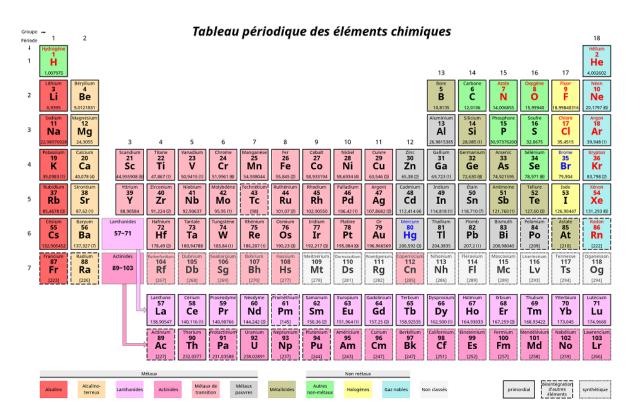
Classification périodique

Niveau: CPGE

Prérequis : configuration électronique, oxydoréduction, structure de l'atome, électronégativité

Introduction



Le tableau périodique des éléments représente tous les éléments chimiques, ordonnée par numéro atomique croissant et organisés en fonction de leur configuration électronique, et donc de leurs propriétés. Ce tableau n'a pas toujours été tel que vous le voyez. Sa conception est attribuée à Mendeleïev, mais la construction de la classification périodique ne résulte pas uniquement de la prouesse de Mendeleïev en un jour, mais d'une succession d'avancées. Un bref historique s'impose donc.

I Présentation générale

1) Historique de la classification périodique

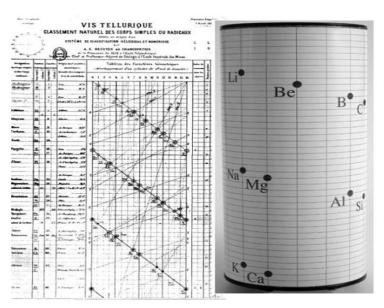
Découverte des éléments par siècle

Avant 1700	1700-1799	1800-1849	1850-1899
Antimoine	Azote	Aluminium	Actinium
Argent	Béryllium	Baryum	Argon
Arsenic	Bismuth	Bore	Cesium
Carbone	Chlore	Brome	Dysprosium
Cuivre	Chrome	Cadmium	Gadolinium
Etain	Cobalt	Calcium	Gallium
Fer	Fluor	Cérium	Germanium
Mercure	Hydrogène	Erbium	Hélium
Or	Manganèse	Iode	Holmium
Phosphore	Molybdène	Lanthane	Indium
Plomb	Nickel	Iridium	Krypton
Soufre	Oxygène	Lithium	Néodyme
	Platine	Magnésium	Néon
	Strontium	Niobium	Polonium
	Tellure	Osmium	Praséodyme
	Titane	Palladium	Radium
	Tungstène	Potassium	Rhodium
	Uranium	Rubidium	Ruthénium
	Yttrium	Sélénium	Samarium
	Zinc	Silicium	Scandium
	Zirconium	Sodium	Thallium
		Tantale	Thulium
		Thorium	Xénon
		Vanadium	Ytterbium
(12)	(21)	(24)	(24)

→ 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 (Ca, Sr, Ba), alcalins (Li, Na, K), halogènes (Cl, Br, I), premier lien entre la masse atomique et la périodicité des propriétés physico-chimiques





1862 : La vis tellurique de Chancourtois : classement par masse atomique croissante, enroulement hélicoïdal autour d'un cylindre, double périodicité apparaît un peu. Ça ne marche pas super bien car il n'inverse pas certains éléments et il ne prend pas en compte les éléments manquants.

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

Prédictions	Déterminations						
Eka-aluminium Poids atomique: 68	Gallium (1875) 69,9						
Volume atomique: 11,5	11,7						
Eka-bore Poids atomique: 44 Oxyde: Eb_2O_3 Sulfate: $Eb_2(SO_4)_3$	Scandium (1879) 43,79 Sc ₂ O ₃ Sc ₂ (SO ₄) ₃						
Eka-silicium	Germanium (1886)						
Poids atomique: 72	72,3						
Volume atomique: 13 Oxyde: EsO ₂	13,2 GeO ₂						
Chlorure: EsCl ₄	GeCl ₄						
T _{eb} du chlorure: <100°C	86°C						
Densité du chlorure: 1,9	1,887						

Prédictions de Mendeleïev : prédictions des propriétés des éléments chimiques manquants (en plus du fait qu'il manque des éléments chimiques). Confirmation expérimentale par la découverte du gallium en 1875, du germanium en 1886. Il met sous forme de colonnes, les familles possédant les mêmes réactivités/propriétés chimiques.

