
CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

Niveau

Commentaires du jury

—

Bibliographie

- Tableaux interactif : <https://ptable.com/Propri%C3%A9t%C3%A9s>
- vidéo <https://www.youtube.com/watch?v=xMWXoOyhr8Y>
- J'intègre MPSI/PTSI
- <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/histoire-de-la-chimie/la-classification-periodique-de-lavoisier-a-mendeleiev>

pré-requis

- Atomistique (nombres quantiques, orbital atomique)
- Oxydoréduction (Lycée)

Expériences

—

Table des matières

1 De Lavoisier à nos jours : historique du tableau périodique des éléments	2
1.1 Historique de la classification	2
1.2 Le tableau actuel	3
2 Classification périodique et structure électronique quantique de l'atome	3
2.1 Structure électronique	3
2.2 Electrons de valence et de coeurs	4
2.3 Configuration et position	4
3 Propriétés chimiques dans la classification	4
3.1 Stabilité des ions et des gaz nobles	4
3.2 Electronégativité	4
3.3 Caractère oxydant des halogènes	5

Introduction

On retrouve le tableau périodique des éléments dans toutes les classes de physique chimie et dans les laboratoires de chimie. S'il est présent partout c'est qu'il est essentiel. En effet il répertorie à la fois les éléments connus à ce jour mais il permet également de rendre compte, par son organisation de la structure de ses éléments. C'est ce que nous allons essayer de comprendre aujourd'hui.

1 De Lavoisier à nos jours : historique du tableau périodique des éléments

1.1 Historique de la classification

Aujourd'hui quand on parle d'un élément chimique, on pense à un atome constitué d'un noyau et d'électrons. Un élément chimique est alors la classe des atomes ayant un nombre fixe de proton. Cependant pour bien comprendre tout l'historique que l'on va faire, il faut avoir à l'esprit que l'existence de l'électron est reconnue par la communauté scientifique en 1897 suite à l'expérience de Thomson, et le noyau par Rutherford en 1909. Ains, les scientifiques ne connaissaient pas le proton et ne savaient encore moins déterminer combien il y en a dans le noyau d'un atome.

Expériences de Thomson et Rutherford : Thomson mesure la déviation de "rayons cathodiques" par un champ B. Il réalise ainsi la mesure de rapports e/m pour diverses particules, et trouve un rapport 1000 fois plus grand pour les rayons cathodiques que les ions H^+ . Il suppose que ce sont des électrons qui constituent le rayon cathodique. Rutherford envoie des particules α sur une feuille d'or, et remarque que beaucoup de ces particules passent à travers, tandis que d'autres sont déviées, démontrant ainsi le caractère lacunaire de la matière et l'existence d'un noyau atomique entouré d'un nuage électronique.

Alors on définissait un élément comme une substance pure que l'on ne peut décomposer en substance plus simple. Au début de XVII^e on ne connaissait que 12 éléments (la plupart depuis l'antiquité). Au XVIII^e on découvre de nombreux éléments qu'il devient nécessaire de classer, pour mieux comprendre et transmettre

- 1789, Lavoisier : il classe les 33 éléments connus à l'époque par famille :
 - Impomdérable
 - métaux
 - Non métaux
 - Terres
- John Dalton 1804, les chimistes sont capables de déterminer les masses atomiques relatives : (détermination du volume et de la masse d'un gaz à même température et même pression) Il y a donc deux choses à prendre en compte maintenant : les propriétés chimiques et les masses atomiques.
- Döbereiner 1817 et Dumas (1859) : Mise en évidence de propriétés chimiques similaires : il propose des groupes d'éléments chimiques de même propriété : les tétrades : 4 éléments de propriétés chimiques similaires. Par exemple les halogènes : F, Cl, Br, I. On observe que pour passer d'un élément d'une tétrade à l'élément suivant on ajoute toujours à peu près la même masse atomique.

Tétrades : (source ? JFLM 2 p.273 et JFLM 1 page 84)

Mise en évidence de propriétés similaires des halogènes : Formation d'un précipité avec Ag.

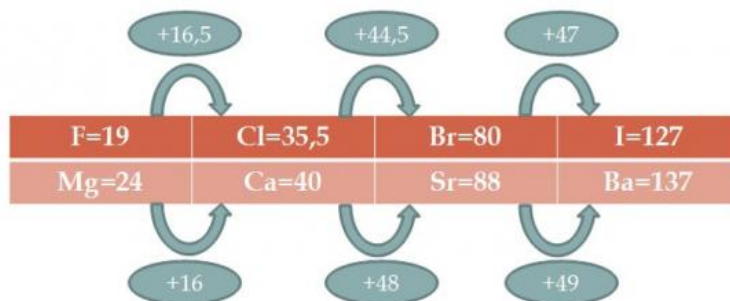


FIGURE 1 – Evolution de la masse atomique des tétrades (source <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/histoire-de-la-chimie/la-classification-periodique-de-lavoisier-a-mendeleiev>)

- 1862 Chancourtois. Il est le premier à voir la périodicité dans les éléments : il les classe par numéro atomique croissant sur un cylindre et il retrouve l'alignement des tétrades. (ça n'a pas attiré l'attention des scientifiques de l'époque)
- 1860 Odling, c'est le premier à considérer des cases vides en se disant qu'il existait des éléments à ses masses atomiques mais qu'on ne les avait pas encore trouvés.

