, -S$.

Les degrés de multiplicité augmentent régulièrement depuis les doublets jusqu'aux sextets, puis

TABLEAU II

d	σ		$S = \sum \sigma$	m_s					MULTIPLICITÉ	
	$+ \frac{1}{2}$	$- \frac{1}{2}$		—						
1	1		1/2							doublet
2	2		1	1	0					triplet
3	3		3/2	3/2	1/2					quadruplet
4	4		2	2	1	0				quintuplet
5	5		5/2	5/2	3/2	1/2				sextuplet
6	5	-1	2	2	1	0				quintuplet
7	5	-2	3/2		3/2	1/2				quadruplet
8	5	-3	1		1	0				triplet
9	5	-4	1/2			1/2				doublet
10	5	-5	0			0				singlet

rayons ioniques	(SO ₄)—Ba++ 2,95	(CrO ₄)—Ba++ 1,43	(MnO ₄)—K+ 1,33	isomorphes par les rayons ioniques.
	(ClO ₄)—K+	(BF ₄)—K+	(SO ₄)—Ba++	
avec rayons ioniques . . .	{ F— 1,33 O—1,32		B+ ³ 0,24 Cl+ ⁷ 0,26 S+ ⁶ 0,34	

ils diminuent jusqu'au singulet, multiplicité que correspond à la configuration électronique saturée 10d. On observe facilement que la multiplicité spectrale des éléments à n électrons d est égale à la multiplicité correspondant à (10 - n) d.

Pour les éléments à électrons p, le degré de multiplicité augmente pour (1 - 3)p des doublets aux quadruplets, puis il diminue jusqu'au singulet, qui correspond à la configuration saturée de 6 électrons p.

Outre leurs électrons d, les éléments de la série d précédente ont en plus 2 électrons s, ce qui augmente leur degré de multiplicité de 2 unités ; mais ces électrons s doivent avoir des nombres quantiques n différents, conformément au principe de Pauli ; donc n et n' > n ; la valeur énergétique des termes à n' > n est amoindrie ; ainsi les termes fondamentaux auront le degré de multiplicité qui correspond aux seuls électrons d ; les multiplicités supérieures seront secondaires.

Nous donnons dans le tableau III la variation des degrés de multiplicité des éléments à électrons d : Sc — Zn.

Les éléments de l'ancienne triade Fe, Co, Ni diffèrent par leur structure électronique : d₈s₂, d₇s₂, d₈s₂ ; ils diffèrent, par conséquent, par les

TABLEAU III

8										
7			7		7					
6		6		6		6				
5	5		5		5		5			
4	4		4			4		4		
3		3					3		3	
2	2							2		
1									1	
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	d ₅ s ₂	d ₂ s ₂	d ₃ s ₂	d ₅ s	d ₈ s ₂	d ₇ s ₂	d ₇ s ₂	d ₈ s ₂	d ₁₀ s d ₉ s ₂	d ₁ s ₂

degrés de multiplicité spectrale : 7-5, 6-4, 5-3 ; les triades de la chimie ne constituent pas une unité du point de vue physique. Les éléments Cu et Zn, avec des électrons d₉s₂ ou d₁₀s et d₁₀s₂ se rangent naturellement après les éléments Fe — Ni ; l'ensemble des éléments Fe, Co, Ni, Cu, Zn avec électrons d et spin - 1/2 constituent un groupe de transition, qui se répète pour les groupes Ru — Cd, Os — Hg.

c) RAYONS IONIQUES. — Ces paramètres, exprimés en 10⁻⁸ cm, avec leur rôle important dans le phénomène d'isomorphisme cristallin, fournissent

des données supplémentaires pour le problème de la systématique des éléments. Nous rappellerons ici les aluns, sulfates doubles de

	Al ^{III}	Ga ^{III}	Fe ^{III}	Cr ^{III}	Mn ^{III}
rayons ioniques...	0,57	0,60	0,67	0,64	0,70

peu différents ;

les sulfates de la série magnésienne avec 7 mol. H₂O de cristallisation ou la série des sulfates de Fe^{II} avec 5 mol. H₂O de cristallisation

