

LC16 – CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

3 novembre 2016

Daniel VILLEGAS & Lucas TORTEROTOT

Niveau : CPGE

Commentaires du jury

La pire des leçons selon certains... en tout cas, une bien difficile... vu les notes de ces dernières années! Bref... pas grand chose, ni dans les rapports ni dans le book.

Bibliographie

- ↗ *Chimie tout-en-un*, Fosset et. al. → modèle quantique, règles klechkowski, Hund, ...
- ↗ *www.culturesciences.chimie.ens.fr* → aspect historique, accessible le jour J.
- ↗ *JFLM 1* → Expériences des halogénures d'argent.

Prérequis

- Description quantique de l'atome :
 - nombres quantiques : n , l , m_l , m_s
 - principe de Pauli
- Potentiel Redox / Equation de Nernst
- Modèle de Lewis

Expériences

- 🔥 Etude comparée de la précipitation des halogénures d'argent
- 🔥 Acido-basicité des oxydes de la 3^{ème} période

Table des matières

1 Des observations expérimentales à la classification	2
1.1 Du besoin de simplifier et normaliser les connaissances	2
1.2 De la nécessité d'ordonner pour mieux les transmettre	3
1.2.1 Simplification et identification	3
1.2.2 La masse atomique	3
1.2.3 Dmitri Ivanovitch Mendeleïev	3
1.3 Des améliorations du XX ^{ème} siècle à la classification actuelle	4
1.3.1 Découverte des gaz nobles	4
1.3.2 La classification actuelle	5
2 De la description quantique à la classification	6
2.1 Niveaux d'énergie et règle de Klechkowski	6
2.2 Règle de Hund	7
2.3 Du placement des électrons	7
2.3.1 Du cœur ou de la valence	7
2.3.2 Représentation de Lewis	7
2.4 Quelques exemples et exceptions	8
2.5 Reconstruction de la classification	8
2.6 Évolution de l'électronégativité	9
3 Brève analyse de la classification : quelques propriétés physico-chimique remarquables	10
3.1 Solubilité des halogénures d'argent	10
3.1.1 Observation historico-qualitative	10
3.1.2 Analyse quantitative	10
3.2 Acido-basicité des oxydes de la 3 ^{ème} période	13

Introduction

Depuis le lycée voire même quelques années auparavant, nous côtoyons ce tableau, affiché dans nos salles de cours de physique-chimie. Perplexe au début devant toutes ces lettres et ces chiffres, il a nous a fallu quelques années pour commencer à entrevoir toutes les informations dont la classification périodique regorge.

Au fur et à mesure de notre formation, nous avons appris à relier les observations effectuées en travaux pratiques aux éléments de la classification en fonction de leur placement.

On n'imagine pas que ce tableau est déjà plus que centenaire, qu'il s'est construit au fur et à mesure de la découverte de nouveaux éléments et que la découverte de la mécanique quantique n'a pas eu pour effet d'oublier la classification périodique des éléments, bien au contraire...

Aujourd'hui, cette leçon va donc s'attacher à étudier ce tableau périodique. Pour se faire, l'exposé sera cadré pour répondre à la problématique suivante :

Problématique générale : comment les synergies entre observations expérimentales et approches théoriques ont-elles permis aux scientifiques de converger vers la classification périodique ?



Figure 1 – Schéma de problématique

Je vais m'attacher à montrer dans un premier temps comment les observations expérimentales ont permis de conclure quant à la nature des éléments connus à chaque époque et pourquoi il est devenu nécessaire de classer toutes ces informations. Par la suite viendront naturellement les études comparatives entre différents éléments dont les conclusions feront apparaître une fonction périodique qui sera à la base de la classification périodique de Mendeleïev. Je répondrai donc à la première sous-problématique : comment, à travers les siècles, les conclusions expérimentales ont-elles permis d'arriver jusqu'à la classification périodique que l'on connaît aujourd'hui ?

Le début du XX^{ème} siècle a vu un changement de paradigme en physique de la matière avec l'essor de la physique quantique. Que ce soit théoriquement ou expérimentalement des découvertes vont changer à jamais la compréhension des phénomènes physiques et de la constitution de la matière. Et pourtant la classification périodique résista. On se posera donc la question : comment peut-on ré-établir un tableau périodique à partir de la physique quantique ? Ce qui constituera ma seconde problématique. J'en profiterai pour étudier la notion d'électronégativité qui servira à interpréter les observations de la dernière partie.

Les réponses apportées par la description quantique de la matière permettent de comprendre les conclusions expérimentales des chimistes du XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècle et l'établissement de la classification périodique. Je terminerai donc cette leçon en étudiant deux aspects expérimentaux ayant été mis en évidence avant l'établissement de la classification et que nous pourrions interpréter grâce aux connaissances actuelles sur la matière.

Je conclurai en insistant sur la richesse de la classification périodique et en montrant l'intérêt pédagogique de ce tableau.

1 Des observations expérimentales à la classification

1.1 Du besoin de simplifier et normaliser les connaissances

A l'aube du XVII^{ème} siècle, on ne connaissait qu'un nombre restreint d'élément, 12 en l'occurrence, connus pour la plupart depuis l'antiquité, comme par exemple le carbone ou le soufre et des métaux comme l'or, l'argent, le fer, l'étain ou le plomb. Les scientifique d'alors pouvaient aisément retenir cette liste avec leurs quelques propriétés connues. Grâce à l'essor de la science au cours du XVIII^{ème}, d'autres éléments ont été découverts et il devenait primordial d'adopter un système de dénomination pour expliquer les observations des réactions entre éléments. C'est la démarche qu'a emprunté Guyton de Morveau dans les années 1780. C'est ainsi que l'on ne parla plus de *Sel d'Oseille* par exemple, mais d'*acide oxalique*. Autre exemple : le *Sel de Glauber* est nommé *vitriol de soude*, ce qui aujourd'hui n'est pas forcément plus clair puisqu'il s'agit du sulfate de soude (Na₂SO₄).

C'est ainsi qu'au cours du XVIII^{ème} siècle, une vingtaine de nouveaux éléments furent découverts. La liste des éléments avec leurs nombreuses propriétés physico-chimiques découvertes devenait trop longue et les scientifiques de l'époque cherchèrent donc à classer les éléments connus pour en simplifier l'utiliser et en unifier l'utilisation à travers l'Europe.

