LC20: Classification périodique (CP)

Emmanuel Lombard, Cécile Clavaud

25 février 2014

Prérequis:

atomistique, oxydo-réduction, acides-bases

Bibliographie

- [1] Grécias Chimie, PCSI (ancien programme) (le must pour cette leçon)
- [2] Hprépa Chimie, PCSI (complémente et rectifie quelques erreurs du [1])
- [3] JFLM 2 (certaines des exp, les autres venant de [1])
- [4] Précis PCSI, Architecture de la matière (pour le caractère métallique)

Rapports du jury

2011 : Le caractère évolutif n'est pas assez mis en valeur. La mise en relation des expériences avec les concepts d'atomistique est peu abordée.

2010 : La cohérence entre les différentes parties doit apparaître.

2009 : Les interactions inter et intramoléculaires sont mal connues et rarement évoquées spontanément pour expliquer certaines observations expérimentales (effets thermiques, valeurs de constantes physiques).

2007 : L'analyse du caractère évolutif des propriétés dans la classification périodique est souhaitable tant sur les colonnes que sur les lignes.

Jusqu'en 2005, le titre était : Évolution des propriétés physico-chimiques dans la classification périodique; étude expérimentale. (MPSI-PTSI)

2005 : L'intitulé suggère une démonstration expérimentale de l'évolution des propriétés.

2004 : Cette leçon doit revêtir un caractère essentiellement expérimental.

Jusqu'en 2000, le titre était : Classification périodique des éléments. Illustration des analogies et des différences de propriétés dans une colonne du tableau périodique. (2nde)

1998 : Il ne faut pas refaire la structure électronique mais bien traiter l'évolution des propriétés (analogies et différences). On pourra éventuellement utiliser un logiciel.

1997 : Il est inutile de multiplier les expériences concernant toutes les familles de la classification périodique si on manque de temps ensuite pour les interpréter. Dans le cas des halogènes, on pourra présenter des réactions d'oxydoréduction simples.

Table des matières

1	La	classification périodique	
	1.1	Construction de la classification périodique [2]	
		Périodicité de la classification [1] [3]	
2	Evo	lution des propriétés physiques	
	2.1	Etat physique des dihalogènes [3]	
		Rayon atomique et énergie [2]	
	2.3	Electronégativité [1] [2]	
3	Évolution des propriétés chimiques		
	3.1	Caractère oxydant-réducteur [1]	
		Caractère acido-basique des oxydes [1]	
	3.3	Caractère métallique [1] [4]	

Introduction

Au fur et à mesure des recherches et découvertes, les chimistes ont réussi à déterminer l'existence de différents éléments qui ont des propriétés différentes. Assez rapidemment, la question de l'organisation d'une liste de ces éléments est apparue. L'organisation actuelle, appelée classification périodique, est associée à Mendeleïev, mais est en réalité le fruit de nombreux travaux avant puis après la présentation de ses travaux qui se sont avérés très ingénieux de par leur caractère prédictif notamment, laissant volontairement des espaces libres pour des éléments à l'époque inconnus, mais prédits par des irrégularités dans l'évolution des masses molaires.

Ces éléments sont aujourd'hui organisés sur les bases de la structure électronique de l'atome, que nous venons juste d'étudier. Ce cours, très intéressant en soi, s'inscrit dans une progression qui aboutira au développement de la règle de l'octet notamment.

Nous allons nous intéresser ici dans un premier temps à la construction de cette classification, pour ensuite l'utiliser lors d'une étude non-exhaustive de l'évolution des différentes propriétés physico-chimiques avec le numéro atomique. Ceci permettra notamment d'osberver l'apparition de familles d'éléments. Pour cette étude, nous réutiliserons aussi les différentes notions de propriétés chimiques déjà abordées au lycée, comme l'oxydo-réduction et l'acido-basicité.

