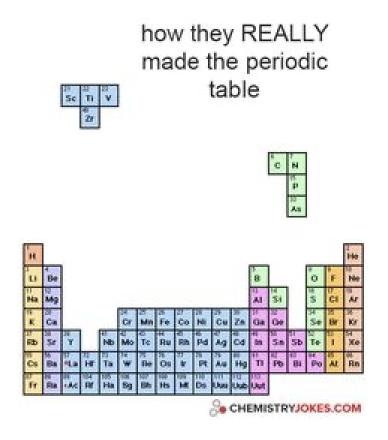
LC 16 : Classification périodique

Louis Heitz et Vincent Brémaud

Jeudi 10 décembre 2020





Sommaire

Bi	Bibliographie					
In	troduction	4				
Ι	Présentation générale I.1 Historique de la classification périodique					
II	Périodicité des propriétés physiques II.1 Charge effective II.2 Rayon atomique / rayon ionique II.3 Electronégativité	7				
II	I Périodicité des propriétés chimiques III.1 Caractère oxydant des halogènes	8 8 9				
Co	onclusion	9				
\mathbf{A}	Correction	9				
В	Commentaires	10				
\mathbf{C}	Manipulation	10				
D	Matériels	11				
${f E}$	Programmes	11				



Le code couleur utilisé dans ce document est le suivant :

- \bullet \to Pour des élements de correction / des questions posées par le correcteur
- Pour les renvois vers la bibliographie
- Pour des remarques diverses des auteurs
- A Pour des points particulièrement délicats, des erreurs à ne pas commettre
- Pour des liens cliquables
- * Pour les manipulations

Bibliographie

- [1] Tableau périodique interactif
- [2] Pour réaliser des schémas des expériences numériquement
- [3] Compte rendu Maud et Florent
- [4] Historique de la classification périodique
- [5] Modèle de Bohr
- [6] Vidéo alcalins
- [7] TecDoc PCSI ancienne édition
- [8] Chimie, Tout en un PCSI
- [9] La chimie expérimentale, Chimie organique et minérale Dunod, 2007.
- [10] Chimie physique expérimentale. Hermann, 2006



Introduction

Prérequis : configuration électronique, structure de l'atome, réactions red/ox. tableau présent dans tout les livres de physique - chimie. comprendre l'intérêt et les propriétés que l'on peut tirer du tableau périodique notamment l'électronégativité.

I Présentation générale

I.1 Historique de la classification périodique

Petit aperçu historique sur diapositives où l'on va voir que la construction de la classification périodique ne résulte pas uniquement de la prouesse de Mendeleïev en 1 jour mais d'une succession d'avancées vers cette classification. Voir [4]

- Découverte des éléments par siècle. Nécessité de regrouper les éléments pour permettre une transmission plus efficace du savoir en chimie + reconnaissance de propriétés communes.
- 1817 : Les Triades de Döbereiner. alcalino terreux, alcalins, halogènes (Cl, Br, I) ; (Li, Na, K) ; (Ca, Sr, Ba). Périodicité par famille / colonne.
- 1862 : La vis tellurique de Chancourtois, classement par masse atomique croissante, enroulement hélicoïdale autour d'un cyclindre, double périodicité apparaît un peu. Marche pas super bien car il n'inverse pas certains éléments et il ne prend pas en compte les éléments manquant.
- 1870 : Tableau périodique de Mendeleïev, corrige les erreurs précédentes, inverse Ni/Co au détriment de la masse atomique croissante pour mieux coller aux propriétés physico-chimiques. Rajoute des trous dans le tableau.
- Prédictions de Mendeleïev : prédiction des propriétés des éléments chimiques manquant (en plus du fait qu'il manque des éléments chimiques). Confirmation expérimentale en 1875 par la découverte du gallium, en 1886 du germanium. Il met sous forme de colonne, les familles possédant les mêmes réactivités / propriétés chimiques.
- 1900 Ajout d'une colonne pour les gazs nobles (peu réactif donc découvert tard)
- \rightarrow On peut faire une partie historique un peu plus courte.

