

LC16 – CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : MPSI

Bibliographie

✎ *E.S.P.A.C.E. 2020 et 2012,*

→ Base principale

Prérequis

- notions de pH (collège)
- tableaux d'avancement
- constantes de réaction

Expériences

- ☞ Mesures de pH diverses
- ☞ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1	La classification périodique de Lavoisier à nos jours	2
1.1	Evolution de la classification	2
1.2	La classification actuelle	4
2	Explication quantique de la classification périodique	5
2.1	Nombres quantiques	5
2.2	Règles de remplissage	6
2.3	Configuration électronique et place dans la classification périodique	7
3	Propriétés chimiques dans la classification périodique	7
3.1	Les gaz nobles	7
3.2	Caractère réducteur des alcalins	8
3.3	Caractère oxydant des halogènes	8

1 La classification périodique de Lavoisier à nos jours

1.1 Evolution de la classification

Même si l'histoire retient plus ou moins aujourd'hui l'idée d'un tableau périodique établi par Mendeleïev dans un éclair de génie, la construction de la classification provient en réalité d'une longue succession d'idées issues de nombreux chimistes, et ce sur plus d'un siècle.

En 1789, Lavoisier est un des premiers scientifiques à définir la notion d'élément chimique comme une substance simple qui ne peut être décomposée en d'autres substances. Il proposa alors une première catégorisation des substances connues à l'époque en dénombrant 4 catégories : les éléments impondérables, les métaux, les non-métaux et les terres. On a donc une première notion de classification mais celle-ci est faite de manière peu organisée et ne tient pas compte de la réactivité, l'ordre est simplement alphabétique.

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.
		Chaleur.
		Principe de la chaleur.
	Calorique.....	Fluide igné.
		Feu.
		Matière du feu & de la chaleur.
	Oxygène.....	Air déphlogistiqué.
		Air empiréal.
		Air vital.
		Base de l'air vital.
Substances simples non métalliques oxidables & acidifiables.	Azote.....	Gaz phlogistiqué.
		Mofetè.
		Base de la mofetè.
	Hydrogène.....	Gaz inflammable.
		Base du gaz inflammable.
	Soufre.....	Soufre.
	Phosphore.....	Phosphore.
	Carbone.....	Charbon pur.
	Radical muriatique.	Inconnu.
	Radical fluorique..	Inconnu.
Substances simples métalliques oxidables & acidifiables.	Radical boracique..	Inconnu.
	Antimoine.....	Antimoine.
	Argent.....	Argent.
	Arsenic.....	Arsenic.
	Bismuth.....	Bismuth.
	Cobalt.....	Cobalt.
	Cuivre.....	Cuivre.
	Étain.....	Étain.
	Fer.....	Fer.
	Manganèse.....	Manganèse.
Substances simples salifiables terreuses.	Mercure.....	Mercure.
	Molybdène.....	Molybdène.
	Nickel.....	Nickel.
	Or.....	Or.
	Platine.....	Platine.
	Plomb.....	Plomb.
	Tungstène.....	Tungstène.
	Zinc.....	Zinc.
	Chaux.....	Terre calcaire, chaux.
	Magnésie.....	Magnésie, base du sel d'Épſom.
	Baryte.....	Barote, terre pesante.
	Alumine.....	Argile, terre de l'alun, base de l'alun.
	Silice.....	Terre siliceuse, terre vitrifiable.

FIGURE 1 – Classification des éléments simples de Lavoisier

En 1859, Jean-Baptiste Dumas reprend l'idée de Dalton de classer les éléments par leur masse atomique et se rend compte que lorsque l'on trie les éléments par ordre de masse atomique croissante, alors on observe une périodicité dans les propriétés chimiques associées à chaque éléments.