1																	2
Н		20												/			He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											В	C	N	0	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	CI	A
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Tì	٧	Cr	Mn	Ге	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Λs	Se	Br	K
37	38	39	40	41	42	(43)	44	45	46	47	48	49	50	-51	52	53	54
Kb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Variety.	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	1	Χe
55	56	57-71	/2	73	/4	75	/6	11	/8	/9	80	81	82	83	84	(85)	86
Cs	Ba	Ln	111	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Λu	Hg	TI	Pb	Bi	Po.	13.77.5	Rr
(87)	88	89	90	91	92	(93)	(94)	(95)	(96)	(97)	(98)	(99)					
0.00	Ra	Ac	Th	Pa	U	32,630) Steel	/ROX/India	Tectoria.	150500		105559000					
		57	58	59	60	(61)	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
		La	Ce	Pr	Nd	550%	Sm	Etr	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	

1900 : ajout d'une colonne pour les gaz nobles (peu réactifs donc découverts tard)

La structure globale de la classification périodique n'a pas changé celle-ci a été faite avant la découverte de l'électron et du noyau. L'origine de cette double périodicité n'était pas connue. Nous allons maintenant chercher à la comprendre à travers la structure du tableau.

2) Structure actuelle

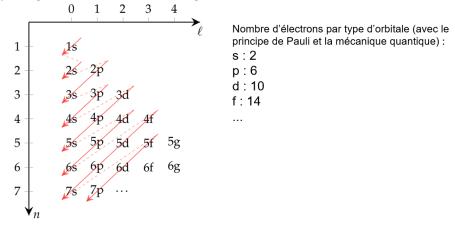
Rappel: élément chimique: caractérisé par son numéro atomique Z

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 94 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 autres 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.

Rappels:

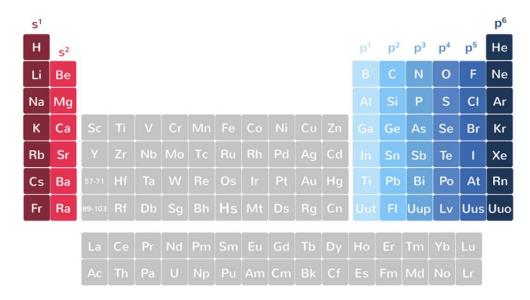
Remplissage des orbitales avec la règle de Klechkowski



Chaque ligne du tableau périodique correspond au remplissage d'une couche électronique à n fixé (nombre quantique principal). Chaque ligne se subdivise en bloc s, p, d, f qui correspondent au nombre quantique secondaire l.

Ex : F : $1s^22s^22p^5$, n = 2 -> 2^e ligne, l = 1 et 5 électrons de valence -> 17^e colonne

Tableau périodique par blocs :



Ex : Cl : $1s^22s^22p^63s^23p^5$, n = 3 -> 3^e ligne, l = 1 et 5 électrons de valence -> 17^e colonne

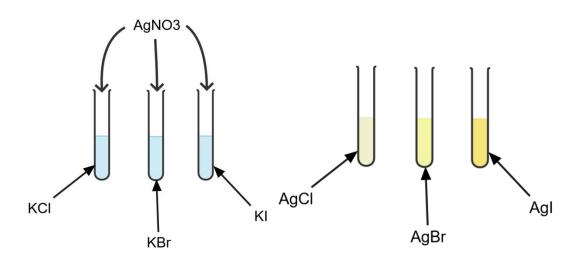
F et Cl possèdent la même structure, ils possèdent des propriétés similaires, ils sont dans la même famille : ce sont des chalcogènes

Ex : alcalins, alcalino-terreux, chalcogènes, halogènes, gaz nobles

Expérience : précipitation des halogénures avec du nitrate d'argent : $AgNO_3$ (0,01 mol.L⁻¹) réagit dans chacun des tubes à essai avec KCl, KBr, KI (concentrations autour de 0.1 mol.L⁻¹) (faire sous hotte car $AgNO_3$ tache beaucoup)

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

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



Maintenant qu'on a compris que la mécanique quantique prédit des propriétés périodiques pour les éléments chimiques, on va chercher à les détailler et voir les conséquences qu'elles ont en chimie.

Il Périodicité des propriétés physiques

1) Charge effective



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.

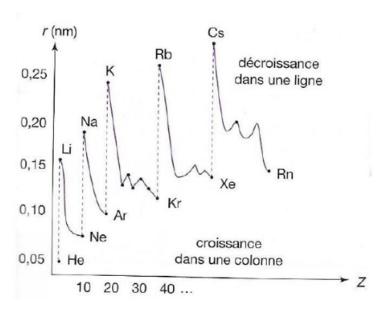
Les électrons de valence sont écrantés par les électrons de cœur. De haut en bas : Z augmente, le nombre d'électrons de cœur augmente -> Z* à peu près constant. De gauche à droite : Z augmente, le nombre d'électrons de cœur augmente -> Z* augmente.