1.2 De la nécessité d'ordonner pour mieux les transmettre

1.2.1 Simplification et identification

C'est Antoine Lavoisier (août 1743 - mai 1794) qui un des premiers proposa un tableau permettant de regrouper les éléments connus en fonction de quelques propriétés :

- *Substances simples qui appartiennent aux trois règnes* (rq : lumière, calorique, air) : la chaleur, l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, ...
- *Substances simples non métalliques oxydables et acidifiables* : le carbone, le soufre, ...
- *Substances simples métalliques oxydables et acidifiables* : le fer, le cuivre, l'étain, ...
- *Substances simples salifiables terreuses* : la magnésie, la chaux, l'alumine, la silice, ...

Il classifia ainsi une trentaine d'éléments en les nommant de façon simple. Il distingua ainsi les trois composants principaux de l'air :

- l'oxygène du grec « qui engendre des acides », en lieu et place de l'air déphlogistiqué,
- l'hydrogène du grec « qui engendre de l'eau », à la place de l'air inflammable,
- l'azote du grec « privé de vie », pour remplacer l'air phlogistiqué.

Ces travaux ainsi que sa fameuse loi de conservation font de Lavoisier le père de la chimie moderne. Son *Traité élémentaire de chimie* devient un véritable manuel destiné à l'apprentissage de la chimie. La réaction chimique n'est plus un objectif en soi mais un véritable outil pour sonder la matière et en comprendre la composition.

1.2.2 La masse atomique

Quelques années plus tard, c'est au tour d'un chimiste anglais John Dalton (sept 1766 - juil 1844) d'apporter sa pierre à l'édifice de la chimie moderne. C'est en étudiant les gaz qu'il lui vient l'idée que chaque élément est composé d'atomes indestructibles d'un seul et unique type. En prenant l'atome d'hydrogène comme référence, il définit alors la masse atomique des autres éléments connus.

Cette première moitié du XIX^{ème} siècle a vu la montée en puissance de la chimie moderne avec une quête européenne de nouveaux éléments. En à peine 70 ans, nous sommes passés d'une quinzaine d'éléments connus à plus d'une cinquantaine. Il devient alors obligatoire de classer ces éléments à l'aide de leur masse atomique.

1.2.3 Dmitri Ivanovitch Mendeleïev

Date : 08/02/1834 - 02/02/1907

Dans les années 1860, les chimistes ont compris que certains éléments ont des propriétés chimiques similaires. Trois scientifiques en particulier cherchent alors une loi générale qui permettrait de prévoir les éléments inconnus. Il s'agit des anglais William Odling et John Newlands ainsi que du russe Dmitri Mendeleïev. Ce dernier est le premier à proposer une loi périodique :

Les propriétés des corps simples et composés dépendent d'une fonction périodique des poids atomiques des éléments, pour la seule raison que ces propriétés sont elles-mêmes les propriétés des éléments dont ces corps dérivent.

En analysant les propriétés des halogènes et des alcalins, il établit alors une table où les éléments sont classés par masse atomique croissante à partir de l'hydrogène. Il se rendit alors compte de la périodicité des propriétés chimiques de ses substances.

La légende raconte que Mendeleïev aurait fait cette découverte en une seule journée, le 17 février 1869, mais en réalité, sa réflexion sur le sujet aurait duré environ trois ans. On peut remarquer que Mendeleïev a laissé de la place pour certains

192 DES SUBSTANCES SIMPLES.
TABLEAU DES SUBSTANCES SIMPLES.

	Noms nouveaux.	Noms anciens correspondans.
Substances simples qui appartiennent aux trois règnes & qu'on peut regarder comme les élémens des corps.	Lumière.....	Lumière.
	Calorique.....	Chaleur. Principe de la chaleur. Fluide igné. Feu.
	Oxygène.....	Matière du feu & de la chaleur. Air déphlogistiqué. Air empiréal. Air vital. Bâse de l'air vital. Gaz phlogistiqué.
	Azote.....	Mofète. Bâse de la mofète. Gaz inflammable.
	Hydrogène.....	Bâse du gaz inflammable.
	Soufre.....	Soufre.
	Phosphore.....	Phosphore.
	Carbone.....	Charbon pur.
	Radical muriatique.	Inconnu.
	Radical fluorique.	Inconnu.
Substances simples non métalliques oxydables & acidifiables.	Radical boracique.	Inconnu.
	Antimoine.....	Antimoine.
	Argent.....	Argent.
	Arsenic.....	Arsenic.
	Bismuth.....	Bismuth.
	Cobalt.....	Cobalt.
	Cuivre.....	Cuivre.
	Etain.....	Etain.
	Fer.....	Fer.
	Manganèse.....	Manganèse.
Substances simples métalliques oxydables & acidifiables.	Mercure.....	Mercure.
	Molybdène.....	Molybdène.
	Nickel.....	Nickel.
	Or.....	Or.
	Platine.....	Platine.
	Plomb.....	Plomb.
	Tungstène.....	Tungstène.
	Zinc.....	Zinc.
	Chaux.....	Terre calcaire, chaux.
	Magnésie.....	Magnésie, bâse du sel d'Épsem.
Substances simples salifiables terreuses.	Baryte.....	Barote, terre pesante.
	Alumine.....	Argile, terre de l'alun, bâse de l'alun.
	Silice.....	Terre siliceuse, terre vitrifiable.

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

Figure 2 – A. Lavoisier : Extrait de *Traité élémentaire de chimie*, présenté dans un ordre nouveau, et d'après les découvertes modernes, 1789. Source Gallica - Bibliothèque nationale de France

éléments encore inconnus. Il leur donna le préfixe « Eka- » suivi du nom de l'élément auquel il se rattache en terme de propriétés chimiques. Par exemple, il prédit l'existence d'un élément qu'il appela Eka-Aluminium en prévoyant sa masse atomique et sa densité. Quelques années plus tard, toujours de son vivant, un chimiste français découvrira le gallium dont les propriétés physiques prédites par Mendeleïev s'avèreront très proche.

