

Classification périodique

Niveau : CPGE

Prérequis : Oxydo-réduction ; structure électronique de l'atome (nombre quantique principal n , orbitales s et p)

[1] ~~André DURUPTHY et al. H prépa Chimie 1^{ère} année MPSI PTSI. Hachette, 2003. (non dispo)~~

[2] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PCSI. Dunod, 2016.

[3] Nicolas LÉVY et al. La classification périodique de Lavoisier à Mendeleïev. URL : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/la-classification-periodique-delavoisier-a-mendeleiev-1229> [lien]

[4] ~~Tristan RIBEYRE. Chimie PC. de boeck, 2014.~~

[5] ~~Marc-Alexandre SCHOTT et al. Chimie PCSI. de Boeck, 2014.~~

- I- Construction et lecture du tableau périodique
- II- Réactivité chimique des alcalins et des halogènes
- III- Evolution de propriétés atomiques au sein du tableau périodique

Rq : Les expériences sont dans le Dunod, aucune concentration n'est précisé, prendre des concentrations de l'ordre de 10^{-1} mol/L, ça fonctionne !

Intro : En chimie, jusqu'ici on a rencontré différents types de réactions chimiques. On a étudié l'oxydo-réduction et on a par exemple vu que le Sodium était réducteur (connaissance lycée). En physique, vous avez vu que certains matériaux étaient conducteurs, d'autres non. L'idée de faire une classification des différents éléments chimiques rencontrés en regroupant les éléments chimiques ayant des propriétés similaires est ce qui a donné naissance au tableau périodique.

Afficher Ptable <https://ptable.com/?lang=fr>

Le tableau périodique permet de synthétiser énormément d'informations sur les différents éléments chimiques et a même permis de prévoir l'existence d'éléments chimiques encore inconnus à l'époque de la construction de ce tableau.

Transition : La construction du tableau périodique est un immense succès scientifique et a nécessité un long processus demandant l'investissement de nombreux chercheurs, c'est pourquoi nous allons commencer par un bref historique.

- I- Construction et lecture du tableau périodique

1) Historique de la construction du tableau périodique [3] *une lecture en diagonal de [3] est essentielle.*

Diapo : Historique de la construction du tableau périodique

Le tableau périodique des éléments est intimement associé au nom du chimiste russe Dmitri Ivanovitch Mendeleïev. C'est à lui a proposé la forme actuelle du tableau périodique. Cependant, les travaux de Mendeleïev ne sont pas isolées mais la culmination du travail de plusieurs chimistes avant son époque.

Tout d'abord...

- Guyton en 1782, propose un langage pour nommer les espèces chimiques, volonté de fixer un cadre. (nom et pas circonlocution (longue de molière = français))

Montrer Ptable <https://www.ptable.com/?lang=fr#Property/Discovered> éléments connus à l'époque

- Lavoisier en 1789 (peu de temps avant de se faire zigouiller ...) : Classe les *substances simples* dans un tableau en regroupant selon différentes catégories. Les substances simples sont éloignées des éléments que l'on connaît ajd, cela regroupe des substances simples métalliques, mais aussi la lumière, le calorique ... (si on parle du calorique regarder wikipedia). En gros il fait des listes regroupant les éléments chimiques connus avec d'autres concepts de l'époque.
- Dalton-Avogadro : Dalton qui introduit la notion d'atome (*particule d'un élément chimique qui forme la plus petite quantité capable de se combiner*) et les travaux d'Avogadro (Loi d'Avogadro-Ampère : Des volumes égaux de gaz pris à même T°C et même pression, contiennent le même nombre de molécules) vont permettre d'introduire la notion de masse atomique.
-

Rq : définition atome : « constituants microscopiques de la matière composés de noyaux atomiques chargés positivement et d'électrons chargés négativement » (mot provient d'insecable, grec)

Dalton : chimiste et physicien britannique, en 1804, mesure les masses des réactifs et des produits de réaction, et en déduit que les substances sont composées d'atomes sphériques, identiques pour un élément, mais différents d'un élément à l'autre, notamment par la masse de ces atomes. Il découvre également la notion de pression partielle (dans un mélange de gaz, la contribution d'un gaz donné à la pression totale)