<u>Transition</u>: Découverte importante marquée par une succession d'avancées jusqu'à Mendeleïev. Structure globale de la classification n'a pas changée, celle-ci a été faite avant la découverte de l'électron et du noyau. Ils ne connaissaient donc pas l'origine de cette double périodicité que nous allons maintenant chercher à comprendre à travers la structure du tableau.



I.2 Structure actuelle

Rappel de la définition d'un élément chimique sur diapositive (pour définir ce dont on parle dans le tableau périodique).

Le tableau périodique des éléments est constitué de 7 lignes ou « périodes » et de 18 colonnes ou «familles» qui répertorient 118 éléments. (Sur ces éléments 92 existent à l'état naturel, les autres sont obtenus artificiellement.)

Les éléments sont rangés de gauche à droite par ordre croissant de leur numéro atomique Z.

Aujourd'hui on comprend le tableau périodique grâce à la mécanique quantique qui prédit entre autre l'existence des nombres quantiques pour décrire l'état des électrons.

Intuitivement, pour comprendre les propriétés d'un élément, on va s'intéresser à l'état des électrons qui interviennent dans les réactions chimiques : les électrons de valence.

Rappel sur diapo de la règle de Klechkowski et de l'établissement d'une configuration électronique.

Chaque ligne du tableau périodique correspond au remplissage d'une couche électronique à n fixé (nombre principal).

Chaque ligne se subdivise en bloc s, p, d, f qui correspondent au nombre quantique secondaire l. Sur un exemple : lien entre la configuration électronique (fluor par exemple) d'un élement et sa position dans le tableau périodique (nombre quantique principal puis nombre quantique secondaire pour les blocs..), diapo tableau périodique par bloc.

Donner l'exemple du chlore, même structure de valence que le fluor.

même structure de valence \rightarrow propriétés similaires \rightarrow existence de famille.

Quelques exemples de familles (alcalins s^1 , alcalino - terreux s^2 , halogènes p^5 , gaz nobles p^6) sur diapositive.

Qu'est ce qu'on entend par "des propriétés communes" ? On peut en donner un exemple avec la famille des halogènes :

☆ Manipulation: précipitation des halogénures avec du nitrate d'argent: AgNO3 réagit dans chacun des tubes à essai avec KCl, KBr, KI (concentrations autour de 0.1 M). page 60 [7]

△ Sous hotte car le nitrate d'argent tâche beaucoup. Interprétation :

$$Ag^{+}_{(aq)} + X^{-}_{(aq)} \to AgX_{(s)}$$

 \rightarrow couleurs un peu différentes car les énergies des électrons de valence sont un peu différentes.

<u>Transition</u>: maintenant qu'on a compris que la MQ prédit des propriétés périodiques pour les éléments chimiques on va chercher à les détailler et voir les conséquences qu'elles ont en chimie.



II Périodicité des propriétés physiques

Transition: pour arriver à l'électronégativité, on doit introduire quelques concepts supplémentaires.

II.1 Charge effective

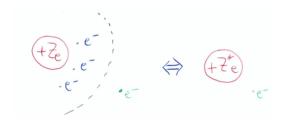


Figure 1 – Modélisation de l'effet d'écrantage par Z^*

 $\underline{\text{D\'ef}}$: la charge effective Z^* 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 considéré.

Pour les électrons de valence, écrantés par les électrons de coeur.

Variation dans le tableau :

De haut en bas : Z augmente, nb électrons de coeur augmente $\to Z^* \simeq \mathrm{cst.}$

De gauche à droite : Z augmente, nb électrons de coeur constant $\to Z^*$ augmente.

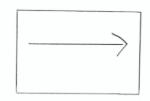


Figure 2 – Évolution de la charge effective dans le tableau périodique

<u>Transition</u>: maintenant qu'on a conscience de la notion d'écran, nous allons voir que cela influe sur la manière dont les électrons sont retenus par l'atome et donc sur le rayon atomique.



