

TP C1 : Evolution des propriétés chimiques dans la classification périodique

Objectifs

Ce TP a pour objectif d'aborder de manière expérimentale la construction de la classification périodique des éléments au travers de l'évolution des propriétés des différents éléments le long d'une ligne ou à l'intérieur d'une colonne. On cherchera notamment à :

- Apprendre à manipuler en respectant les consignes de sécurité
- Observer que les propriétés chimiques des éléments présentent des analogies au sein d'une même colonne et qu'elles évoluent au sein d'une même ligne de la classification périodique.
- Utiliser l'électronégativité pour déterminer le caractère ionique ou covalent d'un composé
- Classer les éléments de la classification qui donnent des oxydes basiques/acides par combustion avec le dioxygène
- Connaître l'évolution des propriétés oxydoréductrices des éléments dans la classification
- Connaître les principaux tests caractéristiques (test des ions Fe^{3+} , Ag^+ , Pb^{2+} et des ions halogénures)

Les capacités suivantes devront être maîtrisées en fin de séance :

- ★ *Adopter une attitude adaptée au travail en laboratoire.*
- ★ *Relever les indications sur le risque associé au prélèvement et au mélange des produits chimiques.*
- ★ *Développer une attitude autonome dans la prévention des risques.*
- ★ *Mettre en oeuvre des expériences illustrant le caractère oxydant ou réducteur de certains corps simples.*
- ★ *Elaborer ou mettre en oeuvre 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.*
- ★ *Situer dans le tableau les familles suivantes : métaux alcalins, halogènes et gaz nobles.*

Première partie : préparation et études théoriques

I. Consignes de sécurité en laboratoire de chimie

Vous allez réaliser certaines manipulations qui demandent beaucoup de soin et le respect scrupuleux des consignes de sécurité. Le port des lunettes de protection, en particulier, est obligatoire. La plupart des combustions se dérouleront sous hotte en fonctionnement. Il est inutile et surtout dangereux d'opérer avec de grandes quantités de réactifs. 1 ou 2 cm au fond d'un tube à essais suffisent par exemple largement pour des expériences sur des solutions.

II. Composés ioniques, composés covalents

II.1. Complément de cours

Au cours de cette séance de TP, vous obtiendrez des composés (i.e. corps purs composés) dans lesquels les atomes sont soit liés par liaison covalente soit liés par liaison ionique.

Exemple :

- ★ l'eau est un composé covalent car O et H sont liés par une liaison covalente (mise en commun d'électrons de valence) : $\text{H}-\text{O}-\text{H}$,
- ★ le chlorure de sodium NaCl est un composé ionique car les deux entités sont en fait le cation métallique Na^+ lié de manière électrostatique à l'anion chlorure Cl^- (on parle de liaison "ionique").

Pour savoir si un composé est à caractère ionique ou covalent, on peut donner comme critère approximatif la différence d'électronégativité $\Delta\chi$, entre les atomes présents. Si $\Delta\chi \geq 1,5$, le composé est *a priori* ionique et si $\Delta\chi \leq 1,5$, le composé sera plutôt à caractère covalent.

H 2,21						
Li 0,84	Be 1,40	B 1,93	C 2,48	N 2,33	O 3,17	F 3,90
Na 0,74	Mg 1,17	Al 1,64	Si 2,25	P 1,84	S 2,28	Cl 2,95

TABLE 1 – *Electronégativité de Mulliken.*

- ★ dans le cas du dioxyde de carbone $\Delta\chi = |\chi(\text{O}) - \chi(\text{C})| = 0,69$ est faible. Les électrons du doublet sont à peu près répartis de manière "équitable" entre les deux atomes. La liaison est majoritairement covalente ;
- ★ dans le cas du chlorure de sodium $\Delta\chi = |\chi(\text{Cl}) - \chi(\text{Na})| = 2,30$ est important. La liaison n'est plus à caractère covalent mais à caractère ionique : le chlore va en fait fixer un électron du sodium qui devient donc Na^+ : Na^+ et Cl^- sont liés par une liaison ionique et non plus covalente. Il en résulte un composé qualifié de "ionique".

