

# LC 16 – Classification périodique (CPGE)

30 mars 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

*L'électronégativité c'est relatif. Mais ça encore c'est relatif.*  
MULLIKEN

## Niveau : CPGE

### Bibliographie

- ↗ Hprépa PCSI (couverture bleue) → Le cours et les notions (attention charge effective hors programme)
- ↗ Dunod Chimie MPSI, Fosset → pour coller au programme de MPSI
- ↗ Grécias PCSI Chimie → idées de manipulations qualitatives, acido-basicité des oxydes.
- ↗ JFLM 2 → expérience de précipitation des halogénures d'argent
- ↗ <https://www.ptable.com/>, → Tableau périodique interactif
- ↗ [culturesciences.chimie.ens.fr](http://culturesciences.chimie.ens.fr), eduscol → Historique et images pour le diapo sur l'historique.
- ↗ Wikipédia, **Tableau périodique, alcalins, alcalino-terreux** → Riche en informations, étymologies, images.

### Prérequis

- Description quantique de l'atome : nombres quantiques, principe de Pauli.
- Structure électronique de l'atome : règle de Klechkowski, règle de Hund, électrons de valence, de coeur.
- Réactions d'oxydoréduction.
- Réactions acido-basiques.
- Représentation de Lewis
- Polarisabilité, interactions de Van der Waals.

### Expériences

- ☞ Précipitation des halogénures d'argent
- ☞ Sodium dans l'eau
- ☞ Acido-basicité des oxydes

## Table des matières

<b>1</b>	<b>La construction de le classification périodique des éléments</b>	<b>3</b>
1.1	Notion d'élément . . . . .	3
1.2	Historique de la classification . . . . .	3
1.3	Les éléments du tableau périodique . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Lien entre classification périodique et structure électronique de l'atome</b>	<b>6</b>
2.1	Electrons de coeur et électrons de valence . . . . .	6
2.2	Lien avec la classification périodique, notion de bloc . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Applications de la classification périodique des éléments</b>	<b>7</b>
3.1	Stabilité des ions . . . . .	7
3.2	Evolution de la polarisabilité d'un atome . . . . .	8
3.3	Électronégativité d'un atome . . . . .	8
3.4	Bonus . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Passage</b>	<b>10</b>
4.1	Timing . . . . .	10
4.2	Questions du correcteur : Guillaume George . . . . .	10
4.3	Commentaires du correcteur : Guillaume George . . . . .	11

<b>5 Compléments/Questions des années précédentes</b>	<b>11</b>
5.1 Questions des années précédentes/hypothétiques : . . . . .	11
5.2 Retour des années précédentes : . . . . .	12
<b>6 Annexe</b>	<b>12</b>
6.1 Programme du lycée . . . . .	12
6.2 Les éléments du tableau . . . . .	12
6.3 Historique . . . . .	14
6.4 Définitions . . . . .	15
6.5 Généralités sur la classification périodique . . . . .	15
6.6 Divers . . . . .	16
6.7 Grandeurs . . . . .	16

## Guide de lecture

On a mis en italique les compléments d'information, pas nécessaires de mentionner à l'oral, mais utiles pour les questions. D'autres compléments non présentés ici ont été mis en annexe.

## Objectifs pédagogiques

Les messages forts à faire passer : (i) justification empirique de la classification périodique (ii) lien entre structure électronique de l'atome et classification périodique (iii) prévision de l'évolution de grandeurs en lisant la position dans le tableau périodique et applications à l'interprétation de réactions.

## Introduction

La classification périodique des éléments chimiques a déjà été vue au lycée, mais on va la revisiter à la lumière de la structure de l'atome donnée par la mécanique quantique, abordée dans un hypothétique cours précédent. Or, la classification périodique avait été proposée en 1869 par Mendeleïev, bien avant la connaissance de la structure électronique des atomes. Comment se fait-il que cette classification ait survécu à la révolution de la mécanique quantique ? On va retracer le démarche historique qui a conduit à la classification périodique des éléments et voir en quoi elle a été justifiée par la mécanique quantique. On va ensuite apprécier la puissance prédictive de la classification périodique, qui permet des estimations rapides en oxydoréduction, réactions acido-basiques ainsi qu'en chimie organique.

## 1 La construction de la classification périodique des éléments

### 1.1 Notion d'élément

- Avant de parler de classification, on va tout d'abord définir la notion d'élément. La définition moderne d'un élément chimique est l'ensemble des atomes dont le noyau compte un nombre donné de protons. Ce nombre, noté  $Z$ , est le numéro atomique de l'élément. Les éléments chimiques peuvent se combiner entre eux au cours de réactions chimiques pour former des espèces chimiques.
- Mais à l'époque, les scientifiques ne connaissaient pas le proton et ne savaient encore moins déterminer combien il y en a dans le noyau d'un atome. Ils définissaient un élément comme une substance pure qui ne peut se décomposer en substances plus simples. Au début du XVII<sup>e</sup> siècle, on ne connaissait que 12 éléments, la plupart connus depuis l'antiquité. Mais ensuite, à partir du XVIII<sup>e</sup> siècle, on découvre de nombreux autres éléments (cf. tableau diapo), d'où un besoin de les classer pour mieux les comprendre et transmettre le savoir de la chimie.

### 1.2 Historique de la classification

On va retracer l'historique de ce cheminement de pensée qui a aboutit à la classification de Mendeleïev, à l'origine de la classification actuelle.

#### Classification du tableau périodique.[diapo]

- Au début, les éléments étaient simplement listés. En 1789, Lavoisier classe les 33 éléments connus par familles de propriétés similaires. Mais elle présente le défaut qu'elle constitue encore de longues listes où par exemple les métaux sont classés ordre alphabétique, ordre arbitraire. *Il donne des noms aux corps composés, évoquant ses constituants et pas celui qui l'a découvert, à partir de racines grecques et latines. Ex : le sucre de Saturne devient l'acétate de plomb.*
- A partir des travaux de John Dalton en 1804, les chimistes sont capables de déterminer les masses atomiques relatives. *En séparant des composés gazeux par distillation, ils mesuraient le volume et la masse du gaz et utilisaient la loi d'Avogadro-Ampère : "des volumes égaux de gaz, pris à la même température et à la même pression, contiennent le même nombre de molécules" pour remonter à la masse atomique relative. En fait, pour remonter à la masse atomique réelle, il faut connaître la constante d'Avogadro, mesurée par Jean Perrin en 1913.*
- *C'est donc en partant de l'expérience que les chimistes ont classé les éléments en suivant d'une part l'ordre des masses atomiques et d'autre part, et c'est le plus important, les similitudes de comportement physico-chimique.*
- 1817 : Johann Döbereiner classe les éléments en fonction de leur réactivité chimique par groupes de trois, les triades : alcalino-terreux Ca, Sr, Ba, alcalins Li, Na, K, halogènes Cl, Br, I. *L'élément intermédiaire d'une triade a la masse atomique qui est la moyenne arithmétique des deux autres.*