Par exemple si l'on prend le quadruplet d'éléments {F, Cl, Br, I} et le quadruplet d'éléments {Mg, Ca, Sr, Ba} dont il a été mis en évidence qu'ils ont des propriétés chimiques similaires, on remarque que pour passer d'un atome à l'autre du quadruplet, il faut ajouter environ la même masse atomique pour les deux quadruplets. Cette propriété a été mise en évidence avec de nombreuses autres tétrades et a ainsi introduit un concept fondamental de la classification : sa périodicité.

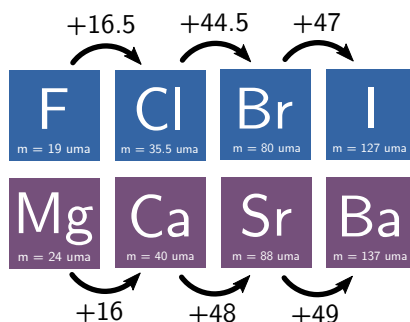


FIGURE 2 – Périodicité des tétrades

Les chimistes ont alors fait plusieurs tentatives pour organiser les éléments connus en respectant cette périodicité mais un tournant fut marqué par l'idée de W. Odling dans les années 1960 de laisser des cases vides parfois pour respecter la périodicité et en supposant que ces cases correspondaient à des éléments par encore découverts.

C'est notamment en reprenant cette idée que Mendeleïev a proposé sa célèbre classification périodique en 1870. Elle se présente sous la forme d'un tableau qui recense tous les éléments découverts ou des cases vides par ordre de masse atomique croissante, enfin presque ! En effet, Mendeleïev a préféré faire primer la réactivité chimique face à la masse atomique et a ainsi inversé certains éléments en ce sens. Il ne le savait pas mais, ce faisant il avait en fait classé les éléments par Z croissants et c'est là la grande force de cette classification. Cette dernière présentation du tableau périodique est alors un tour de force puisqu'elle permet non seulement de prédire des éléments encore non découverts mais qui plus est de prévoir leur réactivité.

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 = Co = 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	Am = 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 = 75,5	Th = 118?		

Д. Менделѣевъ

FIGURE 3 – Tableau périodique proposé par Mendeleïev

Depuis celle proposée par Mendeleïev, la classification périodique continue d'évoluer, essentiellement par la découverte de nouveaux éléments de plus en plus instables et complexes à isoler. Sa forme actuelle est la suivante :