II.2. Applications

✎ En raisonnant sur la configuration électronique et sur les cations qui peuvent éventuellement intervenir, donner les formules des oxydes neutres M_xO_y que peuvent donner Ca, Na, Mg, Al et Si avec l'oxygène. On pourra considérer que l'oxygène apparaît sous la forme O^{2-} .

✎ Attribuer ensuite un caractère ionique ou covalent en utilisant les valeurs d'électronégativité fournies.

Exemple :

Le calcium Ca ($Z = 20$) a pour configuration $[\text{Ar}]4s^2$ et a donc tendance à former Ca^{2+} . L'oxyde formé entre O et Ca sera donc CaO . $\Delta\chi = |\chi(\text{O}) - \chi(\text{Ca})| \simeq 2,2$ (car $\chi(\text{Ca}) \simeq 1$). CaO est donc

un composé ionique.

Dans les expériences suivantes vous étudierez quelques oxydes.

☞ Compléter le tableau ci-dessous au fur et à mesure du TP.

Elément chimique	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Formule de l'oxyde							
Ionique ou covalent ?							
Etat à température ambiante	Solide			Solide	Solide		Solide
Aspect extérieur				Blanc	Blanc		Blanc
Température de fusion (°C)	260	2800	2045	1713	582	-72,5	-20
Solubilité dans l'eau							
Caractère acide ou basique de l'oxyde				Amph.		Acide	Acide

Deuxième partie : études expérimentales

Au cours de ce TP, nous allons mettre en évidence que des propriétés chimiques évoluent lorsqu'on se déplace le long d'une ligne de cette classification et qu'elles sont analogues chez les éléments d'une même colonne de la classification périodique.

III. Combustion de quelques corps simples dans le dioxygène

On porte ici notre attention sur quelques éléments de la troisième période : sodium Na, magnésium Mg, silicium Si et soufre S. Il est particulièrement intéressant de comparer leurs oxydes car tous les éléments à l'exception des gaz nobles forment ces associations avec l'oxygène. On obtiendra ici ces oxydes par combustion, c'est-à-dire par réaction avec le dioxygène en présence d'une source d'énergie thermique.

III.1. Combustion du sodium

Sécurité! Le sodium est un produit dangereux. Il réagit de façon violente avec l'eau et doit donc être conservé dans une huile et ne jamais entrer en contact avec la peau. C'est donc le professeur qui réalise l'expérience sur sa paillasse en suivant le protocole suivant.

☞ Prélever un morceau infime de sodium solide à l'aide de pincettes puis le décaper et le mettre dans un têt à combustion. Chauffer le têt à la lampe à alcool pour enflammer le sodium dans l'air puis introduire le sodium enflammé dans un flacon parfaitement anhydre (réaction

dangereuse si le sodium enflammé touche l'eau) contenant du dioxygène O_2 pur.

✎ Faire un schéma de l'expérience.

✎ Ecrire l'équation de la réaction de combustion entre le sodium et le dioxygène sachant que le produit obtenu est l'oxyde de sodium : $Na_2O(s)$.

✎ Dissoudre l'oxyde de sodium dans l'eau. A l'aide d'un papier pH, indiquer le caractère acide ou basique de la solution obtenue. Noter la valeur de pH obtenue.

Technique : pour mesurer le pH à l'aide d'un papier pH, on utilise une baguette que l'on trempe dans la solution et on amène ensuite une goutte de cette solution sur un morceau de papier pH. Il ne **FAUT PAS** tremper le papier pH directement dans la solution.

✎ Donner l'équation de la dissolution de l'oxyde de sodium dans l'eau.

✎ Conclure quant au caractère acide ou basique de l'oxyde de sodium ?

III.2. Combustion du magnésium

Sécurité! La combustion du magnésium entraîne l'émission d'un rayonnement intense dans le domaine des ultra-violets. On prendra garde à ne pas regarder directement la combustion pour éviter tout problème oculaire.