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.

2) Rayon atomique/rayon ionique

Le rayon atomique dépend de Z* selon la formule : $r=\frac{a_0n^2}{Z^*}$ (hors-programme), $a_0=53$ pm, 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.

Tableau : de haut en bas : Z^* = cste et n augmente -> r augmente, de gauche à droite : Z augmente et n = cste -> r diminue.



Rayons ioniques : anions : plus d'électrons donc $r^- > r$, cations : moins d'électrons donc $r^+ < r$

On peut maintenant comprendre l'évolution de l'électronégativité dans le tableau périodique.

3) Électronégativité

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

Electronégativité : Rayon atomique : Rayon covalent 100 pm 100 pm

Un rayon plus élevé signifie des électrons moins liés donc une électronégativité plus faible.

Un rayon moins élevé signifie des électrons plus liés donc une électronégativité plus forte.

→ D'où une évolution inverse par rapport au rayon atomique

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.

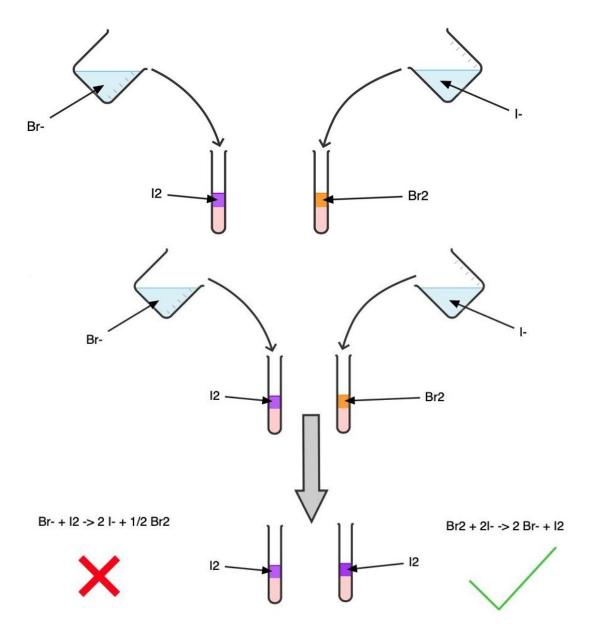
III Périodicité des propriétés chimiques

1) Caractère oxydant des halogènes

On s'intéresse aux couples rédox X_2/X^2 , avec X un halogène. On se demande parmi les halogènes, quel est le couple le plus oxydant.

On considère expérimentalement les couples Br_2/Br^- et I_2/I^- . 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.

Expérience : 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 mol.L⁻¹. On introduit dans chacun des tubes à essai du cyclohexane (solvant organique) et on mélange. L'interaction du dibrome et du diiode avec le cyclohexane donne une couleur orangée (dibrome) et violette (diiode). On introduit ensuite Br⁻ et l⁻ avec l'autre dihalogène.



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.

2) Caractère réducteur des alcalins

On s'intéresse aux couples rédox A⁺/A, avec A un alcalin. On considère la réaction de A avec l'eau :

$$A_{(s)} + H_2O_{(I)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_{2(g)} + A^+_{(aq)}$$

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. Le tableau est toujours vivant avec des découvertes de nouveaux éléments encore récemment (Moscovium par exemple).

Bibliographie

- -Chimie, tout en un PCSI
- La chimie expérimentale, Chimie organique et minérale Dunod, 2007
- Chimie physique expérimentale, Hermann, 2006
- https://youtu.be/m55kgyApYrY

Questions

- Pourquoi 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), noircit plus rapidement aux UV.
- Modèle de Slater avec les électrons de valences ?
- → Constante d'écran selon les orbitales.
- D'où vient la formule du rayon atomique ?
- → Modèle de Bohr avec la quantification du moment cinétique
- Electronégativité d'un gaz noble ?
- → Non défini car pas de liaison
- Pourquoi les dihalogènes sont des oxydants ?
- → Car forte électronégativité donc ils ont tendance à s'oxyder facilement.
- Citer quelques découvertes d'éléments, par date et le nom du scientifique.
- → Beaucoup d'éléments sont connus depuis l'Antiquité (métaux comme le fer, l'or, l'argent, le plomb avec l'histoire de l'alchimie, le carbone, le soufre). L'hydrogène c'est Cavendish en 1766, Lavoisier isole N₂ et O₂ en 1775 (il montre que ce sont des corps simples, l'azote était découvert 3 ans avant par Daniel Rutherford). Sodium : Sir Humphry Davy en 1807, et autres métaux alcalins c'est quand on a su faire des électrolyses des sels. Les gaz inertes ont été découverts à la fin du siècle quand on a su liquéfier l'air. Mendeleïev ne les avait pas prévus.