1 La classification périodique

1.1 Construction de la classification périodique [2]

Il est possible de caractériser chaque élément par son numéro atomique Z qui est le nombre de protons présents dans le noyau. Le nombre de neutrons dans le noyau différencie alors les différents isotopes de l'élément considéré. On peut rappeler que l'importance de la notion d'élément chimique peut être mise en exergue via les deux constatations suivantes :

- lors d'une réaction, il y a conservation de l'élément chimique.
- un corps simple est constitué d'un seul élément chimique.

Dans cette classification périodique, on classe les éléments par numéro atomique croissant, sachant que l'on change de ligne à chaque fois que le nombre quantique principal (n) augmente d'une unité. Ainsi, pour la première ligne, n=1, pour la seconde, n=2, etc... Il y a 118 éléments dans la classification périodique aujourd'hui, avec seuls les 92 premiers qui sont des éléments dits naturels (présents naturellement sur Terre). Ainsi, en regardant la structure électronique des derniers éléments, on conclut que dans l'état actuel de la recherche, le nombre quantique principal maximal est n=7, ce qui signifie qu'il y a 7 lignes dans la classification périodique.

L'organisation du tableau est telle que selon une colonne, les éléments ont la même configuration électronique des couches de valence. Un électron est dit de valence s'il appartient à la couche ayant le nombre quantique le plus élevé de cet élément, ou s'il appartient à une sous-couche en cours de remplissage. On voit alors apparaître des blocs de remplissage de sous-couches dans le tableau : les blocs correspondent aux sous-chouches s, p, d, f, g, qui sont associées au nombre quantique secondaire.

On peut placer par exemple le carbone $(C:1s^22s^22p^2)$, et le fer $(Fe:[Ar]4s^23d^6)$. Transition: Pourquoi une telle organisation des lignes et des colonnes?

1.2 Périodicité de la classification [1] [3]

Pour répondre à cette question, nous allons tenter d'observer une des propriétés d'élements d'une colonne, celle des halogènes.

[Manip]: faire réagir des ions Cl^- , Br^- et I^- avec du nitrate d'argent. Un précipité se forme dans les trois cas (similitude). Introduire de l'ammoniac dans chacun des tubes, et seul le précipité AgCl se redissout.

On se rend compte qu'il y a des similitudes de comportement entre ces différents éléments qui sont dans la même colonne : la colonne des halogènes. Cependant, en poussant l'étude, on observe des différences : il y a évolution dans une colonne de différentes propriétés physico-chimiques.

La construction en colonnes est basée sur la structure électronique : dans une même colonne, chaque élément a le même type de configuration des électrons de valence. Les éléments de la première colonne (Xs^1) s'appellent les alcalins, ceux de la deuxième (Xs^2)

sont les alcalino-terreux, ceux de la pénultième (Xs^2Xp^5) les halogènes, et ceux de la dernière (Xs^2Xp^6) , particulièrement stables, sont les gaz nobles.

D'autres expériences permettent de montrer que les éléments de chaque colonnes ont des similitudes de comportement (tout en présentant une évolution dans la colonne). On associera alors les propriétés physico-chimiques de chaque élément aux électrons de valence. En effet ces derniers sont les plus périphériques de l'élément, ce sont donc eux qui pilotent la réaction de l'atome considéré avec l'environnement. De plus, les électrons de coeur ont tendance à écranter l'attraction dûe au noyau subie par les électrons de valence par répulsion électrostatique : les électrons de valence sont donc moins attirés par le noyau, et d'autant plus sensibles au milieu extérieur.

Transition: L'un des objectifs de l'organisation en classification périodique est de pouvoir prédire l'évolution des caractéristiques physico-chimiques d'un élément par rapport à un autre, simplement en étudiant leur position relative dans la classification périodique. Nous allons voir maintenant l'évolution de différentes propriétés en fonction de la position.

2 Evolution des propriétés physiques

La propriété physique la plus immédiate est l'état physique d'un élément.

2.1 Etat physique des dihalogènes [3]

[manip] : On présente l'état physique des trois dihalogènes $Cl_{2(g)}$, $Br_{2(l)}$, $I_{2(s)}$ à température ambiante : ces différentes molécules sont dans des états différents!

