

LC16 – CLASSIFICATION PÉRIODIQUE.

14 novembre 2017

*Travaillez, cherchez la paix et le calme au travail : vous ne
le trouverez nulle part ailleurs.*
DMITRI MENDELEÏEV

Bruno ETCHEVERRY & François NICOLAS

Niveau : CPGE

Commentaires du jury

C'est simple, y'enapas. Le book nous donne un florilège de notes entre 3 et 8, ça veut dire ce que ça veut dire.

Bibliographie

- ♣ *www.culturesciences.chimie.ens.fr* → Historique en ligne.
- ♣ *Hprépa Chimie PCSI, Durupthy* → Les bases du cours.
- ♣ *JFLM 1, JFLM* → Expérience sur les halogénures d'argent.
- ♣ *Hprépa Chimie 1^{ère} année, PCSI option SI 2^{ème} période, Durupthy* → Idée pour la manip' sur l'acido-basicité d'éléments de la 3^{ème} période. On a changé les réactifs pour la sécurité.

Prérequis

- Description quantique de l'atome
- Modèle de Lewis
- Couple redox, potentiel de Nernst.

Expériences

- ♣ Acido-basicité de quelques éléments de la 3^{ème} période.
- ♣ Solubilité des halogénures d'argent.

Table des matières

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | Historique de la classification périodique | 2 |
| 1.1 | Premières approches | 2 |
| 1.2 | Naissance de la classification moderne | 3 |
| 2 | Description quantique et classification | 3 |
| 2.1 | Placement des électrons et représentation de Lewis | 3 |
| 2.2 | Retour sur la classification et électronégativité | 4 |
| 3 | Mises en évidence expérimentales | 5 |
| 3.1 | Solubilité des halogénures d'argent | 5 |
| 3.2 | Acido-basicité d'éléments de la troisième période | 6 |

Introduction

On ne discute que rarement de l'origine du tableau périodique, qui constitue un outil fondamental dans l'étude de la matière et des propriétés chimiques des éléments. Bien que les premières classifications étaient expérimentales, la forme du tableau actuel est appuyé par les théories quantiques décrivant la matière, mais comment concilier les deux ? Dans cette leçon, nous allons donc nous intéresser à l'historique des classifications des éléments chimiques, avant d'étudier la description quantique de la matière et d'en faire le lien avec la classification périodique, pour finalement montrer expérimentalement son intérêt sur quelques propriétés qu'elle met en évidence.

1 Historique de la classification périodique

1.1 Premières approches

Au début du XVII, il n'y avait que 12 éléments connus, il n'y avait donc pas besoin de classification pour les retenir ou connaître leurs propriétés. Cependant, avec l'essor de la chimie, de nombreux nouveaux éléments ont été découverts, et il est alors apparu nécessaire de regrouper les éléments.

Une première approche de classification, celle de Lavoisier en 1789, consiste à catégoriser les éléments chimiques par certaines de leurs propriétés. On trouve ainsi 5 classes :

- 5 éléments qui s'approchent le plus de l'état de simplicité : lumière, calorique, oxygène, hydrogène, azote.
- 25 bases acidifiables
- 17 substances métalliques
- 5 terres
- 3 alkalis

C'est à partir de Lavoisier que la réaction chimique devient un outil pour sonder la matière. 20 ans plus tard, les travaux de Dalton sur les gaz le mène à comparer les masses des différents atomes, en prenant l'hydrogène pour référence : c'est une première approche du poids atomique. Cette nouvelle idée va être à la source de nombreux essais de classification, mais c'est avec Chancourtois qu'une deuxième avancée primordiale est possible : c'est la découverte de la périodicité des propriétés chimiques en fonction des masses atomiques. Son premier "tableau" était alors un cylindre divisé en seize parties, les éléments aux propriétés similaire apparaissant l'un au-dessus de l'autre, la "vis tellurique" (figure 1).

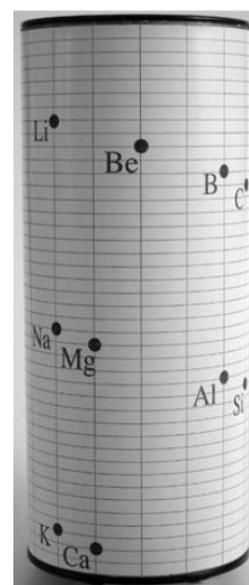


FIGURE 1 – La vis tellurique de Chancourtois, premier modèle de classification périodique.