Avogadro : En 1811, il énonce, sans preuve, que pour une température et une pression fixée, un volume donné de gaz contient toujours le même nombre de molécules, et ce quel que soit le gaz. Notion de masse atomique

- Dobereiner : En 1817, il développe le concept de Triades basé sur relation entre masses atomiques (demi-somme des poids équivalents) et propriétés chimiques

Diapo : Triades de Doberneier

Voici les trois triades que Doberneiner a initialement trouvées. Par la suite, en 1850, il y en avait plus de 20 ...

Intéressons-nous à la dernière triade des halogènes pour étudier leurs propriétés communes.

Expérience : Propriété de la triade des halogènes [2] p.133

- 3 tubes à essai, contenant respectivement une solution de KCl, KBr et KI.
- Introduire du nitrate d'argent. (Corrosif, inflammable et écotoxique)
-

<https://youtu.be/-stxjLoy8Jo?t=68> montrer video, avancé à t = 1 :34 et t = 1 :58 pour les derniers, les éléments sont Cl, Br et I ionique avec Na

Diapo : Propriété de la triade des halogènes

On note dans chacun des tubes à essai la formation d'un précipité laiteux qui noircit à la lumière
Donc les 3 halogènes forment donc facilement des anions qui vont réagir avec Ag^+ suivant la réaction :



C'est ce raisonnement qui a conduit à la création des triades.

Diapo : Historique de la construction du tableau périodique_2

- L'historique se poursuit avec Chancourtois en 1862, qui est le premier à remarquer la périodicité des propriétés chimiques:
 - Il classe les éléments par masse atomique croissante sur cylindre divisé en 16 colonnes (vis tellurique, tellurique = qui provient de la terre)
 - Et il remarque que les éléments qui sont donc les uns au-dessus des autres (dans une colonne) ont les mêmes propriétés.

Faire remarquer que dans la vis, le berilium n'est pas dans la même colonne que le magnésium et le calcium. Erreur, pourquoi ? on ne connaît pas encore le fluor (monter sur ptable) ! que 16 colonnes et pas 18.

Newlands et Olding progressent en conservant cette logique

Montrer sur Ptable l'état du tableau de l'époque pour montrer la force du raisonnement de Mendeleïev. Rq. Il n'est pas le premier à considérer des cases vides.

- C'est Mendeleïev qui se distingue de ses prédécesseurs en 1869: Il propose toujours un classement basé sur la croissance de la masse atomique et la similarité des propriétés chimiques MAIS :
 - Il émet une **Loi Générale** prévoyant les propriétés d'éléments n'ayant pas été encore découvert en se basant **sur la périodicité des propriétés chimiques**. Il laisse donc **des cases vides**.
 - Il inverse le Tellure et l'Iode dans le classement par masse atomique à cause des propriétés de ces deux éléments (**même si le tellure est plus léger que l'iode**).

Entre Mendeleïev et aujourd'hui, les éléments qu'il avait été prévus, ont été découverts et le tableau s'est complété.

Sur Ptable, on fait défiler le tableau périodique entre 1870 et aujourd'hui.

Remarques :

- Les cases vides se sont complétées (éléments découverts, synthétisés + ceux dont on connaissait l'existence mais qui ont été isolés, *c'est le cas du Fluor découvert par Moisson*)
- Apparition d'une nouvelle colonne ! Les gaz nobles n'avaient pas été découverts, leur stabilité fait que ce sont des espèces inertes, on comprend pourquoi ils n'avaient pas été découverts initialement, cette colonne s'est rajoutée à droite du tableau sans changer en rien le reste de la classification
- On constate que le tableau n'est plus classé par masse atomique croissant mais par numéro atomique croissant. Ceci explique l'inversion Tellure et Iode qu'avait proposé Mendeleïev)