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

		Ti = 50	Zr = 90	? = 180.		
		V = 51	Nb = 94	Ta = 182.		
		Cr = 52	Mo = 96	W = 186.		
		Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,1		
		Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198.		
		Ni = 59	Pd = 106,8	Os = 199.		
		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.		
H = 1						
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112		
	B = 11	Al = 27,1	? = 68	Ur = 116	Au = 197?	
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118		
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?	
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?		
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127		
	Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204.
			Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207.
			? = 45	Ce = 92		
			?Er = 56	La = 94		
			?Yt = 60	Di = 95		
			?In = 75,6	Th = 118?		

Д. Менделѣевъ

Figure 3 – Tableau périodique de Mendeleïev publié en 1870. Source : *culturesciences.chimie.ens.fr*

Remarquons une grosse différence avec la classification que nous connaissons aujourd’hui : l’absence des gaz nobles. En effet, à l’époque aucun d’entre eux n’a été découvert. De plus, ce tableau est orienté dans le sens inverse à celui dont on se sert aujourd’hui. Remarquons aussi que le changement de colonne (de ligne pour nous) se fait différemment.

1.3 Des améliorations du XX^{ème} siècle à la classification actuelle

1.3.1 Découverte des gaz nobles

Deux prix Nobel anglais William Ramsay (Nobel de chimie en 1904) et Lord Rayleigh (Nobel de physique en 1904) découvrent en 1894 la présence d’une gaz inerte dans l’air par la différence de densité entre l’azote de l’air privé de son dioxygène et l’azote produit chimiquement par oxydation de l’ammoniac (gazeux par l’oxygene avec catalyseur métallique type platine). La différence est trop importante pour être due à une erreur : un autre gaz est présent dans l’air. Sa masse atomique est estimé autout de 40. Mais comment classer cet élément dans la classification alors qu’il n’a aucune réactivité chimique ? La question demeurera quelques années jusqu’à ce que Ramsay réussisse à distiller de l’air liquide en 1895. Il sépara ainsi les constituants de l’air ambiant et découvrit alors trois autres éléments inertes : le néon, le krypton et le xénon. Avec l’argon et l’hélium qui avait été découvert par l’analyse des raies spectrales émises par le soleil, cela faisait 5 nouveaux éléments à faire apparaître dans la classification périodique. C’est ainsi que dans une de ses dernières publications « principe de chimie » Mendeleïev ajouta une nouvelle colonne à son tableau pour y inclure cette nouvelle famille. Il restait tout de même un problème. De part les mesures de leur masse atomique, il y avait nécessairement inversion dans la classification jusqu’alors triée en fonction de la masse atomique. Il faudra attendre la veille de la première guerre mondiale (en 1913), pour que Henry Moseley théorise le numéro atomique par l’étude du rayonnement X (*cf.* la loi de Moseley qui stipule que la fréquence ν d’une raie caractéristique est proportionnelle au carré du numéro atomique Z de l’atome : $\sqrt{\nu} = k_1(Z - k_2)$). L’introduction du numéro atomique supplante alors le concept de masse atomique pour trier les éléments dans la classification périodique. La classification « moderne » est née.

1.3.2 La classification actuelle

La découverte au cours du XX^{ème} siècle des substances radioactives aurait pu faire éclater le concept de classification périodique. Au contraire, classé par numéro atomique Z , chaque isotope possède le même numéro atomique alors que sa masse varie. En fait chaque case du tableau périodique est « habitée » par tous les isotopes de l'élément, qui ont donc les mêmes propriétés chimiques mais des masses différentes (*remarque* : ce qui est conceptuellement contraire à la première idée de classification de Mendeleïev...).

La classification périodique des éléments telle que nous la connaissons aujourd'hui se présente sous la forme suivante :

Le tableau périodique des éléments est divisé en 7 périodes et 18 groupes. Les éléments sont classés par ordre croissant de numéro atomique. Les groupes sont numérotés de 1 à 18. Les périodes sont numérotées de 1 à 7. Les éléments sont représentés par leur symbole chimique, leur nom et leur numéro atomique. Les éléments de transition sont regroupés dans les groupes 3 à 10. Les éléments de la période 7 sont les plus récents découverts.

Figure 4 – Classification périodique des éléments

- Y sont classés les 118 éléments connus à l'heure actuelle. Elle est constituée de 18 colonnes que nous allons analyser :
- **colonne 1** : elle constitue la famille des métaux « alcalins » (vient du latin médiéval *alkali* emprunté à l'arabe *al-qâli* : donnant de la *soude*) fortement réactifs en présence d'eau (on a déjà tous vu des vidés de sodium dans l'eau...) qui forment alors des hydroxydes très basiques.
 - **colonne 2** : elle correspond à la famille des alcalino-terreux présentant des similarités avec les alcalins au point du réactivité chimique avec l'eau. Leur nom vient de leur placement dans la classification : entre les alcalins et les terres rares (colonne 3 & lanthanides).
 - **colonne 16** : il s'agit de la famille des chalcogènes (du grec *chalcos* : minerais, et *gena* : naissance)
 - **colonne 17** : c'est la famille bien connue des halogènes (du grec *halos* : sel, et *gennán* : engendrer).
 - **colonne 18** : elle est constituée des gaz nobles (anciennement appelé gaz rares).
 - les éléments des **colonnes 3 à 12** sont qualifiés d'éléments de transition puisqu'ils se trouvent au milieu de la classification.
- Différents blocs peuvent être aussi mise en valeur : **les non-métaux**, **les métaux pauvres**, **les métalloïdes**, **les lanthanides** et **les actinides**.

Rq : Au delà de $Z = 100$, des effets quantiques non relativistes doivent être pris en compte et la position de l'élément dans la classification peut ne pas refléter ses propriétés chimiques en comparaison de celles des éléments au-dessus.

Dans la première partie cette leçon, nous avons compris comment les scientifiques du XVIII^{ème} siècle à nos jours ont peu à peu construit la classification périodique que nous connaissons aujourd'hui, en comparant leurs propriétés physico-chimiques. Cette section répond donc à la première problématique : « Comment les conclusions expérimentales ont-elles permis d'arriver jusqu'à la classification périodique que l'on connaît aujourd'hui ? ». Initialement triés par masse atomique A , les éléments sont classés aujourd'hui par ordre croissant de leur numéro atomique Z . Nous allons donc voir maintenant en quoi ce classement en numéro atomique est effectivement le plus judicieux. En effet, nous allons répondre à notre seconde problématique : comment est-il possible de construire la classification périodique à partir de la description quantique de l'atome.