	Mg ^{II}	Fe ^{II}	Co ^{II}	Ni ^{II}	Cu ^{II}	Zn ^{II}
rayons ioniques...	0,78	0,83	0,82	0,78	0,86	0,83

les carbonates du type calcite rhomboédrique

	Mg ^{II}	Fe ^{II}	Zn ^{II}	Ca ^{II}
rayons ioniques...	0,78	0,83	0,83	1,06
type aragonite ...	Ca ^{II}	Sr ^{II}	Pb ^{II}	Ba ^{II}
	1,06	1,27	1,32	1,43
				Ra ^{II}
				1,52

Les carbonates des éléments avec rayons ioniques inférieurs à 1,06 cristallisent dans le système du rhomboèdre ; les carbonates des éléments avec des rayons ioniques supérieurs à 1,06 cristallisent dans le système de l'aragonite.

Les rayons anioniques (— —) ou (—) offrent une caractéristique inattendue d'isomorphisme :

Dans des degrés variés d'ionisation, les éléments peuvent avoir des rayons ioniques semblables et conduire à l'isomorphisme ; mais dans leur ensemble ils sont classés dans les colonnes qui correspondent à leur degré maximum de valence B^{III}, S^{VI}, Cl^{VII} et à leur structure électronique s — Mg ; d — Fe, Ca, Zn ; p — Al.

d) ÉLECTRONS *d*, *f* PROFONDS. — La distinction entre électrons *f*, *d* superficiels et électrons *f*, *d* profonds nous a été suggérée dès 1924 pour les électrons 4*f* profonds des terres rares, puis nous l'avons étendue à des électrons *d* profonds.

Examinons dans le tableau IV les degrés de valence (les plus stables marqués en chiffres romains) des éléments Ti — Zn :

TABLEAU IV

7			VII						
6			VI	6	6				
5		V							
4	IV	4	4	IV	4	4			
3	3	3	III	3	III	III	3		
2	2	2	2	2	2	2	II	II	
1								1	
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn

Pour les éléments Ti — Mn sont atteints les degrés maxima de valence IV, V, VI, VII et ce sont des plus stables ; Fe n'atteint pas le degré VIII de valence, qui s'arrête ici à 6 et qui n'est pas stable ; les éléments suivants Co — Zn n'atteignent

que les degrés inférieurs de valence 4, 3, 2. Parmi les 8 électrons *d*_{3s₂ du Fe, 6 sont éliminés dans le degré 6 d'ionisation ; 2 électrons *d* restent fortement liés au noyau central ; ce sont des électrons *d* profonds, que les agents d'oxydation ne peuvent éliminer.}

e) POTENTIELS D'IONISATION. — Les potentiels d'ionisation ou énergies nécessaires pour que les divers degrés de valence soient atteints sont, en électron-volts, eV *.

Ti ⁺⁴	V ⁺⁵	Cr ⁺⁶	Mn ⁺⁷	Fe ⁺⁸ ;
43	65	90	119	159 ;
Ru ⁺⁸	Os ⁺⁸ ;	Fe ⁺⁶	Ru ⁺⁶	Os ⁺⁶
119	99 ;	105	81	68 eV

Les agents d'oxydation possèdent l'énergie nécessaire pour ioniser Mn⁺⁷ = 119 eV ; avec la même énergie ils ionisent Ru⁺⁸ et avec 99 eV ils ionisent facilement Os⁺⁸ qui est un état très stable. Fe⁺⁶ est ionisé avec 105 eV ; les agents d'oxydation ne disposent pas des 155 eV nécessaires pour ioniser Fe⁺⁸, et alors 2 électrons *d* restent profondément liés au noyau central. Pour Co⁺⁴ 5 électrons *d* restent liés, pour Ni⁺³ 7 électrons ; pour Zn⁺² l'ensemble des 10 électrons *d* sont profonds ; ils constituent un ensemble saturé d'électrons et stable.

f) LES TERRES RARES. — Les terres rares de la physique sont les 14 éléments ⁵⁸Ce — ⁷¹Lu caractérisés par des électrons 4*f*₁₋₁₄. Puisque les degrés de valence de ces éléments se maintiennent à la valeur III, exceptionnellement IV, il s'ensuit que dans le phénomène d'oxydation le surplus d'électrons *f* restent liés au noyau central comme des électrons *f* profonds ; ce qui apparaît clairement dans le tableau V qui suit :

