

# LC16 Classification périodique

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

## Introduction

Niveau : CPGE

Pré-requis :

- Structure de l'atome
- Réactions d'oxydoréduction
- Configuration électronique
- Notion d'élément chimique

## Introduction

Element ? Idée de brique élémentaire indivisible de la matière n'est pas nouvelle puisque Démocrite, philosophe matérialiste de l'Antiquité l'avait déjà envisagé : atome = insécable en grec.

Notion d'élément chimique date du 17ème siècle. Physicien et chimiste Boyle en propose la première définition : un élément de ce qui indécomposable. Précisée au 20ème après la découverte de la structure d'un atome (noyau + cortège électronique). Ajd un élément chimique est caractérisé par la donnée du numéro atomique 2.

## 1 Construction et lecture du tableau

### 1.1 Construction historique du tableau

- Inventaire de différents éléments chimiques nécessaire : en 1787 liste des 33 éléments connus à l'époque, mais sans classement

- 1789 : liste de Lavoisier classés en 4 parties (gaz et essences, métaux, non métaux, minerais), par ordre alphabétique  
*Sur slide*
- Ensuite on s'est rendu compte que certains éléments avaient des propriétés analogues. Dobereiner a regroupé ces éléments dans des triades : Cl/Br/I, Li/Na/K et Ca/Sr/Ba  
*Slide*
- Notion de triade conduit au concept de familles chimiques et de périodicité dans les propriétés chimiques des éléments
- Première tentative moderne de classement due à de Chancourtois (1862) qui dispose les éléments par masse molaire atomique croissante le long d'une hélice s'enroulant autour d'un cylindre de façon que les membres d'une même famille se trouvent sur la même génératrice. Grosse avancée : on classe les éléments selon leur masse atomique, et on prends en compte la notion de périodicité pour la première fois !  
*Slide*
- En 1871 Mendeleiev propose une classification originale. A l'époque on connaissait en tout 53 éléments qu'il a placé dans un tableau à sept colonnes, par masse atomique croissante, de façon à trouver dans une même colonne les éléments ayant des propriétés voisines.
  - Déjà incroyable parce qu'il l'a établie avant la découverte de l'électron
  - Il l'a fait en une journée après 20 ans de travail par les chimistes
  - Il a l'idée d'inverser certains éléments pour mieux rendre compte des propriétés chimiques. Par exemple il inverse  $M(Ni) < M(Co)$  pour privilégier la réactivité chimique
  - Et surtout il laisse des places vacantes pour les éléments encore inconnus dont il prédit les propriétés.
- En 1875 et 1886 découverte du gallium et du germanium avec des propriétés qui correspondaient exactement à celles prédites par Mendeleiev ont validé sa classification
- Découverte des gaz nobles ou gaz rares (1890-1900) amène les chimistes à rajouter une colonne à la classification
- 1913 : après la découverte de l'électron Moseley classe les éléments par numéro et non plus masse atomique ce qui résout les incohérences restantes !

## 1.2 Classification périodique actuelle, lecture

*Slide du tableau périodique actuel!*

Aujourd'hui, évolution des connaissances en chimie et physique avec MQ et accélérateurs : tableau périodique constitué de 7 lignes ou périodes et de 18 colonnes ou familles qui répertorient 118 éléments. Elements sont rangés de gauche à droite par ordre croissant de leur numéro atomique.

La manière de ranger les éléments est directement en lien avec la configuration électronique de l'élément, ce qu'on va voir tout de suite.

Période : ligne d'éléments chimiques correspondant à un nombre quantique principal  $n$  fixé pour la dernière couche occupée.

Ensuite on peut aussi découper en bloc selon la dernière sous couche occupée !!!

Bloc : zone de la classification périodique correspondant à la dernière sous-couche occupée dans la configuration électronique de l'élément considéré.

Exemple : le sodium est dans le bloc s, carbone dans le bloc p.

Avec ces informations on peut ainsi retrouver la place d'un élément dans le tableau uniquement à partir de sa configuration électronique (ou inversement la position dans le tableau donne la configuration électronique)

Exemple avec nptqui on s'en fiche

Chlore :  $Z=17$  donc conf électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  : nombre quantique maximal  $n=3$  donc 3ème période, p donc bloc p et enfin  $l=5$  donc 5ème colonne du bloc p

Familles : colonne rassemblant les éléments chimiques présentant des propriétés chimiques communes. Lié au fait qu'ils ont le même nombre d'électrons de valence !