- 1862 : De Chancourtois classe les éléments chimiques par masse atomique croissante sur un cylindre divisé en seize parties, en séquence hélicoïdale. Cela représente une avancée conceptuelle : sa structure révèle la *périodicité* des propriétés des éléments. Les éléments aux propriétés similaires apparaissent alignés verticalement sur ce cylindre, appelé vis tellurique. *Il retrouve certaines triades et tétrades alignées (ex : O :16, S :32, Se :79, Te :128). Son classement ne retient pas l'attention de la communauté scientifique MAIS il est d'une grande avancée d'un point de vue conceptuel.*
- *Kremers puis Newlands : classification bidimensionnelle, en rangeant par masse atomique croissante. Newlands propose 7 familles et une "loi des octaves". Avancées : Périodicité globale jusqu'au Ca. Inversion du Te et I. 1er à prévoir des éléments. Identification d'une nouvelle triade Si-Sn avec élément médian à découvrir (Ge). Faiblesses : Absence de case vide. Problème de périodicité. Poids atomiques incorrects. Que 51 éléments (sur 60). Mal accueilli par ses pairs.*
- *Notion d'éléments manquants par William Odling (~1860). Avancées : 1er à introduire des places vacantes. Pt, Hg, Th et Pb dans les bons groupes. 57 éléments sur 60 connus à l'époque. Fidèle à l'ordre de croissance des poids atomiques. Faiblesses : Régression dans les publications suivantes. Action négative à l'encontre de Newlands (?).*
- *Introduction de la valence par Lothar Meyer (1870) 1864 : Première édition du tableau à 28 éléments, classés en 6 familles : vers la forme moderne. 1868 : Second tableau : véritable classification périodique (comprenant même les métaux de transition). Avancées : Périodes de longueurs variables. Il réorganise tout l'exposé de la chimie minérale à partir de sa classification. Pas de correction de poids atomiques. N'anticipe pas les propriétés des éléments manquants.*
- Entre la vis tellurique et la classification de Mendeleiev, plusieurs classements par masse atomique croissante et similarités des propriétés physico-chimiques ont été proposées. La notion d'élément manquant est apparue dans les années 1860 (William Odling).
- 1869 : Mendeleiev propose la forme actuelle du tableau périodique, avec 63 éléments. Il les classe aussi par masse atomique croissante, en mettant en exergue les similitudes de comportement chimique, quitte à **inverser l'ordre** des masses atomiques pour certains éléments. La force de son tableau est son **caractère prédictif** : il comportait des cases vides mais permettait de prévoir les propriétés physico-chimiques des éléments qui ont été plus tard découverts. Par exemple, il prédit l'existence et les propriétés d'un élément similaire au silicium, qui se révèle être le germanium découvert en 1886, et dont les propriétés correspondent aux prédictions de Mendeleiev. (tableau prédictions de Hprepa, mis sur diapo) *Idem, découverte "prédite" du gallium (1875), proche de l'aluminium.*
- 1913 : avec l'étude des spectres rayons X des éléments, Moseley corrèle la place d'un élément dans le tableau périodique avec le numéro atomique Z. On réalise que les inversions proposées par Mendeleiev correspondaient à un classement par Z croissant. Le tableau périodique est alors classé par numéro atomique Z plutôt que masse atomique.
- 2016 : la 7e ligne du tableau périodique a été complétée en 2016. Ces nouveaux éléments sont issus de désintégrations radioactives et sont instables avec une courte durée de vie <1s.

On montre le tableau actuel.

### 1.3 Les éléments du tableau périodique

- Comment lire le tableau ? Sur une case, on lit deux informations fondamentales : le numéro atomique Z qui est le nombre d'électrons ou de protons. *La masse atomique en unité de masse atomique définie relativement au carbone 12 est une valeur moyenne sur les isotopes pondérés par l'abondance. Tous les isotopes d'un élément habitent donc la même case. L'unité de masse de masse atomique (uma) est définie de manière relative par : l'atome de carbone  $^{12}_6\text{C}$  a une masse de 12 uma.*
- Avec les couleurs, on distingue les métaux des non-métaux. Les métaux sont de bons conducteurs thermiques et électriques, malléables, ductiles, forment des oxydes non volatils de température de fusion élevés.
- Les éléments sont rangés par numéro atomique croissant, dans les lignes appelées périodes et les colonnes, appelées groupes ou familles. Le raisonnement de Mendeleiev était de positionner les éléments qui ont des similarités de comportement physico-chimique les un au-dessus des autres, dans la même colonne. L'hydrogène est mis à part (des familles).
- On va commencer illustrer ces similarités de comportement avec les halogènes, qui avec les alcalins ont le plus guidé Mendeleiev à proposer sa classification périodique.
- Les **halogènes** sont les éléments de la 17e colonne *i.e.* l'avant dernière colonne.

**Expérience de solubilité des halogénures d'argent en tube à essais (JFLM 2, p.273)**

**Références :** JFLM 2 page 273 pour la manipulation qualitative présentée ici, JFLM 1 page 84 pour rendre la manipulation quantitative (mesure des Ks).

**Matériel :** chlorure de sodium, bromure de sodium, iodure de potassium, tous à une concentration égale de  $0.01 - 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Du nitrate d'argent à  $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$  et du thiosulfate de sodium à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Des tubes à essais (3) et des pipettes.

**Présentation :** Les halogénures sont les anions des halogènes, tous au degré d'oxydation -I. Ce qu'on va mettre en évidence, c'est qu'ils précipitent tous avec les ions  $\text{Ag}^+$  selon les réactions  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{X}^-_{(\text{aq})} = \text{AgX}(\text{s})$  (à écrire séparément). On a préparé 3 tubes à essai avec la même quantité d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$ , bromure  $\text{Br}^-$  et iodure  $\text{I}^-$ . On ajoute quelques gouttes de nitrate d'argent dans chaque tube. Un précipité se forme dans les trois tubes. On constate donc que ces trois éléments d'une même colonne ont des propriétés similaires vis-à-vis de l'ion  $\text{Ag}^+$ . C'est en fait un constat plus général qui permet de justifier leur position dans la même colonne. On mettra en évidence plus tard (troisième partie) les différences entre ces éléments. *NB : l'ion fluorure est petit et peu polarisable. En théorie HSAB, il se lie faiblement au cation mou  $\text{Ag}^+$ . D'où sa solubilité de  $1.8 \text{ kg/L}$  dans l'eau.*

**Données :**  $pKs(\text{AgCl}) = 9,7$ ,  $pKs(\text{AgBr}) = 12,3$ ,  $pKs(\text{AgI}) = 16,1$ .

- En plus de leur similarité vis-à-vis de  $\text{Ag}^+$ , les dihalogènes, excepté le fluor, réagissent en solution aqueuse neutre ou basique pour donner des composés oxyhalogénés au caractère oxydant puissant. On les utilise pour le blanchiment : ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  dans l'eau de Javel, chlorate  $\text{NaClO}_3$  utilisé comme désherbant, perchlorate  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  utilisé comme propulseur solide dans les fusées spatiales.
- De plus, les halogènes ont tendance à s'associer aux éléments des deux premières colonnes pour former des solides ioniques ou sels comme  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . En fait, le mot halogène est dérivé du grec *hals* (sel) et de *génos* (origine). Les éléments avec lesquels les halogènes forment des sels sont les alcalins et les alcalino-terreux.
- Les **alcalins** sont les éléments de la première colonne du tableau périodique. Les alcalins sont des métaux brillants, mous et très réactifs dans les conditions normales de température et de pression. Par exemple, Li, Na, K. Ils forment des sels solubles dans l'eau avec les halogènes. réactifs vis-à-vis de l'eau : conduisent à des hydroxydes basiques. C'est en lien avec l'étymologie du mot alcalin qui vient de l'arabe *al-quâly* signifiant entre autre soude, tout comme le mot égyptien *natron*, d'où est issu le symbole Na de l'élément sodium. On va mettre en évidence les propriétés des alcalins dans l'expérience suivante, où on va faire réagir du sodium avec l'eau. On explique le fait que des alcalins soient des métaux mous par le fait qu'un seul électron par atome est délocalisé et participe aux liaisons métalliques

**Expérience du sodium dans l'eau**

**Matériel :** du sodium solide, un cristalliseur rempli d'eau, de la phénolphtaléine. On suit la vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=dmcfsEEogxs>. Attention de prévoir une maille en métal pour couvrir le cristalliseur si ça s'emballe, utiliser une flexcam pour améliorer la visibilité.

**Présentation :** On stocke le sodium dans de l'huile pour minimiser sa réaction avec l'oxygène de l'air. D'ailleurs on voit que le morceau de sodium a une couche d'oxyde en surface, qui lui donne une teinte pale. En le coupant, on voit que l'intérieur est brillant comme les métaux. On peut montrer qu'il est conducteur en allumant une LED avec une pile. Le sodium est très réactif, avec l'eau, on observe la réaction suivante :  $2\text{Na}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{NaOH}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ . Quand on le met dans l'eau (*couper un petit morceau par sécurité*), on voit que le sodium est moins dense que l'eau et flotte. Le sodium bouge à la surface, poussé par le dihydrogène formé. *La réaction est exothermique.* On teste la présence d'hydroxyde de sodium avec de la phénolphtaléine.  $\text{NaOH}(\text{s}) = \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ . On voit que l'étymologie de l'élément sodium et son appellation Na sont justifiés. La réaction du lithium dans l'eau est semblable : [https://www.youtube.com/watch?v=Vxqe\\_ZOWsHs](https://www.youtube.com/watch?v=Vxqe_ZOWsHs). On retrouve encore que les éléments d'une même colonne ont les mêmes propriétés. *Le magnésium dans l'eau est à éviter car c'est plus violent.*

- Les alcalino-terreux sont les éléments de la deuxième colonne. Leur nom provient du terme « métaux de terre » utilisé en alchimie et décrivant les métaux qui résistent au feu, les oxydes de métaux alcalino-terreux demeurant solides à température élevée. *C'est expliqué par le nombre accru d'électrons de valence de la liaison métallique par rapport aux alcalins. Plus il faut d'électrons, plus il faut plus d'énergie pour la rompre et passer à l'état liquide.* Ils ont des propriétés analogues à celles des alcalins.
- Les autres familles notables sont les gaz nobles qui sont inertes chimiquement, les métaux de transition qui ont une réactivité riche, les lanthanides et actinides en bas de tableau, à part. On va revenir dessus quand on aura fait le lien avec la structure quantique de l'atome.