✎ Placer dans un têt de combustion un morceau de ruban de magnésium (environ 4 cm) gratté au papier de verre. Chauffer le têt à la lampe à alcool et introduire rapidement le ruban de magnésium enflammé dans un flacon rempli d'air (la réaction avec du dioxygène pur serait trop violente) et contenant un peu d'eau (distillée ou non).

✎ A quoi correspond la poudre blanche qui se dépose au fond du flacon ?

✎ Ecrire l'équation de réaction de combustion en précisant l'état physique de chaque espèce.

✎ Enlever le bouchon et verser quelques gouttes de phénolphtaléine dans l'eau.

Rappel : la phénolphtaléine est un indicateur coloré qui passe de l'incolore à la couleur rose lorsque le pH devient supérieur à 9.

✎ Observer et conclure sur la nature basique ou acide de l'oxyde formé.

III.3. Combustion du soufre

Sécurité! Le produit de la combustion du soufre étant un gaz irritant, on réalise l'expérience suivante sous la hotte.

Pour éviter tout danger, c'est donc le **professeur aidé d'un élève** qui réalise l'expérience sous la hotte en suivant le protocole suivant.

☞ *Prélever un peu de fleur de soufre (poudre jaune) à introduire dans un têt à combustion. L'enflammer et le plonger dans un flacon rempli de dioxygène.*

⚡ *Ecrire l'équation de la réaction de combustion entre le soufre et le dioxygène sachant que le produit obtenu est le dioxyde de soufre (il se forme aussi un peu de trioxyde de soufre (fumées blanches) mais en quantité négligeable).*

☞ *Dissoudre le dioxyde de soufre dans l'eau. A l'aide d'un papier pH, indiquer le caractère acide ou basique de la solution ainsi obtenue. Noter la valeur de pH obtenue.*

⚡ *Donner l'équation de la dissolution du dioxyde de soufre dans l'eau sachant qu'il se forme des ions thiosulfates HSO_3^- (aq).*

⚡ *Conclure quant au caractère acide ou basique de l'oxyde de soufre.*

III.4. Combustion du silicium

Il est difficile de manipuler le minerai de silicium purifié. Le silicium est placé sous le carbone dans la classification périodique. Il est chimiquement plus réactif que celui-ci. Il brûle dans le dioxygène à 400°C selon une réaction fortement exothermique :



Le carbone se situant dans la même colonne du tableau périodique que le silicium, il présente les mêmes propriétés que ce dernier par rapport aux réactions de combustion dans le dioxygène¹ et c'est donc lui que nous allons utiliser.

☞ *Reprendre le protocole de l'expérience sur le magnésium avec, cette fois, du carbone solide.*

⚡ *Ecrire l'équation de combustion (on considérera que la combustion dans le dioxygène est complète et trouble l'eau de chaux).*

⚡ *Ecrire la réaction de dissolution du produit dans l'eau. Quelle sera la nature acide ou basique de la solution ?*

⚡ *Classer les oxydes dans la classification périodique en fonction de leur comportement acido-basique.*

Cette conclusion et les protocoles successifs que nous avons mis en oeuvre forme un ensemble de capacités exigibles que vous devez pouvoir citer et reproduire.

Dans la suite de ce TP, nous allons nous intéresser aux propriétés des éléments de deux familles de la classification périodique, c'est-à-dire situés dans deux colonnes de celle-ci : d'un côté les alcalins et de l'autre les halogènes.

1. Ceci sera mis en évidence un peu plus loin dans le TP.

IV. Propriétés oxydoréductrices des éléments

IV.1. Propriétés réductrices des alcalins : action du sodium sur l'eau

La famille des alcalins correspond aux éléments de la première colonne du tableau périodique à l'exception de l'hydrogène : le lithium Li, le sodium Na, le potassium K, le rubidium Rb, le césium Cs et le francium Fr. Ils présentent de nombreuses propriétés communes :