- 1870 (1869 ?) : Mendeliev : "Les propriétés des corps simples et composés dépendent d'une fonction périodique des poids atomiques des éléments, pour la seule raison que ces propriétés sont elles-mêmes les propriétés des éléments dont ces corps dérivent." (il savait pas parler...) Mendeliev fait alors la distinction entre corps simple et élément. Il propose la forme actuelle du tableau 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.
- 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 $< 1s$.)

Élément important à retenir : le tableau périodique attribué à Mendeleiev n'est pas le fruit miraculé d'un génie mais l'aboutissement d'un travail collectif sur de longues années. Il ne prédit pas seulement l'existence d'éléments chimiques, mais également leurs propriétés.

1.2 Le tableau actuel

élément chimique : Classe d'atome avec le même nombre de proton (numéro atomique Z) Description du tableau : 16 lignes (périodes) et 18 colonnes (familles)

- Colonne 1 : Alcalins (on peut faire le sodium dans l'eau avec de la phénolphthaléine et montrer des vidéos pour les autres alcalins). lien qui va à l'essentiel : cette vidéo. Ils sont ainsi nommés car al-qily en arabe désigne les cendres végétales, riches en potassium.
- Colonne 2 : Alcalino-terreux : on trouve leurs oxydes dans la terre.
- Colonne 16 : les chalcogènes (ou colonne de l'oxygène) : du grec, "source de minerais" (il y a plein d'oxydes dans les minerais).
- Colonne 17 : Halogènes : étymologiquement, "source de sel". C'est le cas pour NaCl, NaI, KCl,...
- Colonne 18 : Gaz rares : du fait de leur caractère inerte, ils sont difficiles à détecter. On les appelle aussi gaz nobles. (fun fact : L'oganesson ^{118}Og , découvert au début du XXIe siècle, prolonge le groupe des gaz nobles, mais ses propriétés chimiques sont encore trop largement méconnues pour pouvoir le ranger dans une quelconque famille ; les effets relativistes d'un noyau atomique très chargé sur son cortège électronique pourraient en altérer suffisamment les propriétés, de sorte que cet élément, qui serait probablement solide et non gazeux, ne serait plus nécessairement un gaz noble.)

2 Classification périodique et structure électronique quantique de l'atome

2.1 Structure électronique

Un atome est constitué d'un noyau autour duquel existent des électrons.

Un électron peut-être caractérisé par :

- n (nombre quantique principal) : c'est un entier strictement positif. Il quantifie la couche électronique de l'électron, et son énergie dans le cas des hydrogénoïdes via la formule :

$$E_n = \frac{-13.6}{n^2} \text{ en eV}$$

- l (nombre quantique secondaire) $0 \leq l \leq n - 1$. Il détermine la sous-couche à laquelle appartient l'électron, au sein d'une couche. La valeur de l est indiquée par une lettre : $s, p, d, f, \dots$. Dans le cas général, l'énergie de l'électron dépend de n et l .
- m_l nombre quantique magnétique $-l \leq m_l \leq l$. Le nombre m_l peut être interprété comme la multiplicité d'une sous-couche électronique et n'a aucune influence sur l'énergie de l'atome. La donnée de (n, l, m_l) permet de caractériser une orbitale atomique.
- m_s nombre quantique de spin : $\pm 1/2$: il caractérise le spin de l'électron, et différencie 2 électrons qui sont situés dans la même orbitale.

Pour caractériser entièrement un électron, il faut les 4 nombres.

Notation : $1s^2 2s^2 \dots$. Le premier chiffre indique n , ensuite la lettre indique l ($s(l=0)$, $p(l=1)$, $d(l=2)$...). Enfin l'exposant indique le nombre d'électrons dans la sous-couche (n, l).

Règles de remplissage

- Principe d'exclusion de Pauli : 2 électrons ne peuvent avoir tous les mêmes nombre quantiques. Comme $m_s = \pm 1/2$ il y a 2 électrons par orbitale.
- Pour les sous couches s : $l = 0$ on a une orbitale, donc 2 électrons max
- p $l = 1$, donc trois orbitales (car trois valeurs possible pour m_l) donc 6 électrons max
- d , 10 électrons max
- Règle de Klechkowsky : On remplit les OA par $(n+l)$ croissant et par n croissant si conflit. (faire le tableau) : $1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d \dots$
- Exemple : le fer ($Z=26$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
- Règle de Hund : on remplit au maximum les sous couches non saturé par des électrons de même spin.

Etablir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental : On le fait sur un exemple en parallèle. Prenons le cas du cuivre.