Dans cette première partie, on a donc justifié la pertinence empirique de la classification périodique, qui met en évidence les ressemblances de propriétés physico-chimiques. On veut comprendre ces ressemblances macroscopiques avec le modèle microscopique de l'atome, issu de la mécanique quantique et comprendre pourquoi cette classification a survécu ou même a été renforcée par la révolution quantique au XXe siècle.

## 2 Lien entre classification périodique et structure électronique de l'atome

La structure électronique de l'atome a été abordée dans un cours précédent. Dans cette partie, on va faire le lien entre la structure électronique avec la réactivité d'un élément et donc sa position dans le tableau périodique.

### Structure de l'atome et règles de remplissage (partie obsolète)

- Finalement on a passé cette partie en prérequis.
- La mécanique quantique donne un modèle de la structure électronique de l'atome, dont on fait un bref rappel. Un atome possède  $Z$  électrons où  $Z$  est le numéro atomique car l'atome est neutre. Un électron dans un édifice atomique peut être décrit par la donnée de quatre nombres quantiques :  $(n, l, m_l, m_s)$  (principal, azimutal, magnétique, magnétique de spin) avec  $m_s = \pm 1/2$ ,  $0 \leq l \leq n - 1$ ,  $-l \leq m_l \leq l$ . D'après le principe de Pauli, deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les quatre mêmes nombres quantiques. Donc une orbitale  $(n, l, m_l)$  peut être occupée par deux électrons au maximum.
- Avec des analyses spectroscopiques, il est possible de déterminer expérimentalement la configuration électronique d'un atome. Mais il est possible de la connaître théoriquement à l'aide du numéro atomique  $Z$  et de règles générales mais comportant quelques exceptions.
- On remplit les orbitales par énergie croissante, en respectant le principe de Pauli, c'est le principe de l'Aufbau.
- L'ordre énergétique est donné par la règle de Klechkowski : l'énergie d'une orbitale  $(n, l, m_l)$  est une fonction croissante de  $n + l$  et à  $n + l$  constant, est une fonction croissante de  $n$ . Il peut y avoir des exceptions.
- Les niveaux d'énergie peuplés ayant été déterminés par les règles précédentes, la règle de Hund dit : l'état fondamental d'un atome est réalisé lorsque en peuplant le maximum d'orbitales du plus haut niveau d'énergie, les spins des électrons non appariés étant parallèles.
- Application sur un exemple : l'azote ( $Z=7$ )  $1s^2 2s^2 2p^3$ .
- On peut d'ailleurs parler de la stabilité particulière des sous couches remplies ou 1/2 remplies. Exceptions à la règle de Klechkowski : cuivre ( $Z=29$ )  $[Ar] 3d^{10} 4s^1$  couche 3d remplie, chrome ( $Z=24$ )  $[Ar] 3d^5 4s^1$  couche 3d semi-remplie.

### 2.1 Electrons de coeur et électrons de valence

- Au sein d'une configuration électronique, nous pouvons différencier deux types d'électrons en fonction de leur position dans la configuration.
- Les électrons de valence sont ceux de la couche de  $n$  le plus grand et des sous-couches partiellement remplies. Ce sont les électrons qui participent à la réactivité chimique.
- Les électrons de coeur sont les autres. *Ils sont peu engagés dans la réactivité chimique car les OA correspondantes sont contractées autour du noyau et donc sont peu capables de recouvrement avec les OA des autres atomes de la molécule, donc participent peu à la liaison chimique.*
- Exemple sur l'azote ( $Z=7$ ) et le phosphore ( $Z=15$ ), choisis car ils sont dans la même colonne. Remplissages et représentations de Lewis correspondants. La règle de Hund explique pourquoi l'azote et le phosphore font souvent 3 liaisons et ont une réactivité semblable. On a donc fait le lien structure électronique et réactivité chimique.

## 2.2 Lien avec la classification périodique, notion de bloc

- On a vu que la réactivité d'un élément dépendait directement de sa configuration électronique, plus précisément des électrons de valence. Avec les règles de remplissage, on va construire un tableau rendant compte des propriétés des éléments en positionnant dans la même colonne les éléments avec la même configuration des électrons de valence donc de même réactivité chimique et dans la même ligne les éléments de même configuration des électrons de coeur (gaz noble de la ligne précédente).
- On note à la craie l'état de remplissage de la sous-couche de plus haute énergie. En suivant ces principes, on remplit à la main les 3 premières lignes. Plus généralement, on commence la ligne en remplissant une orbitale de type  $ns$  et on la termine par remplissage total de  $np$ . Le numéro de la ligne correspond à l'indice de la dernière orbitale de type  $s$  remplie. Cela ressemble au début du tableau périodique. On nomme le bloc  $p$  et le bloc  $s$  (voir tableau périodique du diapo, ou encore le tableau interactif ptable.com).
- En élargissant le tableau pour prendre en compte les orbitales  $d$ , et introduire le bloc  $d$ , surprise, on retombe sur la classification périodique! (le même tableau périodique diapo) On comprend donc pourquoi le tableau de Mendeleiev a survécu la révolution quantique : sans le savoir il avait regroupé les éléments selon leur configuration électronique.
- On peut donc donner une interprétation et une dénomination quantique aux familles du tableau périodique. Par exemple, les alcalins ont une configuration d'électrons de valence en  $ns^1$ , les alcalino-terreux en  $ns^2$ , les halogènes en  $ns^2np^5$ .
- Gaz nobles/gaz rares.  $ns^2np^6$ . Sauf le xénon et le krypton, pas de réactivité chimique due à la couche externe saturée. *On peut citer l'hélium : deuxième élément le plus abondant de l'univers à 23% en masse, du grec Hélios, car il a été caractérisé par l'analyse spectrale dans l'atmosphère du soleil, application comme réfrigérant ou diluant de gaz. On peut citer l'argon, qui vient du grec pour inerte, paresseux, utilisé dans les lampes à incandescence et pour des atmosphères inertes en industrie/laboratoire. NB : Xe et Kr ont une réactivité chimique : XeO<sub>3</sub> explosif, XeF<sub>4</sub>, XeF<sub>6</sub>, KrF<sub>4</sub>.*
- Éléments/métaux de transition. Remplissage partiel d'une orbitale  $d$  ou  $f$ . Les métaux de transition de la première période du bloc  $d$  peuvent avoir plusieurs degrés d'oxydation stables, ce qui leur confère une réactivité chimique riche et variée, avec des applications en catalyse pour les propriétés de complexation. (Ex : Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>.)
- Lanthanides (terres rares) : couche  $4f$  (ou  $5d$  à cause de la proximité en énergie et des irrégularités) en cours de remplissage, juste après le lanthane, expulsés du tableau pour lisibilité.
- Actinides : couche  $5f$  en cours de remplissage. Au delà de l'uranium, juste après l'actinium. Les éléments trans-uraniens ne sont pas rencontrés à l'état naturel, ils sont synthétisés en réacteur et ont durée de vie courte <1s.

Dans cette partie, on a vu comment reconstruire le tableau périodique des éléments en partant de la description quantique de l'atome et en quoi la classification empirique de Mendeleiev a été justifiée par la révolution théorique de la mécanique quantique. Mais le tableau périodique n'est pas juste un rangement formel et pratique, il nous permet d'interpréter ce qui était déjà connu et aussi de prévoir!