## 1.3 Propriétés de quelques familles

- Gaz nobles
- Alcalins
- Halogènes

**Gaz nobles (ou rares) :**

- Appartiennent à la dernière colonne
- Structure de valence à 8 électrons (sauf l'hélium qui en possède deux)
- Gaz monoatomiques incolores, inodores, inertes

Z	Gaz nobles	Configuration électronique
2	He (Hélium)	$(1s)^2$
10	Ne (Néon)	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$
18	Ar (Argon)	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$
36	Kr (Krypton)	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6$

**Alcalins :**

- Appartiennent à la première colonne (sauf hydrogène)
- Un seul électron sur leur couche électronique
- Métaux mous

Z	Alcalins	Configuration électronique
3	Li (Lithium)	$(1s)^2(2s)^1$
11	Na (Sodium)	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$
19	K (Potassium)	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^1$
37	Rb (Rubidium)	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6(5s)^1$

**Halogènes :**

- 17<sup>ème</sup> colonne de la classification
- Configuration électronique avec 7 électrons de valence
- Existents à l'état naturel sous forme anionique X<sup>-</sup>

Z	Alcalins	Configuration électronique
9	F (Fluor)	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$
17	Cl (Chlore)	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5$
35	Br (Brome)	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}(4p)^5$
53	I (Iode)	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6(5s)^2(4d)^{10}(5p)^5$

## 2 Application à l'étude de quelques caractéristiques de l'atome polyélectronique

### 2.1 Variation de charge effective Z des électrons de valence

Rappel sur la charge effective : utilisée dans le modèle de Slater : l'attraction coulombienne exercée sur un électron par le noyau chargé positivement est diminuée par l'effet répulsif des autres électrons.

Le potentiel effectif traduit l'écrantage dû aux autres électrons et s'exprime en fonction de la constante d'écran  $\sigma_i$  qui dépend de la position des autres électrons par rapport à l'électron i (donnée par des tables) :

$$V_i^{eff} = \frac{\sigma_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

Ce qui permet d'introduire une charge effective  $Z_i^* = Z - \sigma_i$  qui représente la charge positive du noyau effectivement ressentie par un électron i.

La charge effective ressentie par un électron est la charge Z du noyau diminuée de l'effet d'écran qu'exercent les électrons situés entre le noyau et l'électron considérés

Petit schéma au tableau ou sur slide

### Evolution

La charge effective augmente de gauche à droite dans la classification périodique. Logique puisque la charge positive du noyau augmente de cette manière.

Par contre à chaque changement de couche électronique elle diminue puisque l'électron qui ressent la charge du noyau occupe des orbitales de plus en plus éloignées. Donc finalement de haut en bas, même si  $Z$  augmente, le nombre d'électrons de coeur augmente aussi donc finalement  $Z^*$  est à peu près constante.

*Transition: maintenant qu'on a conscience de la notion d'écran on va voir comment ça influence la manière dont les électrons sont retenus par l'atome et donc le rayon atomique*

## 2.2 Variation des rayons atomiques

### Définition :

Rayon atomique est la moitié de la distance séparant les noyaux des atomes dans le corps pur (attention avec cette définition on ne peut pas mesurer les rayons des gaz rares...). Le nom du rayon atomique dépend ensuite de l'espèce chimique considérée : rayon métallique pour les métaux, covalent pour les édifices covalents, ou de Van der Waals pour les gaz.

D'après le modèle de Bohr le rayon atomique dépend de  $Z^*$  selon la formule :

$$r = \frac{a_0 n^2}{Z^*}$$

Avec  $a_0 = 53pm$  et où  $n$  et  $Z^*$  se réfèrent aux électrons de valences de l'atome (donc en bordure).  $r$  est inversement proportionnel à  $Z^*$  ce qui se comprends qualitativement car plus la force d'attraction diminue plus l'électron peut s'écarter du noyau.

ATTENTION cette formule est hors programme donc on peut pas justifier l'évolution du rayon atomique quantitativement il faut juste le faire à la main...

### Evolution

Le rayon atomique diminue le long d'une période puisque la charge nucléaire effective augmente et l'attraction des électrons par le noyau est d'autant plus grande. Par contre le long d'une colonne il augmente puisque les électrons occupent des orbitales de plus en plus éloignées du noyau.