- ★ leur configuration électronique se termine en : ns^1 ,
- ★ il s'agit de **métaux mous, très réactifs à l'air et dans l'eau**,
- ★ ils perdent facilement un électron pour donner un cation, **ce sont des réducteurs puissants**,
- ★ ce caractère réducteur augmente du lithium au francium (l'électronégativité décroît),
- ★ **Leurs oxydes sont ioniques et basiques.**

Nous allons mettre en évidence leur caractère réducteur en étudiant l'action du sodium sur l'eau. En raison de l'extrême réactivité du sodium, cette manipulation est à nouveau réalisée par **le professeur**. Il suit le mode opératoire suivant :

☞ *Prélever un morceau de sodium de très petite taille à l'aide d'une pince métallique et le découper. Le laisser tomber dans un cristalliseur contenant de l'eau dans lequel on a ajouté de la phénolphthaleïne. Recouvrir immédiatement le cristalliseur d'une toile métallique afin de se protéger des projections tout en permettant les échanges gazeux (une plaque pleine risquerait d'être projetée).*

☞ *Sachant que le gaz qui se forme est du dihydrogène, écrire l'équation de la réaction entre l'eau et le sodium. On pourra écrire les deux demi-équations sous la forme $Ox + ne^- = Red$.*

☞ *Le sodium est-il un oxydant ou un réducteur ?*

Remarque : la masse volumique du sodium est de 964 kg.m^{-3} ce qui explique qu'il "flotte" à surface de l'eau.

IV.2. Propriétés oxydantes des dihalogènes

La famille des halogènes comprend les éléments de la colonne 17 de la classification périodique : F, Cl, Br, I, At (radioactif). On peut retenir :

- ★ Notation générale : X_2 .
- ★ Corps simples : dihalogène X_2 (F_2 , Cl_2 , Br_2 et I_2).
- ★ Les halogènes acceptent facilement un électron pour donner un anion, ils acquièrent ainsi la structure électronique d'un gaz noble.
- ★ Ces sont des **oxydants puissants** à l'état de corps simples. Le caractère oxydant varie comme l'électronégativité : il décroît quand Z augmente.
- ★ **Attention ! Tous les dihalogènes sont toxiques.**

Il est ensuite intéressant de noter l'évolution de l'état physique des dihalogènes, corps purs composés de deux atomes identiques :

- ★ Le dichlore Cl_2 est un gaz verdâtre.
- ★ Le dibrome Br est un liquide rouge.
- ★ Le diiode I_2 est un solide gris brillant.

On peut enfin commenter les pictogrammes de sécurité des halogènes : ils sont tous toxiques et doivent donc être utilisés avec précaution sous la hotte. Le professeur réalisera donc les expériences suivantes sous la hotte.

IV.2.a. Action du dichlore sur l'aluminium

☞ Verser dans un têt à combustion de la poudre d'aluminium. A l'aide d'une lampe à alcool, porter à rouge la poudre d'aluminium et l'introduire dans un flacon de dichlore sec.

✎ Sachant que la fumée blanche qui se produit est du trichlorure d'aluminium, écrire la réaction entre $\text{Al}(s)$ et $\text{Cl}_2(g)$.

IV.2.b. Action du diiode sur l'aluminium

☞ Mélanger dans une capsule de porcelaine bien sèche, $1,00 \cdot 10^{-2}$ moles de poudre d'aluminium Al avec $1,5 \cdot 10^{-2}$ moles de diiode I_2 solide pulvérisé avant de déposer l'ensemble sur une brique réfractaire que l'on place sous la hotte. Ajouter de l'eau au mélange.

✎ Sachant qu'à la fin, il reste dans le mortier du triiodure d'aluminium, écrire la réaction entre $\text{Al}(s)$ et $\text{I}_2(s)$ et justifier les quantités de matière utilisées.

✎ Expliquer pourquoi l'iode et le chlore sont situés dans la même colonne.

IV.3. Solubilité des halogènes

Les solutions aqueuses contenant du dichlore, du dibrome et du diiode sont appelées eau de chlore, eau de brome et eau d'iode.

Remarque : l'eau de Javel correspond à un mélange $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-) + (\text{Na}^+, \text{ClO}^-)$. Elle est obtenue par dissolution du dichlore en milieu basique.