Bien que ce classement n'ait pas retenu l'attention à l'époque, il est conceptuellement très important, et de nombreux chimistes reprendront cette idée pour leurs classifications, dans le but de trouver une loi générale de classification. C'est *Mendeleïev* qui sera le premier à proposer une classification par éléments, et à utiliser la périodicité non seulement pour introduire le concept de famille, mais également pour faire des prédictions sur les éléments manquants de son tableau. Il prévoit ainsi l'existence du germanium (sous le nom d'eka-silicium) ainsi que ses propriétés, et ce avec une précision étonnante.

| Propriété \ Nom | Eka-silicium | Germanium |
|--------------------------|-------------------|-------------------|
| Poids atomique | 72 | 72.3 |
| Volume atomique | 13 | 13.2 |
| Oxyde | EsO ₂ | GeO ₂ |
| Chlorure | EsCl ₄ | GeCl ₄ |
| T _{eb} chlorure | < 100 °C | 86 °C |
| Densité chlorure | 1.9 | 1.887 |

TABLE 1 – Prédictions de l'eka-silicium et grandeurs mesurées.

1.2 Naissance de la classification moderne

La découverte des gaz nobles posait problème pour Mendeleïev : il n’y avait pas de colonne prévue pour cette famille, ces gaz étant inertes ils étaient difficiles à mettre en évidence. Cela venait perturber son tableau, jusqu’à ce que le *numéro atomique* soit théorisé : les éléments peuvent alors être identifiés à leur numéro atomique, nombre entier, et la classification moderne est née. Le numéro atomique regroupe alors tous les isotopes d’un élément, ce qui évite aux scientifiques du XX^{ème} siècle de confondre des éléments s’ils avaient été classés par masse atomique.

Ce qu’on appelle « classification périodique » est le tableau que l’on a ici :