2 De la description quantique à la classification

2.1 Niveaux d'énergie et règle de Klechkowski

D'un précédent cours sur la description quantique de l'atome, nous avons acquis plusieurs notions importantes pour la suite de cette leçon. Un électron dans un édifice atomique peut être décrit par la donnée de quatre nombres quantiques : n , l , m_l et m_s . Nous savons aussi que deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les quatre mêmes nombres quantiques, ce qui constitue le principe de Pauli. m_s ne pouvant prendre que les valeurs $m_s = \pm 1/2$, une orbitale définie par le triplet (n, l, m_l) ne peut donc contenir que deux électrons.

A partir des niveaux d'énergie que l'on a précédemment étudié pour l'atome d'hydrogène, nous allons voir comment établir une configuration électronique, c'est-à-dire comment répartir les électrons sur les différentes orbitales possibles. Il faut bien garder à l'esprit que la configuration électronique est un résultat principalement expérimental issu d'analyse spectroscopique. Les règles que nous allons définir maintenant permettent dans une grande majorité des cas de décrire la configuration réelle à partir de la connaissance du numéro atomique Z d'un élément. La configuration électronique que nous allons déterminer correspond à l'état fondamental, c'est-à-dire celui de plus basse énergie.

Bien que l'énergie associée à chaque orbitale dépend de l'atome que l'on considère, certaines similitudes existent entre atomes polyélectroniques : c'est le cas de l'ordre des niveaux énergétiques dans lequel sont rencontrées les différentes orbitales. Cette constatation expérimentale porte le nom de Règle de Klechkowski. C'est une règle expérimentale pour laquelle il y a donc des exceptions que nous étudierons un peu plus tard.

Son énoncé est le suivant :

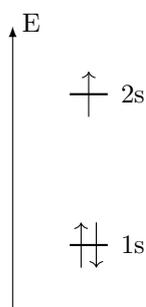
Dans l'atome polyélectronique, plus la somme $n + l$ est élevée, plus l'orbitale atomique correspondante est haute en énergie.

Pour une même valeur de $n + l$, l'orbitale de nombre quantique n le plus faible est la plus profonde en énergie

orbitale	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	...
$n + l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	...

Une fois que nous avons ces différentes orbitales atomiques correctement ordonnées de la plus basse en énergie à la plus haute, il faut les remplir. C'est le principe d'Aufbau qui stipule que les orbitales sont remplies par ordre croissant d'énergie de sorte que l'énergie de l'édifice soit le plus faible possible.

Prenons un exemple pour plus de clarté. Cherchons la configuration électronique du lithium ($Z = 3$).



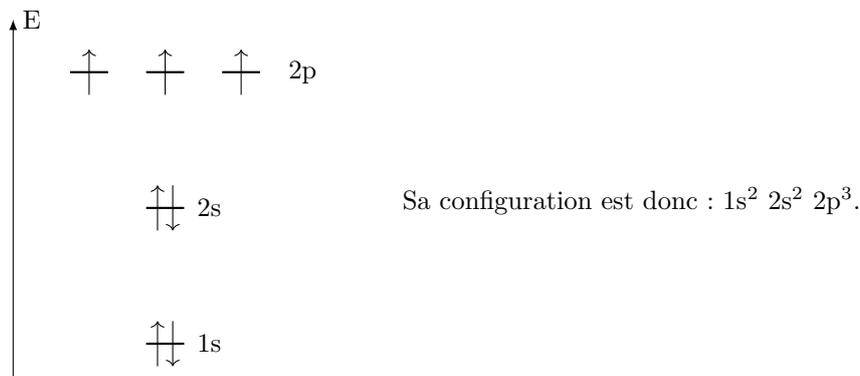
Sa configuration est donc : $1s^2 2s^1$.

2.2 Règle de Hund

Lorsque $n > 1$, l peut prendre toutes les valeurs entières entre 0 et $n - 1$, ce qui définit la sous-couche (s, p, d, f). Le troisième nombre quantique m_l prend toutes les valeurs entières entre $-l$ et $+l$. Pour un même nombre n et un même nombre l , l'énergie de deux orbitales est identique. Ces orbitales sont dites dégénérées. C'est le cas des orbitales de la sous-couche p . Se pose alors la question du remplissage de ces orbitales d'énergie similaire. La règle de Hund apporte la réponse :

Quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer le niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant un maximum d'orbitales, les spins des électrons non appariés étant parallèles.

Reprenons un exemple : cherchons la configuration électronique de l'azote ($Z = 7$)



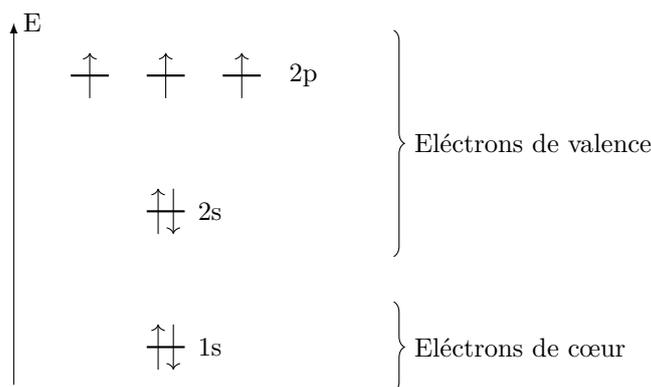
2.3 Du placement des électrons

2.3.1 Du cœur ou de la valence

Au sein d'une configuration électronique, nous pouvons différencier deux types d'électrons en fonction de leur position dans la configuration. On distingue ainsi :

- les électrons de cœur à l'intérieur de l'édifice électronique et qui sont peu engagés dans la réactivité chimique
- les électrons de valence à l'extérieur de l'édifice électronique et qui participent à la réactivité chimique.