- En premier lieu, on doit connaître son nombre d'électrons ; il est donné par son numéro atomique, $Z = 29$.
- Nous avons donc 29 électrons à placer, ce que l'on fait à l'aide des règles de Klechkowsy, Hund et Pauli : le tableau de Klechkowsy nous donne l'ordre des orbitales.
- On est ensuite limité par le principe d'exclusion, pour remplir les orbitales.
- On se retrouve avec : $^{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$

2.2 Electrons de valence et de coeurs

Electron de valence : électrons appartenant à une orbitale atomique de nombre quantique principale maximal ou les électrons de sous couches non remplis. Exemple du fer : 8 électrons de valence. Ce sont eux qui sont responsables des propriétés chimiques des éléments. En effet, c'est par les électrons de valence que les atomes forment des liaisons. On établit les schémas de Lewis en connaissant le nombre d'électrons de valence des atomes.

Electrons de coeur : les autres. Les électrons de coeur sont très peu engagés dans la réactivité.

2.3 Configuration et position

Bloc s : tous les éléments dont la configuration électronique se termine par une orbitale s .

Bloc p idem puis d et f ...

On remarque que les colonnes correspondent à une même structure de valence. Or c'est les électrons de valence qui interviennent majoritairement dans les réactions chimiques. On comprend alors pourquoi les tétrades sont arrivées naturellement : les éléments des tétrades ont la même configuration électronique de valence.

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. Il faut bien appuyer ici, c'est le point principal de la leçon.

3 Propriétés chimiques dans la classification

3.1 Stabilité des ions et des gaz nobles

Les degrés d'oxydations courants correspondent à la tendance des éléments de se rapprocher de la configuration électronique des gaz nobles les plus proches. En effet, une couche remplie est gage de grande stabilité.

Exemple : les halogénures (Cl^- , Br^- , I^-), les alcalins (Na^+ , Li^+ , K^+), les alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+}).

3.2 Electronégativité

L'électronégativité est la capacité d'un atome à attirer les électrons qui sont engagés dans une liaison covalente. Cela signifie que l'atome attire bien les électrons. Comment cette propriété évolue dans le tableau ? Au sein d'une même famille (colonne), l'électronégativité diminue : en effet, les électrons de valence sont de plus en plus éloignés du noyau à mesure que l'on descend la colonne. L'attraction du noyau est alors plus faible, et les électrons sont

moins attirés. Au sein d'une période (ligne), le numéro atomique augmente. Les électrons sont alors plus attirés. Le noyau est également plus écranté, mais cet effet ne suffit pas à contrebalancer l'effet du noyau. L'élément le plus électronégatif est le fluor, à 3.98 sur l'échelle de Pauling. Le moins électronégatif est le Francium, à 0.7.

En lien avec ces propriétés d'électronégativité, on va interpréter le caractère réducteur des alcalins et le caractère oxydant des halogènes.

Les alcalins : ils sont très peu électronégatifs, ils ne retiennent pas beaucoup les électrons. Cela se traduit par une certaine facilité à céder à céder un électron. C'est ce qu'il se passe lors d'une réduction : $\text{Na}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Na}_{(aq)}^+ + \text{HO}_{(aq)}^- + \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)}$.

Cependant, comme tous n'ont pas la même électronégativité, tous n'ont pas la même réactivité !

3.3 Caractère oxydant des halogènes

Les halogènes : c'est l'inverse : ils ont tendance à capter un électron.

Cela peut être mis en évidence expérimentalement :

Fosset p. 122 (théorie Chimie tout en un MPSI/PTSI) et Cachau Redox p.146 (protocole).

Placer de l'eau de dibrome dans 2 tubes à essai. Y ajouter quelques gouttes de solution de KCl et KI : un précipité se forme du côté de KI, pas de KCl.

Pour neutraliser le diiode formée à la fin, utiliser du thiosulfate.

L'analyse des résultats expérimentaux est la suivante :

— Le dibrome oxyde les ions iodure via la réaction : $\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Br}^- + \text{I}_2$.

— Le diiode n'oxyde pas les ions bromure.

— Le dibrome n'oxyde pas les ions chlorure.

On en déduit l'échelle d'oxydation : $\text{I}_2 \leq \text{Br}_2 \leq \text{Cl}_2$, conforme à l'échelle d'électronégativité.

On peut faire le lien avec le paragraphe précédent sur la stabilité des ions.

Conclusion

Le tableau de Mendeleiev met en évidence un agencement remarquable des propriétés de la matière. Il a résisté à la révolution quantique et garde un aspect prédictif très puissant. Mendeleiev croyait tellement au lien entre masse atomique et propriétés chimiques qu'il a inversé certains éléments de sa classification initiale !

Aujourd'hui, le tableau périodique est présent dans toutes les salles, on l'utilise surtout pour déterminer des configurations électroniques. Leurs caractéristiques sont également souvent renseignées (masse molaire moyenne, numéro atomique moyen, électronégativité, énergies d'ionisations, densité,...).