IV.3.a. Préparation de l'eau d'iode ou eau iodée

☞ Dans un tube à essais verser 1 à 2 mL d'eau distillée. Ajouter quelques grains (très peu !) de diiode. Agiter et observer. Ajouter ensuite 1 mL de solution aqueuse de iodure de potassium (KI). Agiter et observer.

✎ Ecrire l'équation de la réaction qui se produit.

✎ Sous quelle forme se trouve le diiode en solution ?

IV.3.b. Solubilité des dihalogènes dans le cyclohexane

☞ Préliminaire : approcher une règle, frottée préalablement sur un tissu, d'un filet d'eau.

☞ Préparer trois tubes à essais contenant chacun une des eaux de dihalogène. Ajouter environ 1 mL de cyclohexane dans chaque tube. Boucher le tube à essais à l'aide d'un bouchon, agiter et observer.

☞ Enlever le bouchon et verser quelques gouttes de bleu de bromothymol.

🔍 Conclure quand à la solubilité des dihalogènes dans l'eau et le cyclohexane.

🔍 Que montre l'expérience de la règle ?

IV.4. Propriétés oxydantes des solutions aqueuses de dihalogènes

On n'étudiera pas expérimentalement le dibrome qui se trouve déjà sous forme liquide et auquel il suffit de rajouter de l'eau pour obtenir une solution aqueuse de dibrome (de couleur rouge) de dilution et de concentration voulue. Les résultats que l'on obtiendra pour $I_2(aq)$ et $Cl_2(aq)$ seront cependant généralisables au dibrome.

IV.4.a. Oxydation d'une solution aqueuse de sulfate de fer (II) par l'eau de chlore

L'eau de chlore est obtenue en faisant barboter un courant de dichlore gazeux dans de l'eau. On obtient alors du dichlore dissous dans l'eau $Cl_2(aq)$.

☞ Dans deux béchers, verser 10 mL d'une solution aqueuse de sel de Mohr centimolaire (sel de Mohr = solution de sulfate de fer (II) $Fe(SO_4) + NH_4$ servant à stabiliser le sulfate de fer qui est facilement oxydable par l'air). A l'aide d'une pipette, introduire 5,0 mL d'un produit commercial d'eau de chlore dans un des deux béchers.

Sécurité ! Pour pipeter, il faut utiliser une poire à pipeter (il ne faut pas aspirer avec sa bouche!!!)

🔍 Qu'observez-vous ?

☞ Pour tester la présence des ions Fe^{3+} , on va ajouter dans les béchers quelques gouttes de thiocyanate de potassium ($K^+(aq)SCN^-(aq)$) qui donne une couleur rouge foncé en présence d'ions Fe^{3+} .

🔍 Qu'observez-vous ? Interpréter la présence des ions Fe^{3+} .

🔍 L'eau de chlore a-t-elle un caractère oxydant ou réducteur ?

IV.4.b. Oxydation du thiosulfate de sodium par une solution aqueuse de diiode

L'eau d'iode est obtenue en ajoutant quelques paillettes de diiode finement broyées dans de l'eau. On obtient une solution brune de diiode aqueux. Le diiode solide étant faiblement soluble dans l'eau, il est normal qu'il reste du diiode solide au fond du flacon qui n'est pas passé en solution.

☞ Dans un tube à essai, introduire quelques millilitres d'une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Ajouter quelques gouttes d'eau d'iode.

🔍 Qu'observez-vous ?

🔍 Interpréter sachant que l'ion iodure $\text{I}^- (\text{aq})$ est incolore. On considérera le couple redox : $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

🔍 L'eau d'iode a-t-elle un caractère oxydant ou réducteur ?

Conclusion : les dihalogènes sont de bons _____ car le dichlore et le diiode _____ l'aluminium et, respectivement, les ions fer (II) et les ions thiosulfate.