Sur Ptable : finir avec le tableau d'aujourd'hui

***Transition :** On a maintenant notre tableau, il a été construit en se basant sur l'intuition du classement par croissance du numéro atomique et par la périodicité des propriétés chimiques. Or les informations contenues dedans sont beaucoup plus riches que la réactivité des éléments.*

2) Structure du tableau, lien avec la configuration électronique [13 :10 trop long baisser à grand max 8 min]

On voit que le tableau périodique se structure en un ensemble de lignes, de colonnes et de blocs. (surligné en jaune ce qu'il faut mettre au tableau)

Une période → lignes du tableau → éléments de même nombre quantique principal n

#Ptable : orbitale, mettre la souris sur 1, 2, 3 ...

On voit différents blocs : ils correspondent à quelle sous-couche électronique est en train de se remplir. (notion d'orbitales s et p qui sont maintenant vues au lycée)

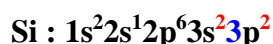
#Ptable : orbitale, parcourir la 2ème période (ligne) pour montrer les orbitales

#Ptable : orbitale parcourir la colonne des halogènes et relever qu'ils ont la même structure de valence (colonne 17).

Une famille → les colonnes → même structure de valence, permet d'expliquer la réactivité similaire des éléments d'une même famille et donc permet d'expliquer la réactivité de la triade des halogènes précédente.

#Ptable : def les alcalins, alcalino-terreux halogènes et les gaz nobles :
<https://www.ptable.com/?lang=fr#Writeup/Wikipedia>

Le tableau périodique permet donc de prévoir la structure électronique des atomes par sa lecture. Prouvons-le ! Prenons par exemple l'atome de Silicium, il est situé à la troisième ligne et à la 14ème colonne, on omet les 10 colonnes intermédiaires, il a donc 4 électrons de valence et son $n_{\max} = 3$ d'où



***Transition :** On a vu que les éléments d'une famille avaient des propriétés similaires, notamment pour la réactivité chimique.*

Cependant, les éléments sont différents, que change de prendre un élément d'une famille plutôt qu'un autre de la même famille ?

II- Réactivité chimique des alcalins et des halogènes

1) Propriétés réductrices des alcalins

Nous nous intéressons en particulier à 2 familles, les alcalins, 1ère famille et les halogènes (SLIDE)

Intéressons-nous au Lithium, au Sodium et au potassium

Diapo : Propriétés réductrices des alcalins

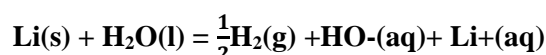
Expérience : [2] p.131 (si ça avait été autorisé, **utiliser les vidéos des slides**)

- Commencer par ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine, prévoir une baguette pour homogénéiser rapidement.
- Prévoir deux tubes à essai, avec les morceaux déjà coupés (avoir enlevé les oxydes) et de l'huile.
- Enlever l'oxyde et l'huile présents autour des alcalins avant de les mettre dans les béchers d'eau. Pour cela, avant de mettre le morceau dans l'eau, le tremper dans une solution de cyclohexane puis le sécher. Puis le déposer dans l'eau.
- Mettre le lithium puis le sodium dans l'eau.

L'eau devient rose, signe que la solution est devenue basique (pkA phénolphtaléine = 9,4)

Dégagement gazeux : Dihydrogène !

Ecrire donc la réaction du Lithium avec l'eau :



L'équation bilan de la réaction du sodium et du potassium avec l'eau est similaire mais on voit bien une différence au niveau de l'énergie dégagée pendant la réaction : la réaction du potassium avec l'eau est la plus violente. On aurait envie de classer la réactivité de ces différents alcalins, mais est-ce que c'est aussi vrai pour le pouvoir oxydant des dihalogènes ?

2) Pouvoir oxydant des dihalogènes

Pour cela, mettons-nous à la place d'un scientifique du XIX^{ème} siècle. Nous allons déterminer la nature oxydoréductrice des dihalogènes I₂, Cl₂ et Br₂ à travers une approche expérimentale.