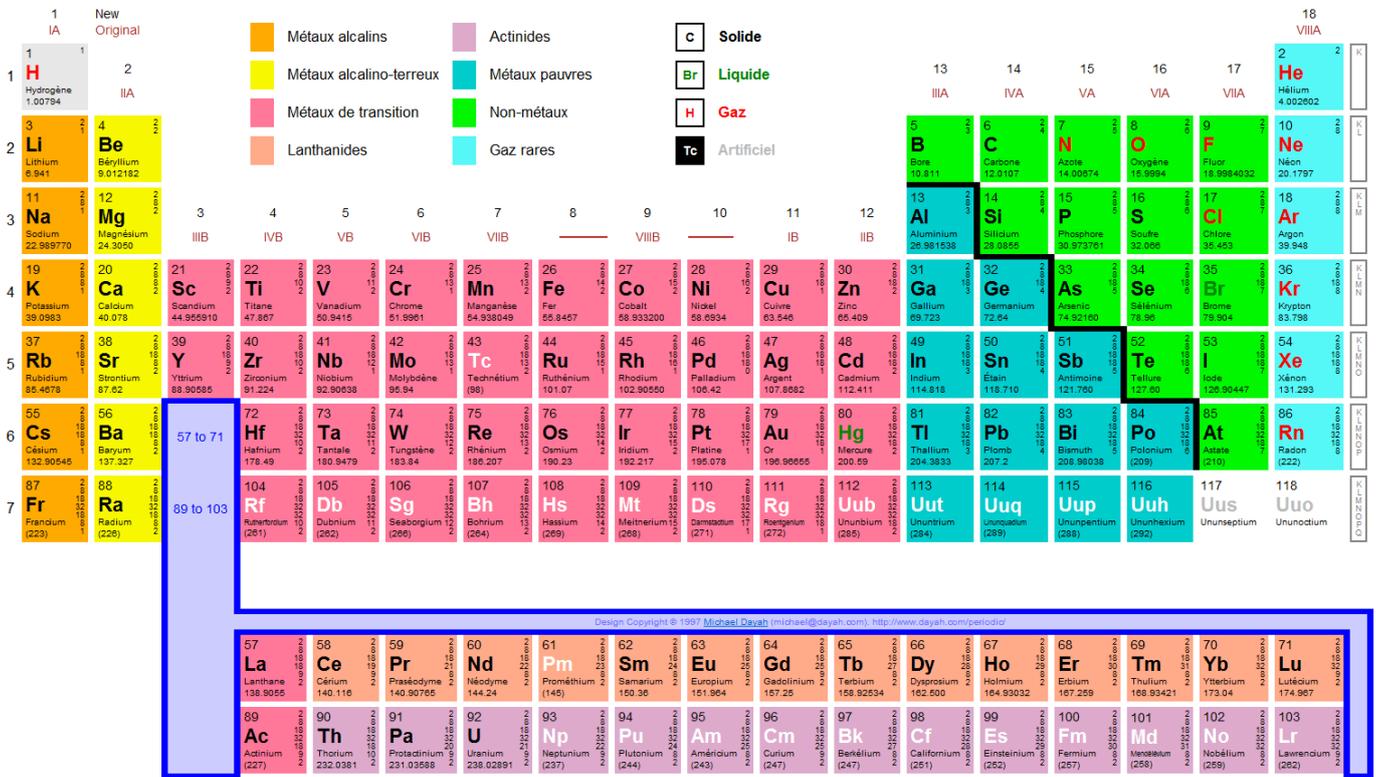


FIGURE 2 – Classification périodique des éléments

On y trouve les 118 éléments connus à l’heure actuelle, et comporte 18 colonnes. On peut citer :

- La *colonne 1*, celle des métaux alcalins, très réducteurs et basiques ;
- La *colonne 17*, celle des halogènes, oxydants ;
- La *colonne 18*, celle des gaz nobles, inertes.

On a vu l’établissement d’une classification par le biais d’expériences, en travaillant sur les propriétés communes d’éléments, jusqu’à les décrire par numéro atomique. Nous allons maintenant nous intéresser au lien entre la description quantique de la matière et ce tableau.

2 Description quantique et classification

2.1 Placement des électrons et représentation de Lewis

Nous avons déjà vu l’existence des quatre nombres quantiques (n, l, m_l, m_s) permettant de décrire un électron dans un atome, avec $0 \leq l \leq n - 1$, et $-l \leq m_l \leq +l$. Un principe primordial à connaître sur ces nombres est que deux électrons d’un même atome ne peuvent avoir les quatre mêmes nombres quantiques. Une orbitale étant définie par le triplet (n, l, m_l), et m_s ne pouvant prendre que deux valeurs ($m_s = \pm 1/2$), une orbitale ne peut contenir que 2 électrons. C’est le *principe de Pauli*.

Nous allons maintenant décrire la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental, c'est-à-dire de plus basse énergie, à partir du numéro atomique. Pour cela, il nous faut savoir dans quel ordre remplir les orbitales, définies par le triplet (n, l, m_l) : cet ordre est donné en partie par la *règle de Klechkowsky*, qui stipule que $E_{n,l}$ est une fonction croissante de $n+l$, et pour deux valeurs semblables de $n+l$, une fonction croissante de n , avec $E_{n,l}$ l'énergie du niveau (n, l) . Comme on cherche l'état fondamental d'un atome, on va remplir ses orbitales par ordre d'énergie croissant.

On a donc l'ordre de remplissage suivant (en utilisant la correspondance entre les valeurs de l (0, 1, 2, 3, ...) et les lettres associées (s, p, d, f...)) :

| | | | | | | | | | | | | |
|----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| (n, l) | (1, 0) | (2,0) | (2,1) | (3,0) | (3,1) | (4,0) | (3,2) | (4,1) | (5,0) | (4,2) | (5,1) | ... |
| $n+l$ | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 6 | 6 | ... |
| Orbitale | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 4s | 3d | 4p | 5s | 4d | 5p | ... |

TABLE 2 – Ordre d'énergie des orbitales d'après la règle de Klechkowsky

On remarque ici que l'on considère que les niveaux d'énergie ne dépendent *pas* de m_l , le troisième nombre quantique. Cela veut dire que les orbitales d'un niveau $n+l$ sont *dégénérées*, quelles ont la même énergie. Ainsi, pour l'azote ($Z = 7$), on aura une configuration en $1s^2 2s^2 2p^3$. En revanche, cette règle ne décrit pas l'ordre de remplissage des sous-couches dégénérées, par exemple les trois orbitales du niveau 2p pour l'azote. C'est la *Règle de Hund* qui donne cette information : *l'état fondamental d'un niveau d'énergie dégénéré est celui utilisant le maximum d'orbitales, les spins des électrons non appariés étant parallèles*. Ainsi, les orbitales de l'azote se remplissent de la manière suivante :