Si on reprend l'exemple de l'azote, nous avons :



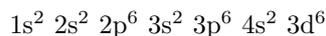
2.3.2 Représentation de Lewis

A partir de la configuration électronique relative aux électrons de valence, on peut facilement en déduire la structure de Lewis. Dans l'exemple précédent, l'azote dispose de 5 électrons dans sa couche de valence, dont 2 appariés (dans la sous-couche 2s). On en déduit donc :

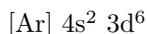


2.4 Quelques exemples et exceptions

Interressons-nous à quelques exemples d'éléments utilisés régulièrement. Prenons l'exemple du fer. Il possède 26 électrons. Sa configuration électronique s'écrit donc :



que l'on peut écrire, en rassemblant les électrons de cœur :



Il existe cependant quelques exceptions à la règle de remplissage. En effet, une couche d ou f remplie ou à demi-remplie a un effet stabilisateur. Par conséquent, la configuration électronique des atomes de chrome ($Z = 24$) et de cuivre ($Z = 29$) par exemple s'écrivent :



Revenons au cas du fer pour étudier la configuration électronique de ses ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Pour obtenir la configuration des ions, on élimine les électrons les moins liés au noyau, en l'occurrence ici ceux de l'orbitale $4s$. (En fait l'orbitale $4s$ n'est réellement plus basse en énergie que dans le fer gazeux... dans toutes les autres situations, l'orbitale $3d$ est plus basse en énergie)



Dans le premier cas, l'orbitale $4s$ s'est vidé (situation stabilisée) et dans le second cas, on a en plus une orbitale $3d$ demi-remplie. On retrouve ainsi les ions du fer que l'on a l'habitude de manipuler.

2.5 Reconstruction de la classification

A partir des règles précédemment expliquées, on peut donc construire un tableau pour classer les éléments. Chaque ligne correspond au nombre quantique principal n . On placera ensuite en colonne les éléments ayant un même nombre d'électrons de valence occupant le même type d'orbitales. Prenons des exemples : le lithium ($Z = 3 : [\text{He}] 2s^1$) et le potassium ($Z = 19 : [\text{Ar}] 4s^1$) possède tout deux un unique électron de valence qui se situe dans l'orbitale de type s . De même le fluor ($Z = 9 : [\text{He}] 2s^2 2p^5$) et le chlore ($Z = 17 : [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$) possède 2 électrons dans la sous-couche s et 5 dans la sous-couche p .

Première période : $n = 1$

La situation est simple. Il ne peut y avoir que deux électrons au maximum de spin opposé ($l = 0, m_l = 0, m_s = \pm 1/2$). On a donc l'hydrogène ($1s^1$) et l'hélium ($1s^2$) qui possède son orbitale complètement remplie donc tel un gaz noble.

Seconde période : $n = 2$

Dans ce cas, l peut prendre deux valeurs : $l = 0$ définit la sous-couche s et $l = 1$ la sous-couche p qui par les différentes valeurs de m_l possible ($-1, 0$ ou 1) engendre 3 orbitales possibles. m_s pouvant toujours prendre deux valeurs, il est donc possible de placer $2 + 6$ éléments. La ligne commence donc par le lithium ($Z = 3$) puis le béryllium, le bore, le carbone, l'azote, l'oxygène, le fluor et se termine par le néon ($Z = 10$).

orbitale ns		orbitale np					
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne

Troisième période : $n = 3$

De la même façon, on peut construire une ligne correspondant aux éléments de la troisième période : du sodium ($\text{Na}, Z = 11$) à l'argon ($\text{Ar}, Z = 18$)

orbitale ns		orbitale np					
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

On remarque qu'il s'agit ici des éléments sur les orbitales s et p alors que la sous-couche $3d$ existe ($l = 2$). Les éléments s'y rapportant sont en fait classés dans la période suivante puisque d'après la règle de Kelchkowski, la sous-couche $4s$ doit être remplie avant la $3d$.

En regroupant les trois premières périodes, nous obtenons donc :

s^1	s^2	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
H							He ($1s^2$)
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

Quatrième période : $n = 4$

Cette quatrième période correspond donc à $n = 4$ avec $l = 0$ ou 1 et à la sous-couche $3d$. Il faut donc ajouter entre la 2^{ème} et la 3^{ème} colonne, les éléments dont on remplit la sous-couche $3d$. Nous avons donc $2 + 10 + 6$ nouveaux éléments à placer dans notre tableau. Cette nouvelle ligne commence par le potassium ($Z = 19$) pour terminer par le krypton ($Z = 36$).

orbitale ns		orbitale $(n - 1)d$										orbitale np					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

En procédant de la sorte pour les périodes suivantes, nous pouvons reconstruire la classification périodique en nous basant sur la description quantique des atomes avec les règles que l'on a précisé tout à l'heure.

2.6 Évolution de l'électronégativité

L'évolution de plusieurs propriétés atomiques à travers le tableau périodique peut être étudiée comme le potentiel d'ionisation ou l'électronégativité par exemple. C'est cette dernière qui va nous intéresser maintenant.

L'électronégativité est une notion définie arbitrairement qui cherche à traduire quantitativement la capacité d'un atome à attirer les électrons à l'intérieur d'une molécule. Plusieurs échelles existent mais nous n'allons voir que la plus couramment utilisée. Il s'agit de l'échelle de Pauling. Elle date de 1932 et fut introduit par Linus Pauling qui avait remarqué une différence entre l'énergie de liaison $A - B$ et la moyenne des énergies des édifices $A - A$ et $B - B$. L'électronégativité selon l'échelle de Pauling se définit donc ainsi :

$$|\chi(A) - \chi(B)| = k_p \sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}}}$$

Avec $k_p = 0.102 \text{ kJ}^{-1/2} \cdot \text{mol}^{1/2}$ et D l'énergie de dissociation homolytique :



En fait, cette relation ne définit que la différence d'électronégativité, une référence est nécessaire. On a donc posé $\chi_F = 4$ pour le fluor, l'élément le plus électronégatif de la classification. L'élément le moins électronégatif, donc le plus électropositif est le césium. L'électronégativité augmente de bas en haut et de gauche vers la droite dans la classification. Ainsi les halogènes ont une forte électronégativité car ils ont une forte tendance à capter un électron (pour compléter leur sous-couche à np à 8 électrons) alors que les alcalins au contraire seront très électropositif car ils ont plutôt tendance à céder leur électron (pour que l'ion soit ainsi dans la configuration électronique du gaz noble qui le précède).