## 3 Applications de la classification périodique des éléments

### 3.1 Stabilité des ions

- Avec les configurations électroniques et donc le numéro de la colonne, on peut interpréter les degrés d'oxydations courants des éléments.
- Les atomes des blocs  $s$  et  $p$  ont tendance à se rapprocher de la configuration électronique du gaz rare le plus proche, qui représente une configuration particulièrement stable.
- On revient sur l'expérience de précipitation des halogénures avec les ions argent. Les halogènes ont 7 électrons sur la couche externe, tendance à se présenter sous forme d'anion Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>. L'argent a une configuration en [Kr]4d<sup>10</sup>5s<sup>1</sup>, il est présent en solution sous la forme Ag<sup>+</sup>.

## 3.2 Evolution de la polarisabilité d'un atome

- On avait vu que les halogénures se comportent de la même manière vis-à-vis de  $Ag^+$  : ils précipitent pour donner des halogénures d'argent. On va cependant mettre en évidence des différences qu'on va interpréter avec la classification périodique.

### Expérience de solubilité des halogénures d'argent en tube à essais, le retour (JFLM 2, p.273)

**Références** : JFLM 2 page 273 pour la manipulation qualitative présentée ici. Attention il ya une coquille sur l'équilibrage des réactions avec le thiosulfate. JFLM 1 page 84 pour rendre la manipulation quantitative (mesure des  $K_s$ ).

**Matériel** : chlorure de sodium, bromure de sodium, iodure de potassium, tous à une concentration égale de  $0.01 - 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Du nitrate d'argent à  $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$  et du thiosulfate de sodium à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ammoniac à 5 mol/L. Des tubes à essais (3) et des pipettes.

**Présentation** : On va comparer la facilité de redissolution des précipités d'halogénure d'argent. On introduit des réactions qui vont entrer en compétition avec la réaction de précipitation. Pour cela, on ajoute quelques gouttes d'ammoniac  $NH_3$  à 5 mol/L dans les tubes, qui peut réagir avec  $Ag^+$  pour former le complexe  $Ag(NH_3)_{2,(aq)}^+$  selon  $Ag_{(aq)}^+ + 2NH_{3,(aq)} = Ag(NH_3)_{2,(aq)}^+$ .

On voit que uniquement  $AgCl$  se redissout. La constante de formation du complexe  $Ag(NH_3)_{2,(aq)}^+$  est assez grande pour déplacer l'équilibre de précipitation vers la solubilisation de  $AgCl$  alors qu'elle ne l'est pas pour  $AgI$  et  $AgBr$  (*explication détaillée dans le JFLM 2*). On observe dans des différences dans une même famille. On poursuit l'idée en introduisant du thiosulfate de sodium  $S_2O_3^{2-}$ , qui peut réagir avec  $Ag^+$  selon  $Ag_{(aq)}^+ + 2S_2O_{3,(aq)}^{2-} = Ag(S_2O_3)_{2,(aq)}^{3-}$ . Ici,  $AgBr$  se redissout mais pas  $AgI$ . On peut donc dresser l'ordre  $pK_s(AgCl) < pK_s(AgBr) < pK_s(AgI)$ . On explique ces observations avec la notion de polarisabilité. Dans un colonne fixée, plus on descend dans le tableau périodique, plus l'atome est volumineux, plus le nuage électronique est diffus et plus il est polarisable. Comme  $Ag^+$  est polarisable, par une interaction de type London, plus l'halogénure est polarisable, plus la liaison avec  $Ag^+$  est forte, et donc moins le composé est soluble. Comme I est plus bas dans le tableau, il est plus volumineux donc polarisable donc  $AgI$  est moins soluble que  $AgBr$  et  $AgCl$ . D'où l'ordre des solubilités. **Données** :  $pK_s(AgCl) = 9,7$ ,  $pK_s(AgBr) = 12,3$ ,  $pK_s(AgI) = 16,1$ ,  $\log \beta(Ag(NH_3)_2^+) = 7,4$ ,  $\log \beta(Ag(S_2O_3)_2^{3-}) = 13,5$ .

- On a mis en évidence un principe plus général : en descendant dans le tableau, la polarisabilité des éléments augmente.

## 3.3 Électronégativité d'un atome

- Une autre grandeur utile pour prévoir les réactivités chimiques est l'électronégativité. L'électronégativité est une grandeur relative qui détermine l'aptitude d'un atome à attirer le doublet électronique qui l'associe à un autre atome. *Mais la relativité du concept d'électronégativité est toute relative... en fait, ça va dépendre des échelles, certaines sont absolues (par exemple celle de Mulliken). Et du coup, on peut trouver une valeur pour les gaz rares dans les échelles absolues.*
- Attention : l'électronégativité (sauf Allred-Rochrow) est définie au sein d'une liaison, donc ce n'est pas rigoureusement une propriété atomique (d'ailleurs l'électronégativité des gaz rares n'est pas définie). Mais on associe tout de même une valeur d'électronégativité à chaque atome *sauf au gaz rares qui justement ne forment habituellement pas de liaisons covalentes, sauf Kr et Xe.*
- Il existe plusieurs échelles d'électronégativité, *par exemple, celle de Mulliken, d'Allred-Rochrow et celle de Pauling* mais on va plus s'intéresser à celle de Pauling, adaptée pour les propriétés chimiques. L'échelle de Pauling (1932) définit les différences d'électronégativité par :  $|\chi_{P,A} - \chi_{P,B}|^2 = k''(D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}})$  où  $D_{AB}$  sont les énergies de liaison. On choisit la constante pour avoir  $\chi = 2,2$  pour l'hydrogène. L'électronégativité croît de gauche à droite et bas en haut. On peut retenir qu'elle est maximum au fluor. On peut interpréter l'évolution de l'électronégativité avec les configurations électroniques : plus on va vers la droite du tableau, plus l'atome attire des électrons vers lui pour se rapprocher de la configuration de gaz rare. *Bien que ça soit lié, l'électronégativité nous informe en effet sur le caractère redox de l'atome, et non de la substance (atome Na  $\neq$  Na solide).*
- Applications.** *L'électronégativité est très utilisé en chimie organique, analyser le caractère polaire voire ionique des liaisons et en déduire la réactivité, notamment en chimie organique. On en vient au caractère prédictif de la table : on peut prévoir la polarité des liaisons rien qu'en regardant où se trouve l'atome dans la CP.*

- Elle est utilisée en oxydoréduction : plus l'électronégativité est grande, plus l'atome est oxydant, plus elle est faible, plus l'atome est réducteur. On retrouve le caractère réducteur des alcalins mis en évidence dans la première partie, ils avaient réduit l'eau en dihydrogène.
- **Application de la différence d'électronégativité : acido-basicité des oxydes.**
- Le caractère acido-basique des oxydes dépend de la différence d'électronégativité entre l'élément donné et O. Si elle est grande, le composé est soluble dans l'eau,  $O^{2-}$  libéré est une base puissante qui réagit avec l'eau pour former  $HO^-$ .
- *Si la différence d'électronégativité est faible, l'oxyde est un composé covalent. Sa solubilisation dans l'eau fait intervenir un mécanisme cinétique complexe mettant en jeu deux molécules d'eau. Exemple avec le dioxyde de carbone. (1) dissolution dans l'eau  $O=C=O + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$  (2) réaction acido-basique  $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$ .*
- La droite du tableau donne des oxydes acides, la gauche des oxydes basique, **au milieu des amphotères comme  $Al_2O_3(s)$  qui peut former  $Al^{3+}$  ou  $Al(OH)_4^-$ .**
- En effet, on avait vu que le sodium réagissait avec de l'eau pour former de la soude  $2Na(s) + 2H_2O(l) = 2NaOH(s) + H_2(g)$ . Plus généralement, les éléments du bloc s forment des oxydes solides fortement ioniques, dû à leur faible électronégativité. Ces oxydes sont basiques car ils libèrent le cation et forme  $HO^-$  en réagissant avec l'eau. On va prolonger cette étude aux autres familles.

#### Propriétés acido-basique des oxydes

**Matériel :** CaO,  $P_2O_5$  + autres à tester. On prépare des béchers avec de l'eau et quelques gouttes de phénophtaléine (1 goutte) ou de BBT (quelques gouttes). Et on prépare un peu de chaque solide.