Plus un élément a un numéro atomique élevé, plus il a d'électrons, et donc plus il est polarisable. Or la cohésion entre molécules est assurée par les forces de Van der Waals, qui sont associées aux interactions électroniques, et qui sont donc d'autant plus grandes que le nombre d'électron est grand, càd que leur polarisabilité est grande. Ainsi, les températures de changement d'état sont de plus en plus élevées en descendant dans la colonne des halogènes $(T_{I_2} > T_{Br_2} > T_{Cl_2})$, ce qui correspond bien aux observations expérimentales.

Transition : On vient de voir que le nombre d'électrons global dans un élément a un effet sur les propriétés chimiques. Or le nombre d'électrons joue sur la taille de l'élément : on peut alors se demander comment cette taille varie dans la classification ?

2.2 Rayon atomique et énergie [2]

Il est assez difficile de donner une valeur du rayon d'un atome. Dans le cas des cristaux ou des molécules, il est possible d'étudier la distance entre les deux noyaux considérés (rayons métalliques, ioniques, ...), mais ces rayons sont a priori différents du rayon de l'élément considéré seul.

Si l'on veut définir la notion de rayon atomique (c'est-à-dire d'un élément seul), on utilise alors des modèles comme celui de Slater qui introduit une charge effective (Z^*) , et un nombre quantique principal (n^*) , prenant tous deux en compte l'écrantage. Dans ce modèle, une orbitale atomique n, l a les caractéristiques suivantes d'énergie et de rayon (avec a_0 le rayon de Bohr):

$$E_{n,l} = -13, 6\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \text{ et } R_{n,l} = a_0 \frac{n^2}{Z^*}$$
 (1)

Le rayon atomique correspond dans ce modèle au rayon de la dernière orbitale occupée.

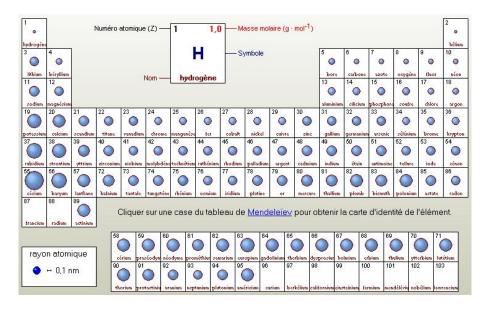


FIGURE 1 – Evolution des rayons atomiques dans le tableau périodique de Mendeleïev.

L'étude de l'évolution des rayons atomiques permet de mettre en exergue les comportements suivants, sachant que le rayon d'une orbitale est très majoritairement donné par son nombre quantique principal :

- dans une ligne, le rayon atomique diminue, car la charge du noyau augmente, et que l'écrantage reste sensiblement identique : les électrons de valence sont donc de plus en plus attirés par le noyau
- dans une colonne, le rayon atomique augmente, car pour une même structure électronique de valence, le nombre quantique principal augemente (il y a de plus en plus d'électrons de coeur)

On obtient aussi un comportement non-intuitif dans l'évolution selon une ligne, à savoir que plus il y a d'électrons de valence, plus le rayon est petit. Par contre, on peut

observer un changement brutal du rayon atomique en changeant de ligne, à savoir en passant d'un gaz noble à l'alcalin suivant : ceci précise bien l'importance des lignes dans la classification périodique.

Transition : Pour résumer une partie des caractéristiques relatives entre les différents éléments dues à leur configuration électronique, on introduit une grandeur : l'électronégativité.

2.3 Electronégativité [1] [2]

L'électronégativité est une grandeur relative sans dimension qui traduit la capacité d'un élément à attirer à lui les électrons dans un doublet de liaison :

- un élément attracteur a une électronégativité élevée et est dit électronégatif
- un élément donneur a une électronégativité faible et est dit électropositif

Pour donner une valeur numérique à cette grandeur relative, il nous faut construire une échelle. On en différencie deux : celle de Mulliken et celle de Pauling. Nous allons nous intéresser dans un premier temps à l'échelle de Mulliken, pour laquelle il faut en premier lieu définir deux énergies : l'énergie de première ionisation, et l'affinité électronique.