II.2 Rayon atomique / rayon ionique

D'après [5], le rayon atomique dépend de Z^* selon la formule (hors programme):

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

où $a_0 = 53$ pm et où n, Z^* se réfère aux électrons de valences de l'atome (en bordure de celui-ci). r est inversement proportionnel à Z^* , on le comprend qualitativement car plus la force d'attraction diminue, plus l'électron peut s'écarter du noyau.

Variation dans le tableau :

De haut en bas : $Z^* \simeq cst$ et n augmente \Longrightarrow r augmente. De gauche à droite : Z^* augmente, n constant \Longrightarrow r diminue.



Figure 3 – Évolution du rayon atomique dans le tableau périodique

Rayons ioniques:

anions -> + électrons donc $r^- > r$ cations -> - électrons donc $r^+ < r$

<u>Transition</u>: on peut maintenant comprendre l'évolution de l'électronégativité dans le tableau périodique.



II.3 Electronégativité

Rappel : l'électronégativité d'un élément chimique est la capacité d'un atome de cet élément à attirer les électrons des liaisons dans lequel il est engagé.



Figure 4 – Évolution de l'électronégativité dans le tableau périodique

Interprétation:

Un rayon + élevé signifie des électrons moins liés donc une électronégativité plus faible. Un rayon - élevé signifie des électrons plus liés donc une électronégativité plus forte. D'où une évolution inverse par rapport au rayon atomique.

<u>Transition</u>: maintenant qu'on a compris l'évolution de l'électronégativité, on va pouvoir regarder les conséquences de cette évolution sur les propriétés chimiques des éléments.

III Périodicité des propriétés chimiques

III.1 Caractère oxydant des halogènes

On s'intéresse aux couples ox/red X_2/X^- avec X un halogène. On se demande parmi les halogènes, quel est le couple le plus oxydant.

On considère expérimentalement les couples $Br_{2(aq)}/Br_{(aq)}^-$ et $I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-$. On fait réagir $Br_{2(aq)}$ avec $I_{(aq)}^-$ ainsi que $I_{2(aq)}$ avec $Br_{(aq)}^-$ et on regarde si une réaction s'est produite.

% Manipulation: caractère oxydant des halogènes, on utilise deux tubes à essai contenant du dibrome pour le premier et du diiode pour le second à environ 0.1 M. On introduit dans chacun des tubes à essai du cyclohexane (solvant orga) et on mélange. L'interaction du dibrome et du diiode avec le cyclohexane donne une couleur orangé (dibrome) et violette (diiode). On introduit ensuite Br^- et I^- avec l'autre dihalogène (cf diapo). page 59 - 60 [7] et compte rendu [3].



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 augmente de bas en haut dans la colonne des halogènes.

III.2 Caractère réducteur des alcalins

On s'intéresse aux couples ox/red $A_{(aq)}^+/A_{(s)}$ avec A un alcalin. On considère la réaction de A avec l'eau :

$$\mathrm{H_2O} + \mathrm{A} \rightleftarrows \frac{1}{2}\mathrm{H_{2(g)}} + \mathrm{OH^-} + \mathrm{A^+}$$

Explication de la vidéo sur les alcalins [6].

Les alcalins sont très réducteurs, le pouvoir réducteur augmente de haut en bas.

Conclusion

La classification périodique est utile pour prévoir la réactivité en chimie organique. Tableau toujours vivant avec des découvertes de nouveaux éléments encore récemment.

A Correction

- → Définition de l'électronégativité (formule) ?
- → Ré-expliquer comment on utilise la règle de Klechkowski.
- → Pourquoi on utilise s, p, d, f? sharp, principal, diffuse...
- \rightarrow Pour quoi on utilise les mêmes concentrations d'halogénures ? Pour pouvoir comparer les couleurs obtenues.
- → Pourquoi on observe un noircissement ? Car les photons sont absorbés par le milieu et détruisent le AgCl formé (principe de la photographie argentique). Noirci plus rapidement aux UV.
- → Modèle de Slater avec les électrons de valences ? Constante d'écran selon les orbitales.
- \rightarrow D'où vient la formule du rayon atomique ? Du modèle de Bohr avec la quantification du moment cinétique
- → Electronégativité d'un gaz noble ? Non défini car pas de liaison.
- \rightarrow Pourquoi les dihalogènes sont des oxydants ? Car forte électronégativité donc ils ont tendance à s'oxyder facilement.
- \rightarrow Le cyclohexane est un révélateur ? Dire plutôt que c'est un solvant orga qui, en interagissant avec les dihalogènes, prend une couleur plutôt qu'une autre.
- → Préciser les phases dans les équations.