**Présentation :** On met les solides dans chaque bécher, et on regarde si la solution est acide ou basique (en plus de l'indicateur coloré, on peut mesurer le pH avec un papier pH (mais pas nécessaire)). On observe que CaO sont basiques dans l'eau, et  $P_2O_5$  est acide. On retrouve le résultat annoncé.

*La vraie formule de  $P_2O_5$  est  $P_4O_{10}$  (dimère) l'hémipentaoxyde de phosphore. Données :* La phénophtaléine est incolore en milieu acide et rose en basique, le virage est à  $pH = 8$ . Le BBT (bleu de bromothymol) est jaune sous sa forme acide, la forme basique est bleu, et il vire à  $pH = 7$ . Electronegativité (selon l'échelle de Pauling) :  $\chi(Ca) = 1$ ,  $\chi(P) = 2.19$ ,  $\chi(Mg) = 1.31$ .

*Remarque : Essayer de mettre plus d'oxydes d'éléments d'une même ligne du tableau.*

### 3.4 Bonus

- **Energie de première ionisation** de X : énergie nécessaire pour arracher, à l'état gazeux, un premier électron du cortège électronique de X.  $X(g) = X^+(g) + e^-(g)$  (tout est à l'état gaz, au repos, infiniment séparés). Mesuré par spectroscopie. L'énergie d'ionisation est toujours positive. EI augmente de gauche à droite et de bas en haut. Exception N/O où l'interaction d'échange change l'ordre des IE : créer  $N^+$  diminue le spin ( $S=3/2$  vers 1) et créer  $O^+$  augmente le spin ( $S=1$  vers  $3/2$ ), donc  $IE(O) < IE(N)$ . L'IE représente la facilité d'arracher un électron. Les variations de IE dans le tableau sont à corrélérer au caractère réducteur des alcalins : Cs, Na, K réagissent violemment sur l'eau pour former du dihydrogène. A relier au caractère métallique : les électrons sont facilement délocalisables dans le solide. Les énergies d'ionisation successives sont toujours plus hautes car en enlevant des électrons, l'écrantage diminue.
- **Attachement électronique** de X : énergie nécessaire à fournir à l'état gazeux pour fixer un électron.  $X(g) + e^-(g) = X^-(g)$ . L'énergie d'attachement électronique  $E_{att} < 0$  généralement négative. On définit l'affinité électronique  $AE = -E_{att}$ . Augmente de gauche à droite entre les colonnes 13 et 18, sinon évolution plus erratique que IE. Maximale chez les halogènes → à relier à leur fort pouvoir oxydant. Les énergies d'attachement successives  $\geq 2$  électrons sont toujours positives.

## Conclusion

- Le tableau périodique a été construit empiriquement à l'émergence de la chimie moderne au début XIXe et a montré sa robustesse puisqu'on l'utilise 200 ans plus tard. Sa structure a été validée théoriquement par la description quantique de la matière. C'est un formidable outil pédagogique qui permet met en évidence les similarités des éléments. C'est aussi un outil prédictif car il permet de prévoir le comportement de certains édifices chimiques en connaissant leur position dans le tableau.

- Ouverture : Notamment en chimie organique, le tableau périodique permet de prévoir la réactivité d'un site, par exemple l'effet électronique stabilisant ou déstabilisant d'un groupement sur un site réactif.

## 4 Passage

### 4.1 Timing

Timings : Fin intro 1min. I/ fin à 17 min. II/ fin à 26min. III/ début 29min. Fin à 41min26.

### 4.2 Questions du correcteur : Guillaume George

- Quels sont les objectifs pédagogiques de cette leçon ? Le tableau a déjà été vu dans le secondaire, ici on va faire le lien avec la leçon précédente sur la structure électronique des atomes. On va aussi utiliser la classification périodique pour prédire et interpréter la réactivité de certains éléments selon leur position dans le tableau ainsi que l'évolution de grandeurs comme l'électronégativité.
- Quelles peuvent être les difficultés de cette leçon pour les élèves ? J'ai répondu : être à l'aise avec le remplissage des orbitales atomiques pour relier rapidement la position dans le tableau avec la configuration électronique et plus conceptuellement, rationaliser l'évolution des grandeurs comme l'électronégativité, si on n'a pas en tête la notion de charge effective.
- Quel est le lien entre l'électronégativité et la charge effective ? Sur une ligne, en allant de gauche à droite, on augmente le nombre de protons en gardant les mêmes électrons de coeur donc la charge effective augmente. Donc, par interaction électrostatique, l'atome attire d'avantage les électrons des liaisons qu'il forme. En résumé, sur une ligne  $Z_{eff}$  augmente, donc  $\chi$  augmente. Par contre, sur une colonne c'est moins évident : en montant, la charge effective diminue mais l'électronégativité augmente. On le comprend avec l'échelle de Allred-Rochow  $\chi = kZ_{eff}/r_{cov}^2 + C = kZ_{eff}^3/n_{eff}^2a_0^2 + C$  en approximant le rayon covalent au rayon atomique. Il se trouve que  $Z_{eff}^3$  moins vite que  $n_{eff}^2$  diminue en montant dans le tableau (il faut regarder les données expérimentales), donc  $\chi$  augmente en montant dans le tableau.
- En quoi l'expérience sur les précipités des halogénures d'argent montre-t-elle la spécificité de la réaction de précipitation avec  $Ag^+$  à la famille des halogènes ? La plupart des éléments des autres familles ne précipitent pas avec  $Ag^+$ . Par exemple, comme montré dans la leçon,  $NH_3$  ou  $S_2O_3^{2-}$  (chargé négativement) forment un complexe avec  $Ag^+$ . Mais il y en a quand même d'autres qui précipitent, comme  $OH^-$ .
- Quelle est la particularité des précipités des halogénures d'argent, non présente dans  $Ag(OH)$  par exemple ? La particularité des précipités d'halogénures d'argent sont qu'ils noircissent à la lumière. Ils sont utilisés dans la photographie argentique (généralement  $AgBr$ ). On pourrait, pendant la présentation, faire précipiter  $Ag^+$  et  $OH^-$  et montrer que le précipité ne noircit pas alors que les halogénures d'argent oui.
- Quelles précautions faut-il prendre pour la réaction du sodium dans l'eau ? Il faut mettre des gants (oups) ! Pour éviter les éclaboussures, on peut mettre un "bouclier" (dans la collection) qui permet de protéger le public. Il faut aussi utiliser une flexcam pour augmenter la visibilité.
- Est ce que la règle de Hund intervient dans la structure électronique ? On n'en a pas besoin pour le remplissage des sous-couches. Uniquement si on veut les occupations et les orientations de spin des orbitales dégénérées.
- Comment remplir les orbitales ? A quoi sert chaque règle/principe (Pauli, Klewchowski, Hund) ?
- Quel est l'intérêt du découpage entre les électrons de coeur et les électrons de valence ? En expliquant avec des concepts de chimie théorique ? Les électrons de valence sont ceux qui participent à la réactivité chimique. On peut ignorer les électrons de coeur lorsqu'on veut raisonner sur la réactivité. En chimie théorique, les interactions entre orbitales sont en  $\propto S^2/\Delta E$  où  $S^2$  est le recouvrement. Les orbitales des électrons de coeur sont fortement localisées sur les atomes et donc auront un recouvrement négligeable avec les orbitales des autres atomes. Ce n'est pas le cas des électrons de valence qui ont des orbitales pouvant plus facilement se recouvrir avec les orbitales des autres atomes/molécules.
- Pourquoi l'expérience de redissolution des halogénures d'argent en présence de ligands  $NH_3$  ou  $S_2O_3^{2-}$  permet d'ordonner leur  $pK_s$  ? Il faut écrire (1) la réaction de solubilisation de constante  $K_s$  (2) de complexation des ions  $Ag^+$  avec  $NH_3$  de constante de formation  $\beta$ . En sommant les réactions, on obtient la constante d'équilibre de la dissolution du précipité d'halogénure d'argent pour former le complexe  $Ag(NH_3)_2^+$  qui est  $\beta K_s$ . Le chlorure d'argent s'est redissout et pas le bromure d'argent donc  $K_s(AgCl) > K_s(AgBr)$  (cf. JFLM 2 p273).