Commençons par Cl₂. Pour connaître la nature de Cl₂ nous allons le mettre en présence du réducteur du couple (Fe³⁺/Fe²⁺) et voir s'il réagit ou pas.

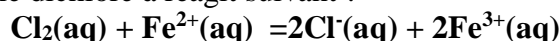
À lire, informations sur l'eau de chlore (https://fr.wikipedia.org/wiki/Eau_de_chlore)

Diapo : Nature de Cl₂

Expérience : [2] p.132

- Nous versons une solution de dichlore dans une solution de sulfate de fer Fe²⁺(aq).
- Pour voir si les ions Fe²⁺ ont réagi, on teste la présence de l'oxydant du couple : Fe³⁺ en ajoutant des ions thiocyanate (SCN⁻)
- La solution se colore : témoignant la formation du complexe [FeSCN]²⁺ couleur rouge. ([https://en.wikipedia.org/wiki/Thiocyanate#Test_for_iron\(III\)_and_cobalt\(II\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Thiocyanate#Test_for_iron(III)_and_cobalt(II)))

On peut alors écrire que le dichlore à réagit suivant :



Fe^{2+} est donc oxydé par Cl_2 en Fe^{3+}

Fe^{2+} = ions ferreux et Fe^{3+} = ions ferriques

On vient donc de démontrer le pouvoir oxydant du dichlore. Intéressons-nous désormais au diiode.

Pour connaître la nature de I_2 nous allons le mettre en présence du réducteur du couple ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) et voir s'il réagit ou pas. **$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$: tétrathionate**

Diapo Nature de I_2 (Passer très vite sur la slide, dire simplement la réaction et ce qu'on observe.)

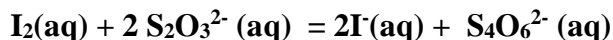
Expérience : [2] p.132

- Nous versons une solution d'ions thiosulfates $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ dans une solution de diiode dans KI brune

(Solution de I_2 dans KI ; la couleur brune provient de $[\text{I}_3^-]$)

- La couleur disparaît

I_2 est donc réduit par le thiosulfate suivant la réaction :



Ces expériences mettent en lumière les couples Ox/réd (I_2/I^-) et (Cl_2/Cl^-)

On vient donc de démontrer le pouvoir oxydant du diiode. Généralisons ce caractère oxydant à toute la famille des alcalins.

Maintenant que nous avons prouvé le caractère oxydant du dichlore et du diiode, nous voulons classer la pouvoir oxydant de ces deux derniers et du dibrome.

Couple Ox/Réd du dibrome : Br_2/Br^-

Il faut tout d'abord préciser que :

- Les dihalogènes sont solubles en solvant apolaire
- Br_2 est orange dans l'Heptane
- I_2 est violet dans l'heptane
- Les ions halogénures sont solubles en solution aqueuse.

Maintenant que l'on connaît les caractéristiques des différentes espèces en jeux, réalisons l'expérience.

Expérience : [2] p.132

Diapo : Comparaison des pouvoirs oxydants des dihalogènes (4 diapos se succèdent avec animation dans diapo, les dévoiler les unes après les autres)

Dangerosité travail sous hote avec gants. Interdit au lycée. Dibrome hyper corrosif, nécrose, interdit, eau de brome c'est mieux mais plus dilué.

(http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_168)

La vidéo utilise un solvant organique non décrit, on peut supposer l'utilisation de cyclohexane moins toxique.

(http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_113)

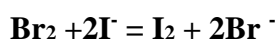
Rq. Coucouer du diode, solvatochromie, (<https://en.wikipedia.org/wiki/Solvatochromism> complex lire rapidement mais ce qu'on peut dire c'est que ça depend de l'effet polarisant du solvant et des molécules solvatés)