- → Préciser sur les schémas le contenu de chaque tube à essai.
- \rightarrow Explication de l'état pur des dihalogènes ? Dichlore gazeux, dibrome liquide, diiode solide. Taille des atomes augmente donc polarisabilité + grande donc plus d'interactions.
- \rightarrow Quels sont les nouveautés des programmes de lycées ? Configuration électronique au programme de seconde ainsi que le lien avec le tableau périodique jusqu'à Z = 18.
- → Métaux / non métaux dans le tableau périodique ?
- → Penser à relier la config au tableau périodique à partir d'un exemple.
- → Dans quel domaine on réinvestit le lien config <-> tableau ? Lewis.

B Commentaires

J'ai été un peu pris par le temps (je n'ai pas eu le temps d'aborder les alcalins). On peut aller plus vite sur le rayon atomique (suppression possible). On peut également raccourcir un peu l'historique même si il doit rester car c'est rare que l'on puisse insister sur cet aspect là.

Le plan est bon. Il faut penser à bien insister sur le lien entre la configuration atomique et le tableau périodique. On peut passer quelques éléments sur diapo. On peut également rester plus vague sur la charge effective qui n'est pas explicitement au programme (c'est l'effet d'écran qui l'est).

Prévoir les définitions importantes sur diapo au cas où pas le temps de les présenter (par exemple électronégativité).

Sur les slides du diapo : décomposer les composés ioniques $(AgNO_3 -> Ag^+, NO_3^-)$, ajouter les concentrations. Faire attention à ce que le dihalogène soit limitant pour bien avoir un changement de couleur.

C Manipulation

☆ Manips :

- Précipitation des dihalogènes avec le nitrate d'argent
- Caractère oxydant des halogènes



D Matériels

Précipitation des halogénures

On cherche à mettre en évidence la précipitation des ions halogénures.

Produits	Matériel (ou quantité nécessaire)
KCI, KBr, KI à 10^(-1) M	Environ 50 mL pour chaque
AgNO3 à 10^(-2) M	Environ 50 mL
	3 tubes à essai
	4 béchers 25 mL
	Porte tube à essai

Propriétés oxydantes des halogènes

Produits	Matériel (ou quantité nécessaire)
Eau de diiode, eau de brome (réalisation sur	Environ 50 mL pour chaque
place)	
Cyclohexane	Environ 50 mL
	2 béchers 25 mL
	2 tubes à essai

E Programmes

Classification périodique des éléments			
Architecture et lecture du tableau périodique	Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique et au nombre d'électrons de valence de l'atome correspondant. Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux. Situer dans le tableau les familles suivantes : métaux alcalins et alcalino-terreux, halogènes et gaz nobles. Citer les éléments des périodes 1 à 3 de la		
Électronégativité	classification et de la colonne des halogènes (nom, symbole, numéro atomique). Mettre en œuvre des expériences illustrant le caractère oxydant ou réducteur de certains		
	corps simples. Élaborer ou mettre en œuvre un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant dans une colonne.		
	Relier le caractère oxydant ou réducteur d'un corps simple à l'électronégativité de l'élément. Comparer l'électronégativité de deux éléments selon leur position dans le tableau périodique.		
Rayon atomique Rayon ionique	Interpréter l'évolution du rayon atomique dans la classification périodique en utilisant la notion qualitative de nombre de charge effectif. Interpréter la différence de valeur entre le rayon d'un atome et le rayon de ses ions.		