🔍 D'après cette conclusion et celle du IV.1, classer les éléments de la classification selon leur propriétés oxydo-réductrices. **Cette conclusion est un résultat de cours qu'il faut connaître.**

🔍 Relier ce classement à l'évolution de l'électronégativité au sein de la classification périodique.

V. Propriétés de précipitation des ions argent et des ions plomb par les ions halogénures

On a vu que l'on pouvait caractériser les dihalogènes par des réactions d'oxydoréduction car les dihalogènes (sous forme sèche ou aqueuse) sont de bons oxydants. En revanche, les ions X^- possèdent la structure saturée du gaz noble qui se trouve juste à droite de l'élément halogène dans la classification périodique. Pour les caractériser, on va donc utiliser des réactions de précipitation.

V.1. Action des ions argent sur les halogénures

☞ Dans trois tubes à essai contenant respectivement du chlorure, du bromure et de l'iodure de potassium, verser un peu de nitrate d'argent dilué ($\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{NO}_3^- (\text{aq})$).

🔍 Dessiner les trois tubes à essai sur un schéma en décrivant le phénomène observé ainsi qu'en donnant le nom, la couleur et la formule chimique des précipités observés.

V.2. Action des ions plomb sur les halogénures

☞ Dans trois tubes à essai contenant respectivement du chlorure, du bromure et de l'iodure de potassium, verser un peu de nitrate de plomb dilué ($\text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{NO}_3^- (\text{aq})$).

🔍 Dessiner les trois tubes à essai sur un schéma en décrivant le phénomène observé ainsi qu'en donnant le nom et la formule chimique des précipités observés.

V.3. Elaboration de tests caractéristiques

D'après ce qui est exposé précédemment, il est facile de faire des tests caractéristiques des différents halogènes car ils forment des précipités de couleurs différentes avec les ions Ag^+ . En

revanche, il est difficile de différencier les ions Ag^+ et Pb^{2+} si l'on dispose d'ions chlorure, par exemple, car les précipités formés sont de la même couleur.

☞ Dans deux tubes à essai contenant respectivement du nitrate de plomb (tube n°1) et du nitrate d'argent (tube n°2), verser quelques gouttes de chlorure de potassium.

🔍 Qu'observez-vous ?

☞ Chauffer le tube à essai n°1 à l'aide d'une lampe à alcool.

Sécurité ! Lorsque l'on chauffe un liquide dans un tube à essai, il faut toujours orienter le tube à essai en direction d'un mur (et non en direction des allées et des camarades) afin d'éviter tout accident en cas de projection.

🔍 Qu'observez-vous ? Qu'en conclure quant à la solubilité du précipité à chaud ?

☞ Exposer le tube à essai n°2 à la lumière. Qu'observez-vous ? Décrire le test caractéristique des ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$, le test caractéristique des ions $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$.

V.4. Comparaison des ions halogénures : chlorure, bromure, iodure

Les halogénures d'argent AgX peuvent précipiter, l'ion Ag^+ peut former un complexe avec l'ammoniac : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ et avec le thiosulfate : $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. On notera les changements de couleur et d'aspect à chaque étape de la manipulation.

☞ Introduire dans un bécher 5 mL d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Ajouter successivement les volumes suivants mesurés à l'éprouvette :

- 5 mL d'une solution aqueuse de chlorure de potassium KCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- 15 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 1 mol.L^{-1}
- 2 mL d'une solution aqueuse de bromure de potassium KBr à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- 18 mL d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- 5 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

🔍 Ecrire l'équation bilan des réactions ; faire la distinction entre ion complexe et précipité.

🔍 Classer les halogénures d'argent AgX par ordre croissant de solubilité et vérifier votre classement en cherchant les valeurs des différentes solubilités des sels d'argent dans le "Handbook".

Ce qu'il faut retenir !

Effectuer sur votre cahier de laboratoire un bilan du TP résumant :

- ★ les propriétés physiques qui ont été mises en évidence,
- ★ les lois physiques qui ont été démontrées ou utilisées,
- ★ les nouvelles fonctions des différents appareils auxquelles vous avez fait appel. Pour ces dernières, préciser leur rôle et les moyens de les activer.