Nous pouvons ainsi résumer :

- Plus χ est grand, plus l'atome est oxydant (capte des électrons)
- Plus χ est faible, plus l'atome est réducteur (cède des électrons)

Il peut être utile d'avoir une idée de l'électronégativité des premiers éléments de la classification. Voici un moyen mnémotechnique : l'électronégativité du fluor est posé à 4. En ordre de grandeur, il suffit d'ôter 0.5 d'un élément à l'autre en parcourant la seconde période de droite à gauche :

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	-

Bien qu'il soit dans la première colonne, ne pas oublier que l'hydrogène a tout de même une électronégativité moyenne qui vaut $\chi_H = 2.20$ en tout cas bien supérieure à celle des métaux alcalins qui sont en-dessous dans le tableau périodique. C'est pourquoi la liaison $C - H$ est considérée comme non polarisée.

Cette notion d'électronégativité est essentielle pour interpréter de nombreuses propriétés des éléments et édifices chimiques. Elle permet de justifier la réactivité de certaines molécules. Ainsi le type de liaison peut se prévoir à l'aide de l'électronégativité : deux éléments à l'électronégativité très différente sont liés par une liaison au caractère polaire voire ionique (Na - Cl par exemple). Cela nous permettra aussi d'interpréter les expériences que nous allons présenter dans la prochaine partie.

Petit rappel : il existe d'autres échelles d'électronégativité :

- échelle de Mulliken : $\chi(A) = k_M \frac{E_{i1}(A) + AE(A)}{2}$ - échelle d'Allred-Rochow : $\chi(A) = k_{AR} \frac{Z^*}{R_C^2} + cte$

Dans cette seconde partie, nous avons montré qu'à partir de la description quantique des atomes, il était possible de reconstruire la même classification périodique à partir de la description quantique de la matière. Nous avons donc répondu à la seconde problématique. Maintenant que nous avons compris que la classification périodique peut être vue comme le lien entre une description théorique et des propriétés expérimentales, nous allons montrer et analyser quelques expériences qui mettent en évidence similarité et évolution d'une propriété d'éléments le long d'une colonne ou d'une ligne de la classification.

3 Brève analyse de la classification : quelques propriétés physico-chimique remarquables

Cette dernière partie, essentiellement expérimentale, va nous permettre d'analyser l'évolution de quelques propriétés le long d'une colonne et d'une ligne de la classification périodique. Nous pourrons alors avoir une démarche et un questionnement similaire à celui des scientifiques de l'époque de Lavoisier mais nous irons plus loin à l'aide de la chimie moderne pour analyser ces expériences.

Dans un premier temps, nous allons étudier la solubilité des halogénures d'argent. Puis, nous tenterons qualitativement de montrer l'évolution de l'acido-basicité des oxydes de la troisième période.

3.1 Solubilité des halogénures d'argent

3.1.1 Observation historico-qualitative

Transportons-nous quelques instants dans les années 1820 dans un laboratoire de chimie... L'argent est un métal connu depuis l'antiquité. Nous en avons une solution ionique : du nitrate d'argent. Et nous disposons de deux sels de sodium en solution aqueuse : le premier est le chlorure de sodium, connu certes depuis l'antiquité mais dont on vient d'en déterminer la composition. Le second est l'iodure de sodium dont l'iode vient d'être isolé par un chimiste français (Bernard Courtois en 1811 lorsqu'il travaillait au sein d'une usine fabricant du salpêtre (nitrate de potassium) : en versant de l'acide concentré sur des cendres d'algues il vit apparaître un nuage de vapeur violette qu'il fit condenser en cristaux gris foncé).

Ayant placé mes deux solutions de sel de sodium, chlorure et iodure dans deux tubes à essais, j'ajoute quelques gouttes de ma solution de nitrate d'argent. Dans les deux cas, un précipité apparaît : le premier blanchâtre et le second plutôt jaune. L'ajout de ces ions chlorure et iodure ont donc réagit avec les ions argent. Ces deux éléments chlore et iode ont donc la même capacité à faire précipiter les ions argent.

Voici donc une propriété des halogénures d'argent : ils sont très peu soluble dans l'eau.

Cette première expérience montre donc comment à l'époque les chimistes ont pu constater des propriétés chimiques similaires entre différents réactifs. Mais revenons à notre époque pour tirer davantage d'informations de cette expérience en la refaisant de manière quantitative.

Matériel nécessaire pour la manip :

- tube à essai contenant 1.5 cm de solution de NaCl à 0,2 mol.L⁻¹
- tube à essai contenant 1.5 cm de solution de NaI à 0,2 mol.L⁻¹
- un bécher avec un peu de nitrate d'argent à 0,10 mol.L⁻¹
- une pipette simple

3.1.2 Analyse quantitative

L'objectif est ici de quantifier précisément la concentration en ion chlorure et en ion iodure de solutions de sels de sodium. Pour se faire, nous allons donc titrer ces solutions avec du nitrate d'argent. Nous suivrons l'évolution du potentiel de la solution en mesurant la différence de potentiel entre une électrode d'argent et une électrode au calomel saturé qui sera donc

Matériel nécessaire pour la manip :

- béchers : 1 haut de 250 pour le titrage. 5 de 100 pour les solutions.
- pipettes : 2 mL et 5 mL / propipettes (×2)
- éprouvette avec de l'eau
- burette / agitateur / barreau aimanté
- électrodes (ECS + argent + KCl au cas où) / garde au KNO_3 / ph-mètre
- ordinateur pour les mesures

notre référence.

rq 1 : On vérifie systématiquement la qualité de l'ECS en visualisant la présence de cristaux de KCl dans l'électrode.

rq 2 : Notre solution va se remplir d'ion Ag^+ susceptible d'interagir avec les ions Cl^- de l'ECS. On ajoute donc une garde remplie de nitrate de potassium KNO_3 pour protéger l'électrode.