Montrer video <https://www.youtube.com/watch?v=j6aLczwkyQ>

- Dans des tubes à essais on verse respectivement des solutions de KCl, KBr, et KI. Ces solutions sont incolores.
- Dans les mêmes tubes on ajoute une solution de dichlore, dibrome et diiode respectivement, on observe une coloration du au Dibrome et Diiode dans l'eau.
- On ajoute un solvant organique non miscible avec l'eau (cyclohexane), on observe que la phase organique se colore pour les tubes contenant le diiode et le dibrome.
- le dichlore, diiode et dibrome sont des molécules apolaires et donc sont plus solubles dans la phase organique que dans la phase aqueuse. La coloration de la phase organique est due à ces molécules. Le dichlore est incolore dans la phase organique.
- On ajoute à des solutions incolores d'ions chlorure, bromure et iodure de potassium, une solution de dibrome. Puis on ajoute du cyclohexane et on mélange.
- On fait la même chose avec une solution de diiode.

MONTRER SLIDE 12

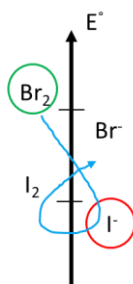
- Dans le tube contenant des ions iodure, La phase organique qui est au-dessus devient violette ! La phase aqueuse devient orange foncé. → Présence de diiode dans la phase orga et aqueuse. Réaction au tableau :



Or quand on ajoute du diiode aux mêmes solutions, aucune réaction en se fait. Donc le diiode ne peut pas oxyder les ions bromure.

MONTRER SLIDE 13

Si Br_2 réagit avec I^- mais que I_2 ne réagit pas avec Br^- , cela signifie que Br_2 est plus oxydant que I_2 . Au tableau :



On constate que ni le diiode, ni le dibrome oxydent les ions chlorure. Or les ions chlorure ont un pouvoir oxydant. On peut donc conclure que le pouvoir oxydant augmente selon :

$$E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) > E^{\circ}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^-)$$

On verra la signification de cette notation dans le cours liée à l'oxydo-réduction. (voir le cours dans le dunod ou le cours de thermochimie)

On a donc classé le pouvoir oxydant de ces trois espèces. On en conclut que le pouvoir oxydant décroît en descendant la famille des halogènes.

On voit donc que certaines propriétés chimiques des espèces chimiques évoluent de manière cohérente dans le tableau périodique. Nous allons nous demander maintenant si nous pouvons expliquer cela à travers l'évolution des propriétés atomiques des éléments ?

III- Evolution de propriétés atomiques au sein du tableau périodique

1) Energie d'ionisation [2]p119

DEF= énergie à fournir pour arracher un électron à un atome à l'état gazeux dans le vide



Ptable : Evolution dans le tableau ! <https://www.ptable.com/?lang=fr#Property/Ionization>
(vert < pourpre)

Une tendance semble se dégager :

Au tableau :



L'EI augmente sur une ligne.

➔ Explications :

Sur une ligne, on est à n fixé. Lorsque l'on va de gauche à droite :

-Le nombre d'électrons augmente mais restent à la même distance du noyau donc pas d'écrantage.

-Le nombre de proton augmente

L'interaction coulombienne entre le noyau et les électrons de valence augmente donc !

Ces électrons de valence sont donc plus durs à arracher, il faut fournir une énergie plus grande pour les arracher donc EI est plus grande.

De plus on voit qu'elle est la plus faible pour les alcalins ce qui est logique car les atomes cherchent à obtenir la configuration électronique des gaz rares. Il est donc favorable pour les alcalins de se faire arracher un électron d'où leur caractère réducteur vu plus tôt.

L'EI diminue en descendant une famille.

➔ Explications :

D'une ligne à l'autre, on passe d'un nombre quantique principal au suivant, **l'électron de valence est de plus en plus loin du noyau atomique**, il est donc de plus en plus facile de l'arracher.

EI baisse !

Faire noter que quand le tableau périodique a été construit, jamais l'énergie d'ionisation a été évoquée. De part sa construction, on peut classer des effets entre atomes liés à leur structure atomique avec le tableau. C'est très fort.