Remarque : exactement pareil pour le rayon ionique (moitié de la distance séparant les noyaux de deux éléments dans un solide ionique) seule diff est que les cations sont plus petits que leur atome correspondant (possèdent moins d'électrons donc les électrons restants sont plus attirés par le noyau) et les anions sont plus grands (possèdent plus d'électrons donc l'attraction des électrons par le noyau est plus faible).

## 2.3 Électronégativité

### Définition :

Notée *ki* l'électronégativité traduit la capacité que possède l'atome d'un élément à attirer à lui les électrons des liaisons auxquelles il participe dans une molécule.

Il existe plusieurs échelles d'électronégativité mais en général on utilise l'échelle de Pauling qui est une échelle relative. Elle relie la différence d'électronégativité entre deux atomes à la différence entre l'énergie de la liaisons hétéroatomique A-B et la moyenne des liaisons homoatomiques A-A et B-B :

$$|(A) - (B)| = (1eV)^{-1/2} \sqrt{D_{A-B} - \frac{D_{A-A} + D_{B-B}}{2}}$$

Avec l'énergie de liaison exprimée en eV ici.

On voit bien que c'est une échelle relative donc il faut une valeur de référence. Fixée pour le fluor à 4 puis modifiée à 3,98.

### Evolution

Interprétation : un rayon plus élevé signifie des électrons moins liés à l'atome donc une électronégativité plus faible. Un rayon moins élevé signifie des électrons plus liés donc électronégativité plus forte. D'où l'électronégativité évolue inversement au rayon atomique, c'est à dire augmente de gauche à droite dans une période et de bas en haut dans une colonne.

*Transition : Conséquence de cette évolution sur les propriétés chimiques des éléments ?*

## 3 Périodicité des propriétés chimiques

### 3.1 Solubilité des halogènes

Mise en évidence de la précipitation des ions halogénures

Matériel

- 50 mL de KCl à  $10^{-1}M$
- 50 mL de KBr à  $10^{-1}M$
- 50 mL de KI à  $10^{-1}M$
- 50 mL de  $AgNO_3$  à  $10^{-2}M$
- 3 tubes à essai
- 4 béchers de 25 mL
- Porte tubes à essai
- Electrode d'Ag/AgCl + garde
- Electrode d'argent
- Potentiomètre
- KCl à 0,1 M
- $AgNO_3$  à 0,1 M

Déjà on peut les faire tous précipiter dans des tubes à essai.

On mesure le pKs de AgCl par potentiométrie avec la méthode décrite dans le diapo (protocole sinon). On dit qu'on peut faire de même pour AgBr et AgI.

On peut voir que  $pKs(AgCl) < pKs(AgBr) < pKs(AgI)$ . Ce qui veut dire que pour la solubilité:  $s(AgCl) > s(AgBr) > s(AgI)$

On peut expliquer ça par l'évolution dans la colonne de l'électronégativité.

En effet  $\chi(Cl) > \chi(Br) > \chi(I)$ . Donc en moment dipolaire  $|\mu|(AgCl) > |\mu|(AgBr) > |\mu|(AgI)$ . On solubilise d'autant mieux que la molécule est polaire (puisqu'on solubilise dans l'eau), donc on retrouve  $s(AgCl) > s(AgBr) > s(AgI)$  et donc  $pKs(AgCl) < pKs(AgBr) < pKs(AgI)$

### 3.2 Propriété oxydoréductrices : cas des halogènes

On s'intéresse aux couples oxydoréducteurs  $X_2/X^-$  des halogènes X.

Plus on descend dans la colonne des halogènes moins l'élément est électronégatif. Il

retient donc moins ses électrons et s'oxyde alors plus facilement. Donc plus on descend dans la colonne plus la réaction entre l'halogène et l'eau est violente.