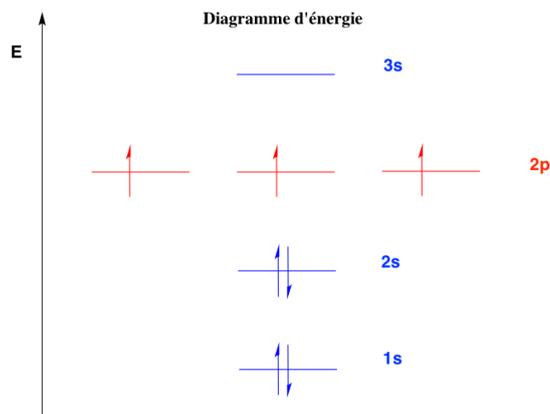


FIGURE 3 – Diagramme en énergie de la configuration électronique fondamentale de l'azote.

Avec ces deux règles on a la configuration électronique complète de l'état fondamental d'un élément. Mais tous les électrons n'ont pas la même fonction dans un atome : on distingue deux types d'électrons selon leur position dans la configuration d'un atome :

- les *électrons de coeur*, les plus bas en énergie et plus proches du noyau, peu engagés dans la réactivité chimique ;
- les *électrons de valence*, les plus éloignés du noyau, ceux de la couche de n le plus grand et des sous-couches non remplies.

Sur l'exemple précédent, les électrons de coeur sont ceux de la couche 1s, et les électrons de valence ceux des couches 2s et 2p. Les électrons de valence étant moins énergétiquement liés au noyau que les électrons de coeur, ce sont eux qui vont participer aux réactions chimiques. Ce sont ces électrons que l'on trouve dans la représentation de Lewis. Toujours pour l'azote, on a une paire d'électrons appariés, qui forment un doublet non liant, et 3 électrons libres. On voit en quoi la règle de Hund est importante pour comprendre la réactivité des éléments chimiques : si l'on remplissait les sous-couches 2p avec 2 électrons appariés et un libre, l'azote aurait 2 doublets non liants et un électron libre, et pourrait donc s'engager dans une liaison simple avec un seul atome.



2.2 Retour sur la classification et électronégativité

On a vu que la réactivité d'un élément dépendait directement de sa configuration électronique. Avec les règles que l'on vient de rappeler, il est donc facile de construire un tableau rendant compte des propriétés des éléments en fonction de leur nombre d'électrons de valence : en faisant correspondre chaque ligne au nombre quantique principal de l'élément considéré, et chaque colonne à un nombre d'électrons de valence (avec éventuellement des lignes ne possédant

pas toutes le même nombre de colonnes), on retrouve effectivement la classification périodique des éléments ! Il est alors clair qu'une famille d'éléments aux propriétés similaires soit une colonne du tableau, puisqu'alors tous ces éléments ont le même nombre d'électrons de valence.

La lecture de la classification périodique permet donc de remonter à la configuration électronique, et ainsi d'en déduire des propriétés chimiques. Par exemple, si un élément de la colonne 1 devait former un ion, il formerait un cation en cédant un électron pour alors avoir une configuration électronique qui serait celle d'un gaz noble, particulièrement stable car saturée (1). À l'inverse, un élément de la colonne 17 formerait un anion en captant un électron, pour les mêmes raisons que précédemment (2). On peut mesurer l'énergie nécessaire à un élément gazeux pour capter et céder un électron pour essayer de caractériser tous les éléments : c'est l'idée derrière l'échelle de Mulliken de l'électronégativité, qui traduit la capacité d'un élément à attirer les électrons dans un doublet de liaison.



L'échelle de Mulliken, comme définie aujourd'hui, donne les valeurs de l'électronégativité d'un élément selon (3) :

$$\chi_M = k \frac{EI + EA}{2}, \quad k = 0.317 \text{ eV}^{-1} \quad (3)$$

Ces mesures permettent de connaître la polarité d'une liaison dans une molécule, en comparant les électronégativités des éléments mis en jeu : l'élément de plus grande électronégativité va avoir tendance à attirer à lui les électrons de la liaison covalente, et il portera une charge partielle négative, l'autre une charge partielle positive, ce qui pourra expliquer les réactivités de molécules entre elles.