- Est ce que tu peux proposer une manière plus pédagogique de présenter la construction du tableau périodique à partir des orbitales? C'était pas vraiment clair la manière d'expliquer, on pourrait s'aider du tableau interactif : <https://www.phtable.com/>, qui a aussi des onglets interactifs (pour l'électronégativité, pour les orbitales, etc); livre Oxford Chemistry Primers 51 pour l'évolution des différentes propriétés dans le tableau; structure électronique Tome 1 de Volatron.
- Comment expliquer que le sodium est un métal malléable, comparé au fer par exemple? Le fer a plus d'électrons de valence donc plus d'électrons délocalisés dans le réseau du métal donc les liaisons métalliques sont plus fortes et donc le matériau a plus de cohésion. En comparaison, le sodium n'a qu'un seul électron de valence.
- Exemples d'irrégularités dans les règles de remplissage? Comment expliquer qu'il y a des irrégularités de remplissage? Le chrome ( $Z=24$ ) en  $4s^13d^5$ , le cuivre ( $Z=29$ ) en  $4s^13d^{10}$ , le molybdène ( $Z=42$ )  $5s^14d^5$  et l'argent ( $Z=47$ )  $5s^14d^{10}$  sont des exceptions. L'interaction d'échange est assez forte pour que ce soit plus favorable d'aligner des spins dans des états  $(n-1)d$  dégénérés que de compléter les états  $ns$  de plus basse énergie.
- Pour  $Ag^+$ , quand on explique sa stabilité par rapport à  $Ag$ , on a l'impression que  $Ag^-$  est aussi stable vu qu'on complète la  $5s$ . Pourquoi on ne voit pas  $Ag^-$ ?  $Ag^-$  aurait une configuration en  $5s^24d^{10}$  qui n'est pas particulièrement stable car il faudrait ajouter 6 électrons pour avoir une configuration de gaz rare.

### 4.3 Commentaires du correcteur : Guillaume George

Commentaires généraux :

- Il faudrait expliciter les objectifs pédagogiques de la séance dans l'introduction.
- Il faut mettre plus de couleurs : sur les définitions importantes, sur le résultat central qu'une ligne correspond à une configuration des électrons de coeur et une colonne à la configuration des électrons de valence.
- Il faut travailler la pédagogie (par exemple sur le lien entre structure électronique et tableau périodique, expliciter la construction, indiquer tous les électrons de valence).

Commentaires sur la leçon :

- On peut faire le choix de mettre la partie sur la stabilité des ions en introduction, on peut supposer que cela a été vu dans la leçon sur la structure électronique.
- On peut gagner du temps en n'écrivant pas au tableau les configurations des électrons de valence de chaque famille, qui ont plus l'air de définitions à apprendre par coeur. Il faut faire de la place, niveau temps, pour la troisième partie qui est la plus intéressante.
- Introduction un peu courte. On peut aller plus vite sur la partie I. On peut enlever la définition d'un élément si on le souhaite.
- Sur l'expérience sur l'acido-basicité des oxydes, essayer de tester plus d'éléments, et d'en prendre le maximum sur une même ligne pour suivre le tableau périodique.
- C'est aussi apprécié de faire une manipulation quantitative. Par exemple mesurer un pKs (Fosset Chimie expérimental page 101, JFLM 1)
- Faire attention, l'hélium se trouve dans la dernière colonne car c'est l'orbitale s qui est remplie, pas la couche externe.
- Quand on parle des métaux (notion qui est au programme), on peut parler de la malléabilité, plus il y a des électrons de valence, plus les liaisons métalliques sont fortes, moins le métal est malléable. (aussi voir Oxford Chemistry Primers 51 pour voir par exemple l'évolution de la résistance, ou <https://www.phtable.com/>).

## 5 Compléments/Questions des années précédentes

### 5.1 Questions des années précédentes/hypothétiques :

- D'où vient le nom des cristallogènes? (possède une structure cristalline) Quels propriétés partagent les éléments Pt, Pd et Ni? Pourquoi les utilise-t-on? (catalyseurs) Dans quelle réaction? (dihydrogénation catalytique des alcènes)
- Est-ce que l'échelle de Mulliken de l'électronégativité est adaptée à la compréhension de la formation des liaisons dans les molécules? - Quelle est la structure de valence du Ti? (Ils m'ont donné sa position dans le tableau périodique). Qu'en déduisez vous sur la chimie du Ti? - Qu'est-ce qu'une orbitale atomique?

- Est-ce différent de l'orbite d'un électron autour du noyau ? - Si vous aviez à définir l'électronégativité en une seule phrase, comment le feriez-vous ? - Énoncez moi la règle de Klechkowski sans utiliser le moyen mnémotechnique que vous avez présenté pendant la leçon. Est-ce une règle de remplissage ou une règle sur les énergies ? Pourquoi l'orbitale 3d est après la 4s ? - Vous avez dit que les oxydes formés par les éléments se trouvant au milieu du tableau sont amphotères, ça veut dire quoi ? Vous pourriez écrire 2 réactions pour montrer cette propriété, avec  $\text{Al}(\text{OH})_3$  par exemple.
- Combien d'éléments ont été découverts (donc observés) à notre époque ? Discussion sur la durée de vie d'un noyau lourd, et lien entre existence de celui ci et technologie permettant d'observer sur des temps très courts (c'est presque philosophique !)
- Abondance des éléments dans l'univers, sur terre ?
- Formation des éléments ?
- Principes de détermination de masse atomique à l'époque de la classification ? Aujourd'hui ? Distillation des gaz, combustion des minerais dans les hauts fourneaux en présence de coke... Aujourd'hui, spectrographe de masse.
- Combien d'éléments ont été découverts/observés aujourd'hui ?
- Théorème de Koopmans : Le théorème de Koopmans est un théorème en vertu duquel, selon la méthode de Hartree-Fock, l'énergie de première ionisation d'une molécule est égale, au signe près, à l'énergie de l'orbitale occupée la plus haute (HO).
- Expliquer la variation de charge effective selon une colonne.
- Savoir définir correctement  $R_a$  et faire la différence avec  $R_c$  (rayon de covalence)
- Bonus : expliquer succinctement Hartree Fock et DFT.

## 5.2 Retour des années précédentes :

- Le jury m'a dit qu'on pouvait faire encore un peu plus d'histoire des sciences en présentant d'autres classifications qui avaient été proposées. Le message qu'il faut bien faire passer c'est pourquoi on a gardé telle ou telle classification et quels étaient les avantages ou inconvénients associés à chacune des différentes classifications. De plus le jury m'a dit qu'il serait intéressant de parler de l'étymologie des différentes familles (l'étymologie met en avant certaines propriétés physiques et chimiques).
- Enfin concernant les expériences le jury m'a rappelé que c'est une leçon un peu pauvre en manipulation. Néanmoins il faut essayer de montrer pour au moins 2 éléments d'une même famille certaines propriétés.
- Le jury a aimé le principe du plan (construction historique puis pourquoi la classification a survécu à la mécanique quantique), mais ils ont trouvé qu'il y avait une trop grande place laissée à l'aspect historique et à l'expérience, qui pour cette leçon ne nécessite pas d'être quantitative d'après eux. Je n'aurais pas non plus dû parler du nombre de masse  $A$  pour l'ordre dans la classification de Mendeleïev : même s'il a bien utilisé le nombre de masse, il n'y avait pas la notion du nombre  $A$  à cette époque.

# 6 Annexe

## 6.1 Programme du lycée

En seconde, structure de l'atome, répartition en couche, structure actuelle de la classification périodique (CP). En terminale, électronégativité et lien avec la position dans le tableau périodique.

## 6.2 Les éléments du tableau

- Au total, 118 éléments chimiques ont été observés à ce jour, dont 94 éléments identifiés en milieu naturel et 80 ont au moins un isotope stable : tous ceux de numéro atomique inférieur ou égal à 82 hormis les éléments 43 et 61.
- Source : [lelementarium.fr](http://lelementarium.fr) et <http://www.chimie-sup.fr/romain.html>.