IUPAC Periodic Table of the Elements

1										2																																																																															
1 H hydrogen 1.008 (1.0078, 1.0082)										2 He helium 4.0026																																																																															
2										Key:										13										14										15										16										17										18																			
3 Li lithium 6.94 (6.938, 6.997)					4 Be beryllium 9.0122					atomic number Symbol name conventional atomic weight standard atomic weight					5 B boron 10.81 (10.806, 10.821)					6 C carbon 12.011 (12.009, 12.012)					7 N nitrogen 14.007 (14.006, 14.008)					8 O oxygen 15.999 (15.999, 16.000)					9 F fluorine 18.998 (18.998, 19.000)					10 Ne neon 20.180 (20.180, 20.180)																																																	
11 Na sodium 22.990 (22.989, 22.991)					12 Mg magnesium 24.305 (24.304, 24.307)					3					4					5					6					7					8					9					10					11					12					13 Al aluminum 26.982 (26.981, 26.983)					14 Si silicon 28.086 (28.086, 28.087)					15 P phosphorus 30.974 (30.973, 30.976)					16 S sulfur 32.06 (32.059, 32.078)					17 Cl chlorine 35.45 (35.446, 35.453)					18 Ar argon 39.95 (39.942, 39.963)				
19 K potassium 39.098 (39.096, 39.100)					20 Ca calcium 40.078(4) (40.078, 40.078)					21 Sc scandium 44.956 (44.955, 44.957)					22 Ti titanium 47.867 (47.867, 47.867)					23 V vanadium 50.942 (50.942, 50.942)					24 Cr chromium 51.996 (51.996, 51.996)					25 Mn manganese 54.938 (54.938, 54.938)					26 Fe iron 55.845(2) (55.845, 55.845)					27 Co cobalt 58.933 (58.933, 58.933)					28 Ni nickel 58.693 (58.693, 58.693)					29 Cu copper 63.546(3) (63.546, 63.546)					30 Zn zinc 65.38(2) (65.382, 65.382)					31 Ga gallium 69.723 (69.723, 69.723)					32 Ge germanium 72.630(8) (72.630, 72.630)					33 As arsenic 74.922 (74.922, 74.922)					34 Se selenium 78.971(8) (78.971, 78.971)					35 Br bromine 79.904 (79.904, 79.904)					36 Kr krypton 83.798(2) (83.798, 83.798)				
37 Rb rubidium 85.468 (85.468, 85.468)					38 Sr strontium 87.62 (87.62, 87.62)					39 Y yttrium 88.906 (88.906, 88.906)					40 Zr zirconium 91.224(2) (91.224, 91.224)					41 Nb niobium 92.906 (92.906, 92.906)					42 Mo molybdenum 95.95 (95.95, 95.95)					43 Tc technetium 98.906 (98.906, 98.906)					44 Ru ruthenium 101.07(2) (101.07, 101.07)					45 Rh rhodium 102.91 (102.91, 102.91)					46 Pd palladium 106.42 (106.42, 106.42)					47 Ag silver 107.87 (107.87, 107.87)					48 Cd cadmium 112.41 (112.41, 112.41)					49 In indium 114.82 (114.82, 114.82)					50 Sn tin 118.710 (118.710, 118.710)					51 Sb antimony 121.76 (121.76, 121.76)					52 Te tellurium 127.603 (127.603, 127.603)					53 I iodine 126.905 (126.905, 126.905)					54 Xe xenon 131.29 (131.29, 131.29)				
55 Cs caesium 132.91 (132.91, 132.91)					56 Ba barium 137.33 (137.33, 137.33)					57-71 lanthanoids					72 Hf hafnium 178.49(2) (178.49, 178.49)					73 Ta tantalum 180.95 (180.95, 180.95)					74 W tungsten 183.84 (183.84, 183.84)					75 Re rhenium 186.21 (186.21, 186.21)					76 Os osmium 190.23(3) (190.23, 190.23)					77 Ir iridium 192.22 (192.22, 192.22)					78 Pt platinum 195.08 (195.08, 195.08)					79 Au gold 196.97 (196.97, 196.97)					80 Hg mercury 200.59 (200.59, 200.59)					81 Tl thallium 204.38 (204.38, 204.38)					82 Pb lead 207.2 (207.2, 207.2)					83 Bi bismuth 208.98 (208.98, 208.98)					84 Po polonium 209 (209, 209)					85 At astatine 210 (210, 210)					86 Rn radon 222 (222, 222)				
87 Fr francium					88 Ra radium					89-103 actinoids					104 Rf rutherfordium					105 Db dubnium					106 Sg seaborgium					107 Bh bohrium					108 Hs hassium					109 Mt meitnerium					110 Ds darmstadtium					111 Rg roentgenium					112 Cn copernicium					113 Nh nihonium					114 Fl flerovium					115 Mc moscovium					116 Lv livermorium					117 Ts tennessine					118 Og oganeson				

[illegible]

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 1 December 2018.
Copyright © 2018 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.



FIGURE 4 – Classification périodique IUPAC

Les éléments y sont rangés par ordre de numéro atomique, ou nombre de protons, croissants. Ce tableaux est formé de 7 lignes, aussi appelées périodes, et de 18 colonnes qui regroupent les éléments par familles, présentant une réactivité similaire, pour la plupart déjà identifiées bien avant Mendeleiev. Les familles principales à connaître sont les suivantes :

- Colonne 1 : Alcalins
- Colonne 2 : Alcalino-terreux
- Colonne 16 : Chalcogènes
- Colonne 17 : Halogènes
- Colonne 18 : Gaz nobles

Il est aussi possible de classer ces éléments plus généralement en séparant les métaux des non-métaux.