Nous avons trois solutions :

- S_1 contenant 5,00 mL d'une solution de chlorure de sodium à environ $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
- S_2 contenant 2,00 mL d'une solution d'iodure de sodium à environ $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
- S_3 contenant 5,00 mL d'une solution de chlorure de sodium à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et 2,00 mL d'une solution d'iodure de sodium à environ $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

On y ajoute un volume fixé et identique d'eau dans les trois béchers. Les solutions sont ensuite titrées par du nitrate d'argent à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

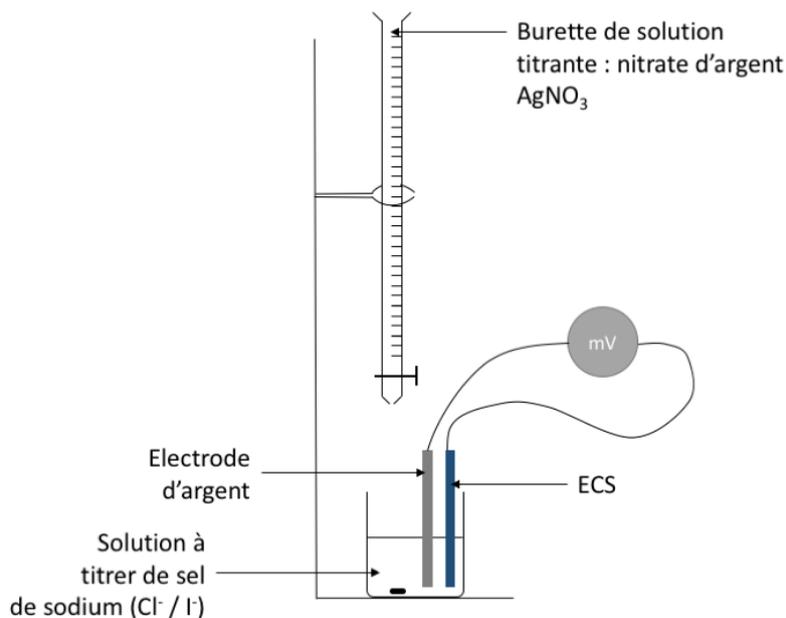


Figure 5 – Schéma du montage : titrage des solutions NaCl et NaI par AgNO_3

Les résultats des titrages des deux premières solutions sont données par la figure 6.

Les produits de solubilité K_s des chlorure d'argent et iodure d'argent sont définis par



Les valeurs sont donnés par :

	AgCl	AgI
K_s	$1.82 \cdot 10^{-10}$	$8.3 \cdot 10^{-17}$
pK_s	9.74	16.08

La demi-équation de la réaction à l'électrode d'argent est :



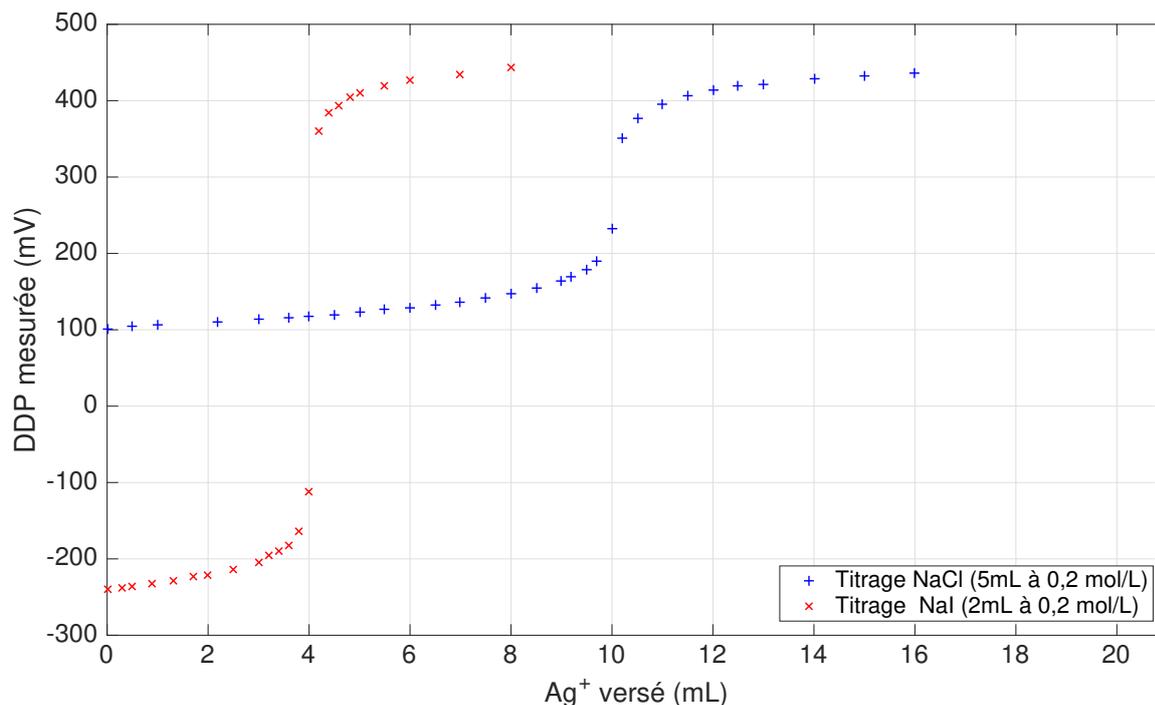


Figure 6 – Résultats des deux premiers dosages du chlorure et iodure de sodium par le nitrate d'argent

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

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

Pour le cas des ions chlorure, on en déduit donc :

$$E = \underbrace{E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_s}_{E^{\circ}\text{apparent}} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln [\text{Cl}^-]$$

Soit à $T = 22^{\circ}\text{C}$,

$$E = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0585 \log K_s - 0.0585 \log [\text{Cl}^-]$$

L'électrode au calomel saturé est une électrode de référence dont le potentiel vaut : $E_{ECS} = 0.2412 \text{ V}$.

La différence de potentiel s'écrit donc :

$$\Delta E = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{ECS} + 0.0585 \log K_s - 0.0585 \log [\text{Cl}^-]$$

L'équation du titrage s'écrit :



C'est une réaction totale. Les ions Cl^- sont donc consommés au cours du titrage par la formation du précipité de chlorure d'argent. Leur concentration vaut :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_0 V_0 - C_{\text{Ag}^+} V_v}{V_0 + V_v + V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

où :

- C_0 est la concentration initiale en ion chlorure
- V_0 le volume prélevé de la solution en ion chlorure
- C_{Ag^+} est la concentration de la solution titrante de nitrate d'argent
- V_v le volume versé lu à la burette
- $V_{\text{H}_2\text{O}}$ le volume d'eau ajouté avant le début du dosage (dilution).

On détermine la concentration initiale C_0 en ion chlorure (resp. en ion iodure) par la détermination du volume à l'équivalence.