TABLEAU V

⁵⁸ Ce	IV	— (f ₂ — s ₂)	⁶⁴ Gd	III	f ₇ (— d s ₂)
⁵⁸ Ce	III	f (f — s ₂)	⁶⁵ Tb	IV	f ₇ (f d s ₂)
⁵⁹ Pr	IV	f (f ₂ — s ₂)	⁶⁶ Dy	III	f ₉ (f — s ₂)
⁵⁹ Pr	III	f ₂ (f — s ₂)	⁶⁷ Ho	III	f ₁₀ (f — s ₂)
⁶⁰ Nd	III	f ₃ (f — s ₂)	⁶⁸ Er	III	f ₁₁ (f — s ₂)
⁶¹ Pm	III	f ₄ (f — s ₂)	⁶⁹ Tm	III	f ₁₂ (f — s ₂)
⁶² Sm	III	f ₅ (f — s ₂)	⁷⁰ Yb	III	f ₁₃ (f — s ₂)
⁶³ Eu	III	f ₆ (f — s ₂)	⁷¹ Lu	III	f ₁₄ (— d s ₂)
			⁷² Hf	IV	f ₁₄ (— d ₂ s ₂)

C'est la XIX^e colonne des terres rares à électrons *f*, séparée en 2 sous-groupes :

4*f*₁₋₆ sans groupe correspondant d'homologie, 4*f*₇₋₁₄ homologue des Curides 5*f*₇₋₁₄.

g) LES URANIDES. — Ce sont les éléments (⁹³Np, ⁹⁴Pu, ⁹⁵Am)^{VI} avec maximum VI de valence, qui

(*) Ces valeurs se rapportent à l'air. Elles doivent être divisées, pour l'eau, par la constante diélectrique 80.

2. Les (terres rares)^{III} à électrons $4f_{1-14}^8$ ont placés dans une colonne spéciale, la XIX^e, située entre les colonnes à électrons d-III et IV.

3. On distingue des électrons d , f superficiels, oxydables et électrons d , f profonds, inoxydables, ce qui éclaircit les valeurs maxima des valences.

4. Parmi les transuraniens 93-103, les uraniumes

(93-95)^{VI} sont placés dans la colonne VI de U^{VI}; les curides (96-103)^{III} à électrons $5f_{7-11}$ sont placés dans le prolongement de la colonne XIX, comme les seuls homologues des terres rares (64-71)^{III} à électrons $4f_{7-14}$ et $\Delta Z = 32$.

Manuscrit reçu le 25 Octobre 1961.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PANETH (F.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 753.
 [2] HAÏSSINSKY (M.), *XVII^e Congrès intern. Chimie*, Munich, 1959, 185.
 [3] BEDREAG (C. G.), *C. R. Acad.*, Paris, 1961, **252**, 1604.
 [4] BEDREAG (C. G.), *Naturwissenschaften*, 1962, **49**, 229.
 [5] BEDREAG (C. G.), *Comunicările Academiei*, R. P. R., 1962, **XII**, 149.
 [6] BEDREAG (C. G.), *An. st. Univ. Iasi*, 1962, **VIII**.
 [7] PANETH (F.), *Ergebnisse d. Naturwiss*, **1**, 1922.
 [8] HAÏSSINSKY (M.), *Génie Civil*, 1930, **46**.
 [9] BEDREAG (C. G.), *Ann. Sci. Univ. Jassy*, **X**, 1916, 145 ; *C. R. Acad. Sc.*, Paris, **179**, 1924, 766.
 [10] BEADRAG (C. G.), *Bull. Sc. Acad.*, Bucarest, 1942, **XXV**, 410 ; *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1942, **215**, 337.
 [11] *Naturwissenschaften*, 1943, **XXX**, 490.
 [12] BEDREAG (C. G.), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1955, **240**, 1767.
 [13] BEDREAG (C. G.), *Studii și cercetări st., Fizică*, Iași, 1960, **XI**, 12.
 [14] REMY (H.), *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 1960.