- Etymologie : certains éléments sont en rapport avec les minerais dont ils sont issus (aluminium, arsenic), d'autres noms d'éléments évoquent une personne réelle ou mythique et les dieux ou déesses grecques et romaines ont beaucoup inspirés les chimistes (Titane, palladium, tantale), et enfin, certains éléments tirent leurs noms de leurs propriétés chimiques, ou de leurs réactions (argent, azote, brome), ou encore de leur couleur (chrome, iode, étain, indium).
- H : élément le plus abondant de l'univers à 92%. *Tiré du grec gen-, qui engendre et de udôr, l'eau. Vient du fait que l'on prépare ce gaz à partir de l'eau.*
- He : deuxième élément le plus abondant de l'univers, 23% en masse. Basse température d'ébullition à 4K. *Du grec Hélios, car il a été caractérisé par l'analyse spectrale dans l'atmosphère du soleil.*
- Li : légèreté et haut potentiel électrochimique en font un élément de prédilection pour les systèmes de stockage électrochimique dans les batteries. *du grec lithos, pierre, par référence à son origine minérale*
- Be : léger, grande résistance mécanique, résistante à la corrosion et à la chaleur, utilisé dans les boucliers thermiques de fusée.
- B : non métallique, allié au néodyme dans les aimants permanents, verre borosilicate pour la verrerie de laboratoire. *de l'arabe buraq, brillant*
- C : chimie organique, diamant, graphite. *du latin carbo, charbon, en lien avec sa provenance.*
- N : composé majoritaire de l'atmosphère, azote liquide pour le refroidissement et la cuisine moléculaire, bases azotées de l'ADN. *formé d'après le grec, a privatif et zoê vie, c'est à dire qui n'entretient pas la respiration, en référence aux êtres vivants qui sont asphyxiés par ce gaz.*
- O : nécessaire à la combustion, paramagnétique. *Le mot est tiré par Lavoisier du grec oxus, acide et gennan, engendrer, c'est à dire qui engendre les acides.*
- F : le plus électronégatif et oxydant, le téflon (polytétrafluoroéthylène) est un des polymères du fluor, dentifrices.
- Ne : tubes à décharge. *du grec néos, nouveau*
- Na : métal blanc argenté mou, sel de mer, de table. *de l'arabe sod ou souwad, plante contenant beaucoup de carbonate de sodium (soude). Na provient du mot égyptien Natron = soude.*
- Mg : fixe le calcium, sert à la formation des os et des dents, 0.23% dans le chocolat. *emprunté au latin médiéval magnésia, , pierre de magnésie, province d'Asie mineur.*
- Al : métal le plus abondant de la croûte terrestre, canettes de soda, papier alu, passivé par l'alumine. *du latin alumen, signifiant amer. Provient du goût amer de la pierre d'Alun.*
- Si : principal élément de l'argile, du granit, du quartz et du sable. Utilisé dans les verres, les ciments, les céramiques, les silicones. Semi-conducteurs, applications aux cellules photovoltaïques.
- P : engrais phosphatés. *Emprunté au grec phôs, la lumière et phoros, porter. Découvert en 1669 par Hennig Brand, alchimiste Hambourgeois, qui le retira de l'urine, le Phosphore existe sous plusieurs formes allotropiques (jaune, rouge et violet). Exposé à l'air, il s'enflamme spontanément. Le phosphore blanc en présence d'oxygène éclaire dans le noir, d'où son nom (phosphorescence).*
- S : régions volcaniques, gisements de charbon, de pétrole ou gaz.
- Cl : dichlore gaz toxique de la 1ère guerre mondiale, associés à d'autres éléments : antiseptique, traitement des piscines. *Emprunté au grec khlôros, vert en lien avec la couleur de ce corps.*
- Ar : lampes, atmosphères inertes en industrie/laboratoire. *du grec inerte, paresseux.*
- K : Trop réactif, métal utilisé sous forme de sels. KCl engrais. Bananes.
- Ca : instable à l'air il s'oxyde en ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Produits laitiers, les amandes, pistaches, élément métallique le plus abondant dans le corps humain.
- As arsenic : *du grec arsenikon, qui dompte le mâle*
- Cu : *du latin Cupreum et du grec Kupros, dérivant de Chypre, île où l'on a trouvé les premières traces du minerai de cuivre il y a 6000 ans.*
- Ag : *du grec argyros, exprime l'éclat, la blancheur.*

- Br : du grec *bromos*, *puanteur*, en lien avec l'odeur piquante et irritante de ses vapeurs
- Fer : du latin *ira*, la *colère* en relation à la force de ce métal.
- Pb : du latin *plumbum*, *lourd*, en lien avec la grande masse volumique de cet élément.
- Sn étain : son symbole «Sn» provient du latin *stannum*, *fer blanc*, nom utilisé pour un mélange d'argent et de plomb qui avait la même apparence que l'étain, soit d'un blanc brillant.
- I iode : du grec *ioeidès*, *violet*, en lien avec la couleur violette des vapeurs d'iode.
- Ir iridium : du latin *iridos*, *arc-en-ciel*, par référence aux couleurs variées des sels d'iridium.

### 6.3 Historique

#### Structure de l'atome.

- 1897 : Thomson met en évidence l'électron, mesure de  $e/m$  en étudiant la trajectoire des électrons issus de décharges électriques dans un tube où règne un vide partiel.
- 1909 : Millikan mesure  $e$  en faisant tomber des gouttes d'huile chargées.
- 1909 : Rutherford met en évidence le noyau et estime sa taille en bombardant une mince feuille d'or avec des particules  $\alpha$ . Cela réfute le modèle de Thomson de l'atome en "plum-pudding" : la charge positive est en fait concentrée dans le noyau.
- 1932 : Chadwick met en évidence les neutrons par collisions de noyaux.

#### Quantification de l'énergie

- 1924 : Franck et Hertz bombardent de la vapeur de mercure par des électrons accélérés. U(I) passe par des minima/maxima, ce qui est interprété par la présence de niveaux d'énergie discrets. A partir d'un seuil de tension, les électrons peuvent exciter les atomes de mercure lors d'une collision.
- Raies de l'hydrogène. Balmer 1885, Lyman 1906, Paschen 1909.
- 1925 : spin de l'électron, Goudsmit et Uhlenbeck.

#### Classification du tableau périodique.

- 1869 : Mendeleiev propose la forme actuelle du tableau périodique, avec 63 éléments en mettant en exergue les similitudes de comportement chimique, quitte à ne pas respecter l'ordre des masses atomiques pour certains éléments (il tombe sur la classification par  $Z$  croissant sans le savoir). La force de son tableau est son caractère prédictif : il comportait des cases vides mais permettait de prévoir les propriétés physico-chimiques des éléments qui ont été plus tard découverts. Ex : germanium (1886) proche du silicium [tableau de prédictions de Mendeleiev dans Hprepa], gallium (1875) proche de l'aluminium.
- 1787 : Lavoisier, Fourcroy, Guyton, Morveau et Berthollet dressent une liste des 33 éléments connus
- 1817 : Johann Dobeireiner classe les éléments en fonction de leur réactivité chimique par groupes de trois (triades, alcalino-terreux Ca, S, Ba, alcalins Li, Na, K, halogènes Cl, Br, I).
- 1862 : De Chancourtois propose une classification moderne en séquence hélicoïdale sur une vis tellurique donc la circonférence fait 16 uma.
- Kremers puis Newlands : classification bidimensionnelle, en rangeant par masse atomique croissante, Newlands, 7 familles, "loi des octaves".
- 1868 : Meyer élabore un premier tableau périodique mais ne publie qu'en 1870.
- 1913 : classement par numéro atomique  $Z$  plutôt que masse atomique, avec l'étude des spectres rayon X des éléments par Moseley.

## 6.4 Définitions

- Élément chimique : caractérisé par un numéro atomique  $Z$ .
- Entité chimique : atome, ion, molécule, radical, etc. bien défini chimiquement et isotopiquement.
- Espèce chimique : ensembles d'entités identifiables par une formule chimique.
- Une unité de masse de masse atomique (uma) est définie par : l'atome de carbone  $^{12}_6\text{C}$  a une masse de 12 uma.
- Les abondances naturelles sont liées à l'histoire de la formation de la Terre. La masse atomique est une moyenne pondérée sur les différents isotopes. On mesure les masses isotopiques et les abondances par spectrométrie de masse.
- Application des isotopes : tomographie par émission de positons, marquage au fluor 18 qui se désintègre en émettant un positon.
- Rayon covalent (du chlore) : demi-distance entre deux atomes (de chlore) liés par liaison covalente. Rayon métallique (du cuivre) : demi-distance entre deux atomes (de cuivre) liés par liaison métallique. Rayon ionique : idem avec les liaisons d'un solide ionique comme NaCl. Rayon de Van der Waals, demi-distance de la plus courte distance d'approche les noyaux de deux atomes identiques appartenant à des molécules différentes.