Avant l'équivalence, on titre les ions chlorure. Au delà de l'équivalence, on mesure la concentration en ion argent dans la solution via le potentiel. C'est pourquoi on retrouve une courbe très similaire lors des deux titrages.

On peut donc facilement interpréter les courbes précédentes : valeur du potentiel à $V_v = 0$ et à l'équivalence.

Titration de la solution 3

Prendre les valeurs suivantes au cours de la leçon :

mL Ag ⁺ versé	0	2	3.9	4.1	4.5	6	9	12	13.9	14.2	15	18
ddp (mV)												

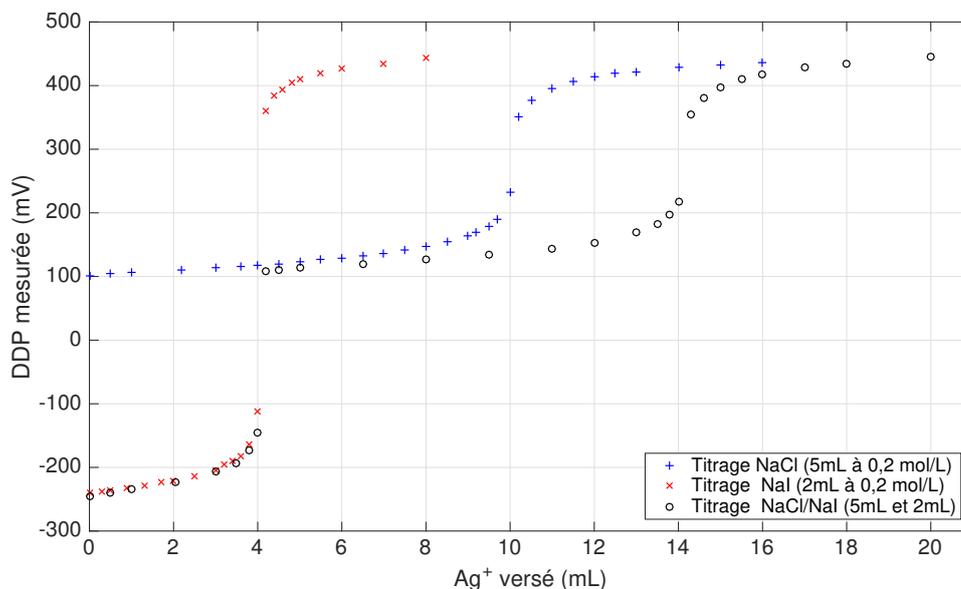


Figure 7 – Résultats du dernier titrage

Bien expliquer le point anguleux. Interpréter correctement les espèces titrées en fonction du volume de nitrate d'argent versé.

Conclusion :

Cette étude nous a permis de montrer une propriété commune des halogénures vis à vis de l'argent : tous réagissent en formant un précipité très peu soluble dans l'eau, ce qui aurait donc pu servir à l'époque pour regrouper ces éléments dans la même famille. De plus, les outils de la chimie moderne nous ont permis d'analyser quantitativement la solubilité de ces différents précipités. Ainsi AgX est d'autant plus insoluble que X est en bas de la colonne. En effet la liaison Ag-X est d'autant plus covalente en descendant la colonne. Une théorie plus complexe existe et qui permet d'expliquer cette différence mais elle sort du cadre de cette leçon (théorie HSAB : hard soft acid base : les mous (Ag⁺) avec les mous (I⁻), les durs (Cl⁻) avec les durs (Na⁺)).

3.2 Acido-basicité des oxydes de la 3ème période

Matériel nécessaire pour la manip :

- tubes à essai
- bocal contenant du SO₂ préalablement obtenu en brûlant du soufre sous oxygène avec un fond d'eau au fond
- papier pH.
- magnésie, oxyde de phosphore, soufre, alumine (au cas où)

On va mettre ici en évidence l'évolution d'une autre propriété des éléments dans la classification périodique : le caractère acide ou basique des oxydes. On illustre cette propriété avec les éléments de la troisième période : magnésium, phosphore et soufre.

On prend plusieurs tubes à essais dans lesquels on a placé :

- T1 : magnésie (ou oxyde de magnésium MgO)
- T2 : une pointe d'oxyde de phosphore P₂O₅ (à faire sous la hotte)
- T3 : de l'oxyde de soufre SO₂ gazeux issu de la combustion du soufre puis dissous dans de l'eau.

On évalue le pH des solutions avec du papier pH. T1 et T2 sont basiques alors que T3 est acide.

Donner l'interprétation à l'aide du caractère ionique ou non de l'oxyde, c'est-à-dire en fonction de la différence d'électronégativité entre l'oxygène et l'élément considéré :

- oxyde ionique $\rightarrow \text{O}^{2-}$, base forte de l'acide HO^- (lui même étant une base forte!)

- oxyde moléculaire $\text{O}=\overset{\text{S}}{\text{O}}$ va plutôt capter un H^+ et donner de l'acide sulfureux H_2SO_3 .

Conclusion :

Cette analyse quantitative montre aussi comment peut évoluer une propriété le long d'une ligne de la classification périodique. De basique pour les éléments les plus à gauche, les oxydes sont acides pour les éléments à droite, c'est-à-dire lorsque leur électronégativité est proche de celle de l'oxygène.

Conclusion

Nous connaissons tous ce tableau périodique depuis le temps que nous le côtoyons dans nos salles de physique chimie. Mais il est important de savoir comment il a été construit à l'époque de l'émergence de la chimie moderne autour de l'an 1800. Il a montré sa robustesse puisque 200 ans plus tard, nous l'utilisons encore. Il a résisté à toutes les découvertes du XX^{ème} siècle et sa construction a été validée par la description quantique de la matière. Cette leçon nous a donc permis de remettre en lumière la somme d'information contenue dans ce tableau. En connaissant quelques propriétés simples comme l'électronégativité, il permet de prévoir le comportement de certains édifices chimiques à la fois dans leur similarité ou dans leur différence entre deux éléments d'une même ligne ou d'une même colonne. C'est donc un formidable outil pédagogique qui regroupe un grand nombre de propriétés des éléments.

Perspectives :

Cette leçon est une pierre angulaire à de nombreuses autres puisque la compréhension de la classification périodique permet de prédire ou interpréter de nombreux phénomènes en chimie comme par exemple : le caractère acido-basique, la solubilité, etc.