Il existe d'autres échelles, comme celle de Pauling qui considère les énergies de liaison entre deux éléments et en prenant l'électronégativité de l'hydrogène comme référence, mais elles traduisent le même phénomène, et les échelles de Pauling et de Mulliken correspondent assez bien. On retiendra que sur une période, l'électronégativité (la tendance à attirer les électrons) croît avec le numéro atomique ; sur une colonne, elle décroît avec le numéro atomique (le rayon atomique augmente, donc les électrons de valence sont moins attachés au noyau). Le fluor est ainsi l'élément le plus électronégatif, avec $\chi_F = 4$, et le Francium le moins électronégatif, $\chi_{Fr} = 0.7$. On ne peut a priori rien dire sur l'électronégativité relative de deux éléments qui n'appartiennent pas à la même ligne ou colonne. Par exemple,

Il est donc possible de reconstruire le tableau périodique simplement à partir de la description quantique de la matière, et même d'en déduire quelques propriétés permettant de déduire ou prédire des réactivités. Nous allons maintenant nous intéresser à la mise en évidence de certaines de ces propriétés.

3 Mises en évidence expérimentales

On va essayer de mettre en évidence des propriétés d'éléments de la classification périodique le long d'une colonne et le long d'une période.

3.1 Solubilité des halogénures d'argent

Nous nous intéressons ici à une propriété des halogénures, colonne 17 : les halogénures d'argent sont peu solubles dans l'eau. Nous pouvons d'abord le montrer qualitativement avec la manipulation suivante :

Matériel nécessaire :

- Tube à essai, NaCl à $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Tube à essai, NaI à $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Bécher, AgNO₃ à $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Pipette toute simple.

On fait précipiter les halogénures d'argent par simple ajout d'ions Ag⁺ dans les tubes à essais : on obtient un solide blanchâtre pour le chlorure de sodium, et jaune pour l'iodure de sodium. Les halogénures d'argent ont la propriété d'être peu solubles avec l'eau.

La formation du précipité dans les deux cas indiquent bien qu'ils sont peu solubles dans l'eau. C'est ce genre de caractérisation qu'ont peu effectué les chimistes des années 1800 pour constater des propriétés chimiques similaires entre différents réactifs. À notre époque, nous pouvons effectuer les mêmes expériences mais à l'aide d'un suivi plus pointu, qui permet de caractériser la solubilité des halogénures d'argent *via* leur produit de solubilité K_s .

Solubilité des halogénures d'argent

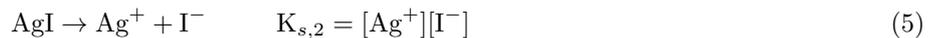
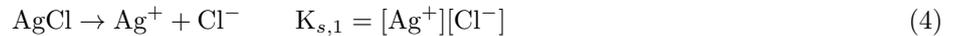
🔗 *La chimie expérimentale 1, JFLM*

⊖ 10 minutes

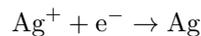
On réalise un titrage potentiométrique pour déterminer le produit de solubilité de deux halogénures d'argent. Matériel :

- Solution de NaI à $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Solution de NaCl à $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Solution de AgNO_3 à $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Burette de 25 mL ;
- ECS, électrode d'argent avec allonge au KNO_3 ;
- Potentiomètre ;

Pour cela, nous allons doser les solutions de sels de sodium par une solution de nitrate d'argent. Nous allons suivre l'évolution du dosage par potentiométrie, en utilisant une électrode au calomel saturé (munie d'une allonge au KNO_3) comme référence, et une électrode d'argent comme électrode de mesure. On rappelle la définition des produits de solubilités pour NaCl et NaI :



À l'électrode d'argent, on a la réaction :



D'après la loi de Nernst, le potentiel à l'électrode d'argent est donc :

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln[\text{Ag}^+]$$

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln\left(\frac{K_{s,1}}{[\text{X}^-]}\right) \quad \text{avec (4) ou (5)}$$

$$E = \underbrace{E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_{s,1}}_{E^\circ \text{ apparent}} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln[\text{X}^-]$$

Ainsi, la différence de potentiel ΔE mesurée par le potentiomètre vaut :

$$\Delta E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{ECS}} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_s - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln[\text{X}^-] \quad (6)$$