(Rq : attention aux prédictions qui font intervenir le potentiel des espèces considérées parce que le potentiel du couple est défini en solution aqueuse donc les paramètres d'hydratation des ions entrent en jeu donc attention aux explications trop simplistes qui pourraient mener à la mauvaise conclusion)

### Caractère oxydant des halogènes

On met en évidence cette propriété en observant la couleur des dihalogènes dans l'eau et dans le cyclohexane. Les mélanges entre les dihalogènes (degré 0) et les halogénures (degré -1) en solution aqueuse sont réalisés avec un ajout de quelques mL de cyclohexane pour bien visualiser les couleurs. Et on regarde la couleur de la phase cyclohexane :

- 1er tube à essai : dibrome à 0,1M  
2ème tube à essai : diiode à 0,1M
- Dans chacun des tubes à essai on introduit du cyclohexane (solvant orga) et on mélange : l'interaction donne une couleur orangée pour le dibrome et violette pour le diiode
- Ensuite on introduit  $Br^-$  dans le tube de diiode et  $I^-$  dans le tube de dibrome
- Observation :
  - Dans le mélange  $Br^-$  et  $I_2$  : le cyclohexane reste violet, il indique la présence de  $I_2$ , donc il n'y a pas eu d'évolution, ce dont on déduit  $E_{Br_2/Br^-}^o > E_{I_2/I^-}^o$
  - Dans le mélange  $I^-$  et  $Br_2$  : le cyclohexane devient violet ! Il indique la présence de  $I_2$  donc la réaction qui a eu lieu est  $I^- + Br_2 = Br^- + I_2$  ce dont on déduit  $E_{Br_2/Br^-}^o > E_{I_2/I^-}^o$

### Matériel

- 

### Interprétation

Le brome plus électronégatif que l'iode, s'oxyde en récupérant les électrons de l'iodure. Cela correspond bien au fait qu'un atome plus électronégatif attire plus fortement les électrons ce qui lui permet de s'oxyder.

**Le pouvoir oxydant des halogènes augmente de bas en haut dans la colonne correspondante**

### 3.3 Propriétés acido-basiques : cas de la 3ème période

On étudie les oxydes de 3 éléments de la 3ème période :  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$

Pas sure de le faire... Caractère acide augmente sur une ligne de la classification en tout cas.

## 4 Questions et remarques en vrac

- L'atome n'est pas vraiment insécable attention
- Le modèle atomistique s'est imposé début 20ème grâce à la découverte de l'électron par Thomson en 1897 puis découverte du noyau en 1909 par Rutherford (diffusion de particules alpha sur une feuille d'or)
- Elements chimiques les plus présents dans l'univers : hydrogène, hélium. Comment en obtenir d'autres ? Fusion dans les étoiles jusqu'au fer
- Formule du rayon atomique en fonction du rayon de Bohr
- Rq : en chimie la réactivité provient des électrons de valence
- Sur le groupe g ? Nombre quantique orbital  $l=4$  donc  $m_l$  va de -4 à 4, donc 9 électrons qui peuvent chacun avoir deux spins de sens opposé. Le bloc g aurait donc 18 colonnes
- Quelle est la différence entre un métal et un métal de transition ? Métal = nom générique d'espèces chimiques possédant un certain nombre de propriétés en commun (bonne conductivité thermique et électrique, ductile, malléable) / Métal de transition = Element avec une sous couche d incomplète pour l'atome ou l'ion associé
- D'où vient la structure en bandes ? Les électrons de l'atome sont en interaction avec une infinité de niveaux d'énergie donc les orbitales résultantes (OM) sont très nombreuses et proches en énergie.
- Limites du modèle de Slater ? Lorsqu'on calcule la constante d'écran, on considère que les électrons s et p participent de la même façon à l'écrantage et que les électrons sont dans la même couche que l'électron étudié n'interviennent pas. Ces deux hypothèses ne sont pas tout à fait vraies mais donnent les bonnes évolutions donc c'est Ok
- ATTENTION un élément chimique n'est pas défini par son nombre de masse A mais par son numéro atomique Z. Seul un atome est défini par A et Z.
- Pourquoi le sodium flotte sur l'eau ? Effet Leidenfrost (caléfaction)

- Pourquoi on utilise s, p, d, f ? sharp, principal, diffuse
- Électronégativité de Mulliken ? Moyenne de l'affinité électronique et de l'énergie de première ionisation de chaque élément, les deux en eV.  
 AE : enthalpie de réaction de capture d'un électron par un atome X dans son état gazeux. Endo ou exo donc positive ou négative. Dépend de l'électronégativité mais aussi des coûts énergétiques supplémentaires qui peuvent être amenés par l'ajout d'un électron.  
 EI : énergie qu'il faut fournir à l'atome isolé et gazeux pour former le cation monochargé et l'électron, eux aussi sous formes gazeuses. Tjrs positive car ionisation endothermique.