																		Non-métaux																																																				
1	H																																2	He																																				
3	Li																4		Be																																																			
Métaux																		Métalloïdes																																																				
11	Na																12		Mg																																																			
← caractère métallique croissant																																																																						
19	K		20		Ca		21		Sc		22		Ti		23		V		24		Cr		25		Mn		26		Fe		27		Co		28		Ni		29		Cu		30		Zn		31		Ga		32		Ge		33		As		34		Se		35		Br		36		Kr	
37	Rb		38		Sr		39		Y		40		Zr		41		Nb		42		Mo		43		Tc		44		Ru		45		Rh		46		Pd		47		Ag		48		Cd		49		In		50		Sn		51		Sb		52		Te		53		I		54		Xe	
55	Cs		56		Ba		57		La		72		Hf		73		Ta		74		W		75		Re		76		Os		77		Ir		78		Pt		79		Au		80		Hg		81		Tl		82		Pb		83		Bi		84		Po		85		At		86		Rn	
87	Fr		88		Ra		89		Ac																																																													
caractère métallique croissant																																																																						

FIGURE 5 – Classification périodique et caractère métallique

Cette classification, présente dans toutes les classes et dans tous les laboratoires de chimie est aujourd'hui un outil incontournable. Toutefois, après ce bref historique, une question subsiste. Comment peut-on expliquer la périodicité des propriétés chimiques? Pour cela il va falloir avoir recours à la théorie quantique, qui est venue conforter cette organisation pré-établie.

2 Explication quantique de la classification périodique

L'origine de la classification périodique actuelle est quantique. Nous allons étudier comment elle permet d'accéder rapidement à la structure électronique d'un élément à partir de son numéro atomique.

2.1 Nombres quantiques

Le comportement d'un électron dans un atome est déterminé par un ensemble de nombres appelés nombres quantiques.

Nombre quantique n n constitue le nombre quantique principal, c'est un entier positif non nul quelconque. Il détermine la couche quantique à laquelle appartient l'électron. Le nombre quantique n quantifie l'énergie de l'électron pour un ion hydrogénoïde (cad un ion qui ne possède qu'un seul électron) :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \quad (1)$$

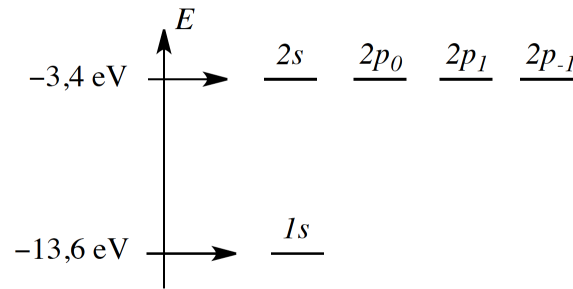
en eV. Pour les autres atomes, n ne suffit plus à décrire l'état de l'électron et on a besoin d'autres nombres.

Nombre quantique l Le nombre quantique l constitue le nombre quantique secondaire, ou azimutal. Il prend les n valeurs entières comprises entre 0 et $n-1$ (inclus) et détermine la sous-couche à laquelle appartient l'électron. En général la valeur de l est indiquée par une lettre (**cf tableau sur slide**) Dans le cas général l'énergie de l'électron dépend de n et l .

Nombre quantique m (ou m_l) Le nombre quantique m (noté aussi m_l) est le nombre quantique magnétique. Il prend les valeurs entières comprises entre $-l$ et $+l$ (inclus). m peut être interprété comme la multiplicité de la sous-couche électronique. L'énergie de l'électron ne dépend pas de m .

La donnée de n, l, m définit une fonction mathématique appelée orbitale atomique, qui décrit complètement l'électron dans l'atome, à l'exception d'un degré de liberté interne : le spin, traduit par un nombre quantique s qui peut valoir ± 1 .