Le dosage nous permet de connaître la concentration initiale exacte en ions halogénure, et le suivi potentiométrique nous permet de trouver $K_{s,i}$ (figure 4). Comme l'équation de réaction du titrage est $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{AgX}$, à l'équivalence on trouve $C_0 = \frac{0.010V_{\text{éq}}}{V_0}$, d'où

$$[\text{X}^-] = \frac{C_0 V_0 - C_{\text{Ag}^+} V_{\text{versé}}}{V_0 + V_{\text{versé}} + V_{\text{dilution}}} \quad (7)$$

et

$$K_{s,i} = [\text{X}^-] \exp\left(\frac{\mathcal{F}}{RT} (\Delta E - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + E_{\text{ECS}})\right) \quad (8)$$

avant l'équivalence. Les acquisitions nous ont donné $[\text{Cl}^-]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et $[\text{I}^-]_0 = 9.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. D'autre part, $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.0766 \text{ V}$ et $E_{\text{ECS}} = 2.4 \text{ V}$. On trouve alors les valeurs suivantes pour les K_s :

3.2 Acido-basicité d'éléments de la troisième période

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution du caractère acide ou basique des oxydes. Pour ce faire, nous disposons d'oxyde de magnésium MgO , et d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 .

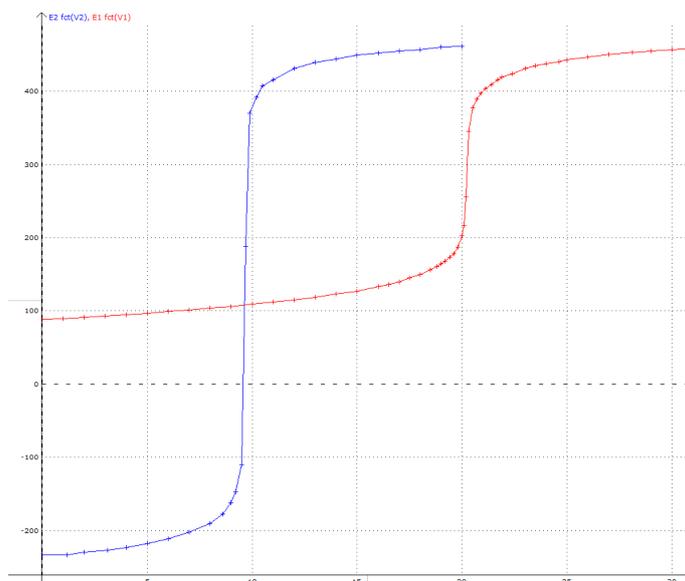


FIGURE 4 – Courbes de titrage

| Solide | AgCl | AgI |
|--------|------------------------|-----------------------|
| K_s | 1.63×10^{-10} | 2.6×10^{-16} |
| pK_s | 9.79 | 15.6 |

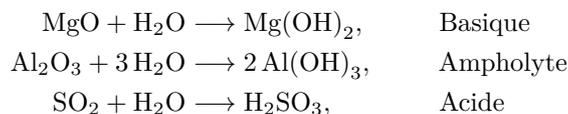
TABLE 3 – Valeurs mesurées des pK_s

Matériel nécessaire :

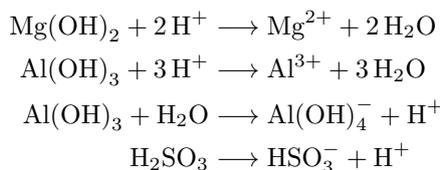
- Tube à essai, pointe de MgO ;
- Tube à essai, pointe de Al_2O_3 ;
- Pissette d'eau distillée ;
- Papier pH.

On dissout les oxydes avec l'eau et on mesure le pH grâce au papier pH.

On remarque que la réaction de MgO avec l'eau donne une solution basique, et celle de l'aluminium une solution neutre. Avec du dioxyde de soufre gazeux, trop dangereux à manipuler pour le faire ici, on aurait trouvé une solution acide. On montre ainsi qu'on passe d'oxydes basiques à des oxydes acides de gauche à droite. Cela peut s'expliquer par les réactions suivantes :



En effet, chacun de ses produits est associé à une espèce en milieu acide et/ou acide :



Conclusion

Au cours de cette leçon, nous sommes passés par un historique détaillant quelques premières idées de classification des éléments chimiques basées sur l'expérience, avant de voir comment les théories quantiques permettent de retrouver le tableau moderne. Nous avons également vu que cette théorie permettait de mieux comprendre la réactivité de certains éléments, et même de les prévoir, comme on l'a vu avec l'électronégativité, et c'est également un outil puissant pour l'établissement des formules de Lewis de molécules qui permettent à leur tour d'expliquer des réactions chimiques.

Notes, commentaires, gribouillages...