## 6.5 Généralités sur la classification périodique

- L'idée fondatrice est de mettre en évidence les similitudes de comportement physico-chimique.
- En disposant les éléments par numéro atomique croissant, les propriétés chimiques (acidobasicité, oxydoréduction...) évoluent régulièrement pour subir une brusque discontinuité. Il apparaît une périodicité des propriétés et ce profil répétitif est mis en évidence par la structure en période/lignes. A partir de cette discontinuité, les propriétés évoluent de façon analogue à la série précédente : il apparaît une périodicité des propriétés. Par conséquent, les éléments de réactivité analogue sont dans une même colonne ou famille ou groupe.
- Lien avec la configuration électronique : les éléments chimiques d'une même période ont la même configuration des électrons de coeur (gaz rare de la période précédente). Tous les éléments d'une même colonne ont le même nombre d'électrons de valence.
- Métaux alcalins. Li, Na, K moins denses que l'eau, mous (sectionnés avec un couteau), température de fusion basse sous 200 degrés C, réactifs vis-à-vis de l'eau : conduisent à des hydroxydes solides, blancs, translucides, corrosifs. Forme des sels solubles dans l'eau avec les halogènes.
- Métaux alcalino-terreux. Be un peu différent. BeO amphotère.
- Chalcogènes. du grec chalcos : minerais, et gena : naissance
- Halogènes. Souvent sous forme  $X_2$  dans cntp, pouvoir très oxydant, augmente en montant dans la colonne. 7 électrons sur la couche externe, tendance à se présenter sous forme d'anion  $X^-$ . En chimie, on rencontre F, Cl, Br, I. Ont tendance à s'associer aux alcalins ou alcalino-terreux pour former des solides ioniques comme NaCl,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . Avec H, forme les halogénures d'hydrogène HX, acide plus fort en descendant la colonne. A part le fluor, tous les dihalogènes réagissent en solution aqueuse neutre ou basique pour donner des composés oxyhalogénés : caractère oxydant puissant, application au blanchiment : Javel, ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$ , explosif chlorate  $\text{KClO}_3$ , source d'hydrogène dans les fusées spatiales perchlorate  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$
- Gaz nobles/gaz rares. Faible réactivité chimique. 8 électrons sur la couche externe. He : réfrigérant ou diluant de gaz. Ne, Ar : ampoules à incandescence car inertes chimiquement, non corrosif, émettent dans le visible. Xe et Kr ont une réactivité chimique :  $\text{XeO}_3$  explosif,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{KrF}_4$ .
- Elements/métaux de transitions. Remplissage partiel d'une orbitale  $d$  ou  $f$ . Pour la première période du bloc d, plusieurs types de cations/degrés d'oxydation stables, réactivité chimique riche et variées. Complexation (ex :  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ). Couche d partiellement remplie, paramagnétisme. Oxydes quelques fois acides comme  $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .
- Lanthanides (terres rares) : couche 4f en cours de remplissage, (ou 5d à cause de la proximité en énergie et des irrégularités), expulsés du tableau pour lisibilité.
- Actinides : 5f en cours de remplissage, radioactifs, au delà de l'uranium (éléments transuraniens), pas rencontrés à l'état naturel, synthétisés en réacteur et durée de vie courtes  $<1\text{s}$ .

## 6.6 Divers

- L'hélium a la sous-couche 1s saturée donc est proche des gaz rares.
- Structure en bloc : s,p,d,f.
- Exceptions à la règle de Klechkowski : cuivre ( $Z=29$ ) couche 3d remplie, chrome ( $Z=26$ ) couche 3d semi-remplie.
- Bloc s : forme des oxydes solides fortement ioniques. S'explique avec leur faible électronégativité. Ces oxydes sont basiques car ils libèrent le cation et forme  $\text{HO}^-$  en réagissant avec l'eau.
- Bloc p : certains sont des métaux, souvent présents sous forme de cations, forme des oxydes amphotères comme  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  qui peut former  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . D'autres, non métaux, forment des oxydes covalents comme  $\text{SO}_2, \text{SO}_3, \text{CO}, \text{CO}_2$ . Les éléments de la colonne 14 sont tétravalents (C et Si).
- Le caractère acido-basique des oxydes dépend de la différence d'électronégativité entre l'élément donné et O. Si elle est grande, le composé est soluble dans l'eau,  $\text{O}^{2-}$  libéré est une base puissante qui réagit avec l'eau pour former  $\text{HO}^-$ . La droite du tableau donne des oxydes acides, la gauche des oxydes basiques, au milieu des amphotères.
- Métaux : bons conducteurs thermiques et électriques, malléables, ductiles, forment des oxydes non volatils de température de fusion élevés.

## 6.7 Grandeurs

- Charge effective, nombre quantique effective, évolution dans le tableau (HP).  $Z_{eff}$  augmente de gauche à droite et de bas en haut.
- Énergie de première ionisation de X : énergie nécessaire pour arracher, à l'état gazeux, un premier électron du cortège électronique de X.  $\text{X}(\text{g}) = \text{X}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$  (tout est à l'état gaz, au repos, infiniment séparés). Mesuré par spectroscopie. L'énergie d'ionisation est toujours positive. EI augmente de gauche à droite et de bas en haut. Exception N/O où l'interaction d'échange change l'ordre des IE : créer  $\text{N}^+$  diminue le spin ( $S=3/2$  vers 1) et créer  $\text{O}^+$  augmente le spin ( $S=1$  vers  $3/2$ ), donc  $\text{IE}(\text{O}) < \text{IE}(\text{N})$ . Les variations de IE dans le tableau sont à corréliser au caractère réducteur des alcalins : Cs, Na, K réagissent violemment sur l'eau pour former du dihydrogène. A relier au caractère métallique : les électrons sont facilement délocalisables dans le solide. Les énergies d'ionisation successives sont toujours plus hautes car en enlevant des électrons, l'écrantage diminue.
- Attachement électronique de X : énergie nécessaire à fournir à l'état gazeux pour fixer un électron.  $\text{X}(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g}) = \text{X}^-(\text{g})$ . L'énergie d'attachement électronique  $E_{att} < 0$  généralement négative. On définit l'affinité électronique  $AE = -E_{att}$ . Augmente de gauche à droite entre les colonnes 13 et 18, sinon évolution plus erratique que IE. Maximale chez les halogènes → à relier à leur fort pouvoir oxydant.
- Électronégativité. L'électronégativité est une grandeur relative qui détermine l'aptitude d'un atome à attirer le doublet électronique qui l'associe à un autre atome. Echelles. Mulliken  $\chi_M = k(AE + IE)/2$ , Allred-Rochow  $\chi_{AR} = k'Z_{eff}/r^2 + C$  ( $r$  rayon de l'atome), adapté pour les propriétés physiques. Pauling : on définit les différences d'électronégativité  $|\chi_{P,A} - \chi_{P,B}|^2 = k''(D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}})$ . Adapté pour les propriétés chimiques. On choisit les constantes pour avoir  $\chi = 2,2$  pour l'hydrogène. L'électronégativité croît de gauche à droite et de bas en haut. Maximum au fluor, minimum au césium. Très utilisé en chimie organique, analyser le caractère polaire voire ionique des liaisons et en déduire la réactivité, notamment en chimie organique. Les énergies d'attachement successives  $\geq 2$  électrons sont toujours positives.
- Rayon atomique : rayon de l'OA externe  $r = a_0 n_{eff}^2 / Z_{eff}^2$ ,  $a_0$  rayon de Bohr. Augmente de droite à gauche et haut en bas. Discontinuité au passage à la ligne suivante.
- Rayon ionique. Le rayon ionique d'un cation est plus petit que celui de l'atome. Celui de l'anion est plus grand. On le voit en raisonnant sur l'écrantage. Un cation est polarisant (nuage petit), un anion est polarisable (nuage diffus).