On peut à présent déterminer les orbitales atomiques associées aux deux premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène (faire le lien avec les nombres quantiques précédemment introduits) :



2.2 Règles de remplissage

Établir une configuration électronique signifie indiquer la répartition des électrons de l'ion ou de l'atome au sein des différentes orbitales possibles (1s, 2s, 2p. . .). Le nombre d'électrons occupant une orbitale est indiqué en exposant : ainsi la configuration 1s² signifie que deux électrons occupent une orbitale 1s (c'est-à-dire qu'ils sont décrits par une orbitale atomique caractérisée par les nombres quantiques $n = 1$ et $l = 0$). Le remplissage des différentes orbitales est soumis aux règles suivantes :

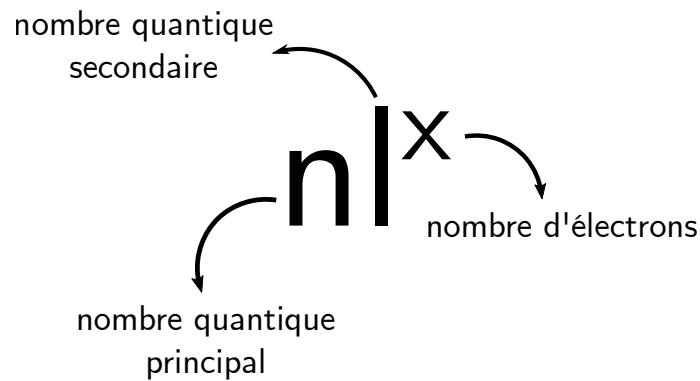
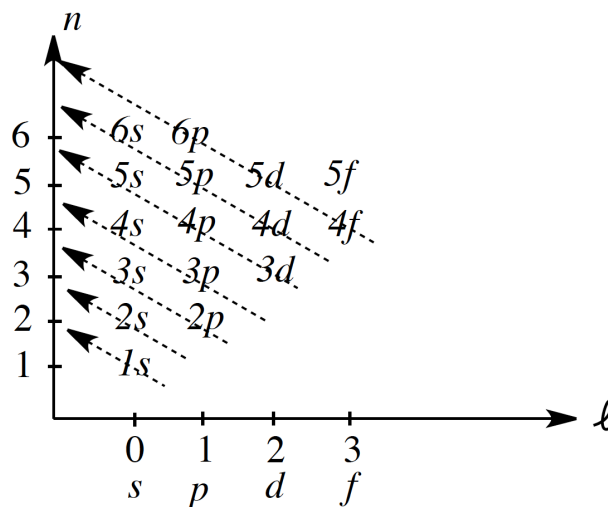


FIGURE 6 – Caption

Principe d'exclusion de Pauli Deux électrons ne peuvent pas avoir les 4 mêmes nombres quantiques. Autrement dit, une orbitale électronique ne peut être occupée que par 2 électrons au maximum.

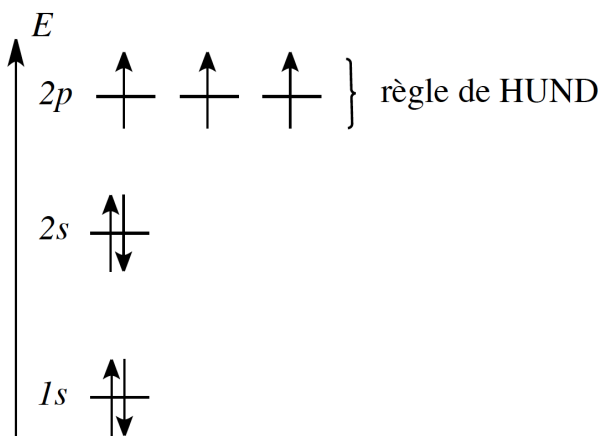
Règle de Klechkowski On remplit les orbitales atomiques par ordre d'énergies croissantes. Cela correspond (à part quelques exceptions) à les remplir par ordre de $n + l$ croissant, et à $n + l$ égaux par ordre de n croissant. Ainsi l'ordre de remplissage des orbitales est 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d... Il y a un moyen mémotechnique :



Exemple : configuration électronique de Fe ($Z = 23$)

Cependant, comment remplir des orbitales électroniques de même niveau d'énergie (dites dégénérées), par exemple les 3 orbitales 2p ?