2) Affinité électronique [2]p120

Ae = énergie à fournir pour réaliser la réaction suivante dans le vide :

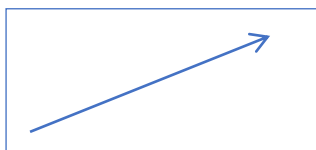


C'est aussi l'énergie dégagée suite la capture d'un électron par un atome isolé ! (Contraposé de ce qu'on a dit, le dire c'est plus clair, faire allusion à la refuel du duet et l'octet)

Ptable : Evolution dans le tableau ! <https://www.ptable.com/?lang=fr#Property/Affinity>

Une tendance semble se dégager dans la partie droite du TP (moins visible à cause des structures stables **jaune > vert**)

Au tableau :



A l'exception des gaz rares !

Ae max pour la famille des halogènes : fort pouvoir oxydant. Tendance à capter un e⁻. Il est facile de fixer un e⁻ à un atome de Fluor = AE élevée.

Qq exceptions ... Notamment l'azote. Moins clair que pour l'EI ... cf [2] p122

Energie d'ionisation et affinité électronique nous permettent de construire une autre grandeur très utile lors de l'étude d'une réaction en chimie organique :

3) Electronégativité [2]p122

Électronégativité = capacité d'un atome à attirer vers lui les électrons l'intérieur d'une molécule.

Il existe différente échelle permettant de déterminer l'électronégativité :

On définit **l'échelle de Pauling**, qui est la plus utilisée, donnant l'électronégativité des espèces chimiques A et B engagées dans une liaison comme étant :

$$\chi_{\text{Pauling}} = |\chi_{\text{P}}(\text{A}) - \chi_{\text{P}}(\text{B})| = |E_{\text{AB}} - \sqrt{E_{\text{AA}}E_{\text{BB}}}|$$

Où : E_{AB} est l'énergie de liaison associée à A-B

E_{AA} est l'énergie de liaison associée à A-A

E_{BB} est l'énergie de liaison associée à B-B

} en kJ.mol⁻¹

Ptable : Evolution dans le tableau ! où $\chi(\text{H})=2,2$

<https://www.ptable.com/?lang=fr#Property/Electronegativity>

X n'est pas ici une propriété intrinsèque de l'atome mais est relatif à son comportement dans une molécule d'où le fait qu'elle ne soit **pas défini pour les gaz rares**.

Il existe une **échelle absolue** définie également pour les gaz rare, **L'échelle de Mulliken :**

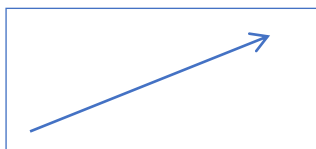
$$\chi = 0,317 \left(\frac{EI + Ae}{2} \right)$$

Aussi : [\[Wiki\]](#) (voir cours aurelien CH2)

- Allred et Rochow $\chi = Z_{\text{eff}} e^2 / r_{\text{cov}}^2$
- Parr $\chi = - (dE/dn_{e-})$

Vu l'évolution de χ_{Pauling} sur Ptable et l'évolution de EI et Ae précédente on peut dire que l'évolution de l'électronégativité dans le TP est :

Au tableau :



χ augment de bas en haut le long d'une famille et de gauche à droite le long d'une période.

χ (Halogène) >> χ (Alcalins)

Et le fluor est l'espèce la plus électronégative

Cette évolution s'explique encore par le fait que les espèces chimiques cherchent à acquérir la configuration stable du gaz noble le plus proche et donc préférera capter un électron (χ élevé) ou céder un électron (χ faible).

Cette notion d'espèce fortement ou faiblement électronégative permet en chimie organique de déterminer les sites électrophile et nucléophile ce qui permettra de prévoir et expliquer la réactivité des molécules.

Conclusion :

Nous avons introduit le vocabulaire liée au tableau périodique, familles et périodes. Mais surtout, nous avons mis en évidence la richesse des informations qui est contenu dans le tableau périodique, comment varie le pouvoir oxydant des éléments, le pouvoir réducteur, et les grandeurs qui leur sont associées (affinité électronique, énergie de ionisation). Finalement nous avons montré comment varie l'électronégativité dans le tableau ce qui sera d'une grande utilité quand on fera les mécanismes en chimie organique.