On définit l'énergie de première ionisation (EI) comme l'énergie minimale à fournir à l'atome gazeux dans son état fondamental pour arracher un électron :

$$Na_{(g)} \to Na_{(g)}^+ + e^-$$
, avec donc $EI = E(Na_{(g)}^+) - E(Na_{(g)})$ (2)

La courbe d'évolution (cf. transparent) nous permet d'observer plusieurs choses. L'énergie de première ionisation est toujours positive strictement, ce qui signifie qu'un cation isolé est toujours moins stable qu'un atome isolé. De plus, il y a une évolution périodique observable selon les lignes et les colonnes :

- dans une ligne, il y a augmentation globale de gauche à droite
- dans une colonne, il y a augmentation quand on va de bas en haut, car les électrons de valence sont de moins en moins écrantés par les électrons de coeur, et donc de plus en plus liés au noyau
- il existe des maxima locaux qui correspondent à la complétion d'une sous-couche ou d'une demi-sous-couche, ce qui rend le cation assez stable

On peut mettre en exergue des comportements particulièrement intéressants. Les gaz nobles correspondent à des maxima de EI, ce qui confirme leur stabilité particulière qui en fait des gaz très souvent inertes et monoatomiques. Les alcalins ont une EI faible car un électron de valence part facilement pour arriver à la configuration électronique du gaz noble précédent, qui est très stable. On voit donc que le passage d'une ligne à l'autre (gaz noble \rightarrow alcalin), il y a variation brutale de l'EI, ce qui appuie l'intérêt des lignes (notamment du changement de ligne), comme observé lors de l'étude des rayons atomiques.

L'affinité électronique (AE), quant à elle, est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'anion gazeux :

$$Cl_{(g)}^- \to Cl_{(g)} + e^-$$
 (3)

Contrairement à l'EI, l'affinité électronique peut être aussi négative, et elle est minimale pour les halogènes, l'anion de départ correspondant à la configuration de valence du gaz noble suivant.

A partir de ces deux énergies, l'électronégativité selon Mulliken s'écrit :

$$\chi_M = \frac{k}{2}(EI + AE), \text{ avec } k = 0,317eV^{-1}$$
(4)

Par exemple:

$$\begin{cases}
O_{(g)} + e^{-} \to O_{(g)}^{-} & -AE = -1,46eV \\
O_{(g)} \to O_{(g)}^{+} + e^{-} & +EI = +13,62eV
\end{cases} \text{ donc } \chi_{M}(O) = 2,39 \tag{5}$$

Le facteur k est un facteur de proportionnalité introduit pour rendre cette échelle adimensionnée, et la faire correspondre plus ou moins à l'échelle d'électronégativité selon Pauling, que nous abordons maintenant, et qui est la plus utilisée de nos jours en chimie.

L'échelle de Pauling exprime l'électronégativité à partir de l'énergie de liaison D_{A-B} définie comme l'énergie nécessaire pour que la molécule gazeuse considérée soit dissociée en atomes gazeux :

$$A - B_{(q)} \to A_{(q)} + B_{(q)}$$
, avec $D_{A-B} > 0$ en eV (6)

L'électronégativité selon Pauling s'écrit alors :

$$|\chi_P(A) - \chi_P(B)| = \sqrt{D_{A-B} - \sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}}}$$
 (7)

On utilise alors une valeur de référence qui est l'hydrogène ($\chi_P(H) = 2, 20$).

En comparant les deux échelles ont se rend compte que les valeurs sont sensiblement identiques, mais suffisamment éloignées pour qu'il y ait des inversions de priorité entre certains éléments. Par la suite, nous utiliserons l'échelle de Pauling. On peut noter plusieurs valeurs d'intérêt : $\chi_F = 3,98$, correspondant à l'atome le plus électronégatif existant sur cette échelle, $\chi_O = 3,44$, $\chi_C = 2,55$, etc...