Règle de Hund 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. Par exemple pour la configuration électronique de l'azote :



Deux catégories d'électrons sont distinguées : les électrons de coeur (internes et peu engagés dans la réactivité chimique) et les électrons de valence (qui régissent la réactivité). Au sein d'une configuration électronique, les électrons de valence sont les électrons de nombre quantique n le plus élevé auxquels sont ajoutés le cas échéant les électrons d'une sous-couche non saturée. Par opposition, tous les autres électrons sont qualifiés d'électrons de coeur.

Exemple : électrons de valence du Fer.

2.3 Configuration électronique et place dans la classification périodique

La classification périodique rassemble tous les éléments chimiques connus, classés par numéro atomique Z croissant. La place d'un élément est donnée par sa configuration électronique. Chaque ligne de la classification (ou période) est associée à un nombre quantique principal n : la n -ième ligne débute par le remplissage de l'orbitale ns . Ch Pour $n = 1, 2, 3$, on remplit ainsi $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$. On distingue ainsi les blocs s et p , qui contiennent les éléments dont la dernière orbitale est respectivement s ou p . À partir de $n = 4$, on commence à remplir des orbitales de $n-1$ avant d'avoir complété la couche n . Il apparaît alors un troisième bloc entre les blocs s et p , le bloc d . On remplit donc $4s$ puis $3d$ selon Klechkowski, puis $4p$.

Par construction, chaque colonne (ou famille) rassemble donc des éléments possédant souvent la même structure électronique de valence (un même nombre d'électrons de valence occupant le même type d'orbitales). Dans la mesure où les électrons de valence gouvernent le comportement des éléments chimiques, les éléments situés dans une même colonne possèdent ainsi des propriétés chimiques comparables, par exemple : Li/K , F/Cl ... On distingue ainsi plusieurs familles d'éléments aux propriétés semblables à cause de leur structure de valence commune :

- colonne 1 = alcalins : très réactifs, brillants, mous...
- colonne 2 = alcalino-terreux, nommés ainsi car leurs oxydes proviennent de la terre,
- colonne 17 = halogènes, étymologiquement, signifie "engendre des sels", notamment en réaction avec un métal.
- colonne 18 = les gaz nobles, inertes chimiquement car ne possèdent pas d'électrons de valence.

La classification périodique réalise donc bien son objectif initial de rendre compte des caractéristiques communes à certains éléments. Étudions plus précisément l'évolution de certaines propriétés dans le tableau.

3 Propriétés chimiques dans la classification périodique

3.1 Les gaz nobles

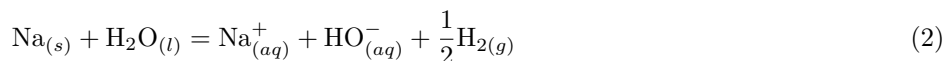
Les gaz nobles, aussi appelés gaz rares, constituent la dernière colonne de la classification périodique. Possédant une couche électronique externe saturée, ce sont des composés particulièrement inertes d'un point de vue chimique.

Cela ne signifie pas toutefois qu'ils ne sont d'aucun intérêt. Par exemple, le néon et l'argon ont beaucoup été utilisés dans les ampoules à incandescence du fait justement de cette inertie chimique en plus du fait de présenter un spectre d'émission dans le visible.