L'évolution de l'électronégativité est alors la suivante :

- dans une ligne, l'électronégativité croît avec le numéro atomique (croît de gauche à droite)
- dans une colonne, l'électronégativité décroît avec le numéro atomique (croît de bas en haut)

Notons enfin que cette grandeur est aussi très utilisée en chimie organique pour comparer la réactivité de différents groupes sur une molécule.

Transition : A la lumière de ces quelques propriétés atomiques, nous allons maintenant observer et expliquer l'évolution de quelques propriétés chimiques.

3 Évolution des propriétés chimiques

3.1 Caractère oxydant-réducteur [1]

Nous allons tester l'évolution des caractères oxydants et réducteurs $(Ox_1 + Red_2 = Red_1 + Ox_2)$ selon une ligne et selon une colonne :

[manip]: Tester Na, Mg, S dans l'eau : seul Na réagit bien (Mg potentiellement s'il est bien décapé). Tester Mg, S par combustion dans O_2 , Mg réagit bien plus violemment que S, et est donc plus réducteur. Les équations de réaction associées sont : $Na + H_2O = Na^+ + 1/2H_2 + OH^-$, $Mg + 1/2O_2 = MgO$ et $S + O_2 = SO_{2(g)}$ (incolore) puis $SO_{2(g)} + 1/2O_2 = SO_{3(g)}$ (fumée blanche). Ainsi, le pouvoir oxydant suit l'ordre : S > Mg > Na.

Le pouvoir oxydant augmente selon une ligne de la classification périodique.

[manip] : Test des dihalogènes sur les halogénures :

- eau de chlore dans une solution de $KBr \rightarrow Br_2$ (rouge)
- eau de brome dans une solution de $KCl \rightarrow rien$ de visible
- eau de brome dans une solution de $KI \rightarrow I_2$ (brun)
- diiode dans une solution de $KBr \rightarrow rien$ de visible

On en déduit que les équations des réactions chimiques associées sont :

$$\begin{cases}
Cl_2 + 2Br^- = 2Cl^- + Br_2 \\
Br_2 + 2I^- = 2Br^- + I_2
\end{cases}$$
(8)

Ainsi dans une colonne, le caractère oxydant augmente en montant (de bas en haut). Pour expliquer ces comportements, il suffit de remarquer que les caractères oxydants et réducteurs des éléments sont très intimement liés à l'électronégativité :

- l'oxydant capte des électrons, il a donc une électronégativité grande
- le réducteur cède des électrons, il a donc une électronégativité faible

On peut donc en déduire que l'évolution du caractère oxydant sera la même que celle de l'électronégativité, et l'évolution du caractère réducteur sera l'inverse, c'est bien ce que l'on a observé via nos expériences.

On observe ainsi quelques comportements importants:

- les alcalins et alcalino-terreux sont très réducteurs
- les éléments de transition sont assez réducteurs (introduits plus loin)
- les hauts des colonnes 15 et 16 sont assez oxydants
- les dihalogènes, et le dioxygène sont très oxydants

3.2 Caractère acido-basique des oxydes [1]

Tous les éléments de la classification périodique, sauf les gaz nobles, forment des oxydes qui sont des espèces du type M_xO_y , selon la réaction :

$$xM + \frac{y}{2}O_2 = M_x O_y \tag{9}$$

On peut ensuite classer ces oxydes en fonction de leur comportement acido-basique dans l'eau :

- oxyde basique : $Na_2O + 2H^+ = 2Na^+ + H_2O$
- oxyde acide : $CO_2 + H_2O = H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$
- oxyde amphotère : $ZnO + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2O$ et $ZnO + H_2O + 2OH^- = Zn(OH)_4^{2-}$
- oxyde neutre si non soluble dans l'eau (ex : CO)

[manip]: Réaliser la combustion de Mg et S dans une bouteille remplie de O_2 . Tester avec des indicateurs colorés le pH de la solution aqueuse après avoir trempé les oxydes obtenus dedans. Le pH de la solution où le monoxyde de magnésium a été trempé est basique, et celui de la solution où le dioxyde de soufre s'est dissout est acide. Tester l'action de soude sur le chlorure d'aluminium $(Al(Cl)_3)$: formation d'un précipité $(Al(OH)_{3(s)})$ puis redissolution $(Al(OH)_4)$.