3.2 Caractère réducteur des alcalins

Comme on l'a vu précédemment, les alcalins, qui constituent la première colonne du tableau périodique, ont une faible électronégativité. Cela signifie que leurs électrons de valence sont peu liés à l'atome et que donc ce dernier est susceptible de donner un électron à un autre atome. On parle alors de réducteur, comme vous l'avez déjà vu en première.

Cette déduction se vérifie par l'expérience. Lorsque l'on met en contact un alcalin et de l'eau, une réaction d'oxydoréduction violente a lieu, du fait du fort caractère réducteur des alcalins.



Possibilité de passer la vidéo

Toutefois, si tous les alcalins possèdent cette propriété, ils ne possèdent pas tous la même électronégativité et c'est pourquoi la réaction n'est pas aussi violente dans les différents cas.

3.3 Caractère oxydant des halogènes

p 122 **Fosset** pour l'explication théorique, **Cachau** pour le protocole. Analysons les résultats expérimentaux :

- la première expérience montre que le dibrome oxyde les ions iodure en diiode selon le bilan : $\text{Br}_2 + 2 \text{I}^- = \text{I}_2 + 2 \text{Br}^-$
- La deuxième et la troisième expérience montrent que le diiode n'oxyde pas les ions bromure et que le dibrome n'oxyde pas les ions chlorure.
- La quatrième expérience montre que le diiode n'oxyde pas les ions chlorure.

Le dibrome se révèle donc meilleur oxydant que le diiode, mais le dibrome est moins oxydant que le dichlore. Le diiode est moins oxydant que le dichlore. Le pouvoir oxydant est donc croissant dans la liste $\text{I}_2 - \text{Br}_2 - \text{Cl}_2$. Le pouvoir oxydant augmentant avec l'électronégativité, on peut en déduire que plus on monte dans une colonne de la classification périodique, plus l'électronégativité augmente.

Questions

- Pourquoi on appelle ça des "terres" ?
- Autres exemples de périodicité observée expérimentalement ? pentades
- Une application à l'halogénure d'argent ? En photographie
- Quelle est la première case vide à avoir été comblée dans la classification de Mendeleïev ? Le gallium (historiquement retentissant)
- Quel est le dernier élément stable de la classification périodique ? Le plomb (débat possible pour Bi skip)
- Quel est le premier élément instable ? Tc, puis Pm qui sont synthétiques et correspondent à des trous dans la vallée de stabilité.
- Citer et expliquer des exceptions à la règle de Klechkowski. $ns^2(n-1)d^4 \rightarrow ns^1(n-1)d^5$ pour donner deux sous-couches à demi remplies. ex : Cr.
- Et des exceptions pour les ions ? Les électrons ns partent avant les $(n-1)d$.
- Est-ce utile d'aborder les exceptions à la règle de Klechkowski en MPSI ?
- Définir l'électronégativité. Existe-t-il d'autres définitions ? Def de Pauling, de Mulliken.
- Pour le lien électronégativité-liaison regarder le triangle de Ketelaar-Van Arkel (orthographe non contractuelle).

- Qu'est ce qu'un pseudo-hallogène? Un groupement moléculaire avec les propriétés d'un halogène (forme des liaisons simples, grande électronégativité). Ex : nitrile -CN, tosyl -TsO.
- Une idée de TP possible autour de ce chapitre? Plutôt en association avec un autre chapitre, celui là est plutôt pauvre en expériences.
- D'habitude on traite nombres quantiques et classification périodique dans le même chapitre. Tu aurais mis quoi dans le chapitre qui aurait traité les nombres quantiques de tes prérequis? L'énergie des hydrogénoïdes, les sens des nb quantiques.

QVR Un élève refuse de se mettre en binôme avec une fille comment réagis-tu?

Remarques

- C très bien.
- Le plan s'impose
- Peut-être mieux définir les métaux de transition et les lanthanides.
- La dernière manip était stylée mais attention on ne voyait pas bien les 2 phases de loin, il faut peut-être diluer.