On observe que:

- $-Mg + 1/2O_2 = MgO(s)$ puis $MgO + 2H^+ = Mg^{2+} + H_20$: oxyde basique
- $S + O_2 = SO_{2(g)}$ puis $SO_{2(g)} + 1/2O_2 = SO_{3(g)}$, et enfin $SO_{3(g)} + H_2O = H_2SO_4$: oxyde acide
- $-Al^{3+} + 3HO^{-} = Al(OH)_{3(s)}$ et $Al(OH)_{3(s)} + HO^{-} = Al(OH)_{4}^{-}$: oxyde amphotère Dans ce cas, l'acidité des oxydes augmente quand on parcourt une ligne de gauche à droite, et la basicité va en sens inverse.

3.3 Caractère métallique [1] [4]

On distingue dans la classification périodique deux types d'éléments : les métaux (environ 80% des éléments) et les non-métaux. En considérant un corps pur simple usuel, un métal possède des propriétés optiques (éclat, pouvoir réflecteur), électriques et thermiques (électrons libres de conduction), et mécaniques particulières.

On peut définir de manière plus simple un métal :

- un métal est un élément dont au moins un oxyde a un caractère basique en solution aqueuse
- un non-métal est un élément dont tous les oxydes ont un caractère acide en solution aqueuse

Ainsi:

- $-CaO_{(s)} + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2O$: le calcium est un métal
- $-CO_2 + H_2O = H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$: le carbone est un non-métal
- $-N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3 = 2H^+ + 2NO_3^-$: l'azote est un non-métal

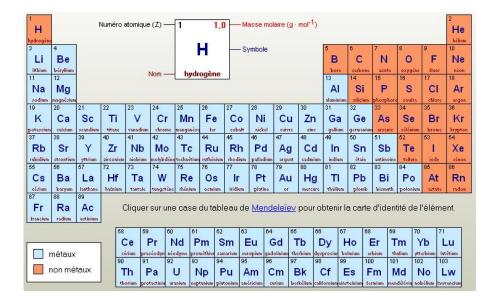


FIGURE 2 – Caractère métallique dans le tableau périodique de Mendeleïev.

Ainsi tous les non-métaux se trouvent à droite de la classification périodique, et les métaux se trouvent à gauche (exception faite de H). Notons que dans les métaux, on distingue un sous-groupe, les métaux de transition qui correspondent à tous les éléments ayant une sous-couche d en remplissage ou les éléments dont les cations ont une sous-couche d en remplissage.

Conclusion

L'étude que nous avons faite sur la classification périodique permet de l'utiliser comme un réel outil de prévision des réactivités des différents éléments, ainsi que des oxydes associés. Notamment, l'électronégativité rassemble un nombre conséquent d'informations, et permet une étude plus aisée de la réactivité des différents groupements composant une molécule en chimie organique. Finalement, l'étude présentée sur les énergies de première ionisation met en exergue l'importance des gaz nobles, et on peut extrapoler le fait que les assemblages moléculaires (des éléments des premières lignes de la classification) vont avoir tendance à entourer chaque élément de suffisamment d'électrons pour que leur entourage électronique corresponde au maximum à celui du gaz noble qui suit : pour la ligne 2, on parle de règle de l'octet, car le gaz noble de cette ligne, l'argon, a huit électrons de valence. Nous verrons cette règle plus en détails dans le prochain cours sur les structures de Lewis.