

LC16 : Classification périodique

Prérequis :

- Electronégativité
-
-
-

Niveau : CPGE

Bibliographie :

-  *Historique de la classification périodique* [1]
-  *Tout en un chimie PCSI - Dunod*, B. Fosset [2]
-  *Tec et Doc, Chimie PCSI*, P. Grécias [3]

Rapports de jury :

2017 : *Extrait rapports*

Table des matières

1	Présentation générale	2
1.1	Historique de la classification périodique	2
1.2	Structure actuelle	3
2	Évolution des propriétés physiques	4
2.1	Charge effective	4
2.2	Rayon atomique, rayon ionique	4
2.3	Électronégativité	5
3	Évolution des propriétés chimiques	5
3.1	Caractère oxydant des dihalogènes	5
3.2	Caractère réducteur des alcalins	6
4	Idées de manipulations :	7
4.1	Précipitation des halogénures avec du nitrate d'argent	7
4.2	Paramètre de maille KCl, KBr, KI	7
4.3	Caractère oxydant des dihalogènes	8
5	Remarques et questions	9

Introduction

- Tableau périodique présent dans tous les livres de physique chimie.
- Comprendre comment il est classé, quelle utilité il a et surtout quelles propriétés on peut en tirer (notamment électronégativité Prérequis : Electronégativité)

Problématique

Proposition de plan :

1 Présentation générale

1.1 Historique de la classification périodique

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. [1]

- On est passé de 12 éléments connus avant 1700 à plus de 80 éléments connus après 1900. [Diapo : Liste des éléments découverts par siècle](#). On apprenait alors ces éléments sous forme de listes, et donc sans les classer par propriétés. Le défi était donc de transmettre le savoir chimique, d'enseigner plus simplement la chimie en essayant de classer les éléments, et notamment de les regrouper selon leurs propriétés chimiques.
- 1817 : On commence à regrouper les éléments par trois. Cela donne lieu aux triades de Johann Döbereiner (basées sur des relations de masse atomique et de propriétés chimiques, premier lien entre les deux). On obtient alors trois triades : les alcalino-terreux (Sr, Ca, Ba), les halogènes (Br, Cl, I, pour leur même facilité à former un ion monoatomique négatif), les alcalins (Na, Li, K). [Diapo?](#)
- 1862 : Première mise en évidence de la périodicité avec la vis de Chancourtois. [Diapo : Classification selon la vis de Chancourtois](#) Classification selon la masse atomique croissante, cylindre divisé en 16 parties, qui font apparaître les éléments aux mêmes propriétés, les uns en dessous des autres. Le problème de cette classification est qu'elle n'inverse pas certains éléments et laisse pas de cases vides.
- Ce qu'apporte Mendeleïev est le fait qu'il ne cherche pas à classer les éléments mais à trouver une loi qui permettrait la prévision des éléments inconnus, la correction des masses atomiques... [Diapo : Première classification](#)
- 1870 : il écrit la première classification périodique comme on la connaît aujourd'hui, en inversant certains éléments (même si la masse atomique ne correspond plus) pour mieux coller aux propriétés physico-chimiques, il laisse aussi des trous pour les éléments à venir. Une colonne correspond alors à une famille d'éléments possédant les mêmes propriétés.
- Il prédit ainsi l'existence de certains éléments et même leurs propriétés. Cela sera confirmé expérimentalement lors de la découverte du Gallium(1875) et du Germanium(1886) par exemple. [Diapo : Confirmation des prédictions de Mendeleïev](#)
- C'est seulement à la fin du XIX^{me} siècle, que l'on ajoute les gaz rares (n'avaient pas été prédits à cause de leur très faible réactivité) [Diapo : Ajout des gaz rares à la classification périodique](#)

Transition : Il s'agit alors d'une découverte importante, qui a été permise grâce à la contribution de nombreuses personnes jusqu'à Mendeleïev. On peut constater qu'aujourd'hui la structure de la classification est très similaire dans sa structure. Sa découverte a eu lieu avant même la

découverte du noyau et de l'électron, ils ne connaissait donc pas l'origine de la double périodicité. C'est ce que l'on va essayer de comprendre maintenant, en étudiant la structure de la classification.

1.2 Structure actuelle

On rappelle que dans la classification périodique interviennent des éléments chimiques, dont on rappelle la définition :

☆ Un **élément chimique** est caractérisé par son **numéro atomique Z**.

Prérequis : Numéro atomique

Aujourd'hui la classification contient 118 éléments (dont 92 qui existent à l'état naturel, les autres sont obtenus artificiellement), qui sont classés selon 7 lignes (= **périodes**) et 18 colonnes (= **familles**).

☆ Les éléments sont classés, de gauche à droite, selon leur **numéro atomique croissant** (et non pas leur masse atomique, comme l'avait dit Mendeleiev).

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**.

Prérequis : Électrons de valence

Vous savez donc que l'on peut établir ce que l'on appelle la configuration électronique d'un élément *Prérequis : Configuration électronique*.

On utilise pour cela les règles de remplissage (Klechkowski, Hund et Pauli) *Prérequis : Règles de remplissage*.

[Diapo : Rappel des règles de remplissage](#)

☆ *Exemple* : Etablissement de la configuration électronique pour un exemple simple (Fluor Z=9).

☆ **Chaque ligne** du tableau périodique correspond au remplissage d'une couche électronique à n fixé (nombre principal) (ainsi, sur une même ligne tous les éléments ont la même configuration pour les électrons de coeur). PAS TROP COMPREHENSIBLE!!!!

☆ Le tableau périodique se subdivise en **bloc s, p, d, f** qui correspondent au nombre quantique secondaire l. [Diapo : blocs dans le tableau périodique](#)

☆ Sur une même colonne, les éléments ont une **même configuration de valence**.

☆ On peut relier la position d'un élément dans la classification périodique avec sa configuration électronique. [Diapo : configuration de valence associée aux colonnes](#)

Exemple : Dans le cas du fluor, on cherche à retrouver la configuration établie tout à l'heure avec sa position (nombre quantique principal puis nombre quantique secondaire pour les blocs..).

[Diapo : position du Fluor dans la classification](#)

Un élément de la même colonne que le fluor est le chlore, qui possède la même configuration de valence. [Diapo : Position du fluor et du chlore et leurs configurations électroniques](#). Les électrons de valence sont responsables de la réactivité de l'élément. On s'attend donc à ce qu'ils aient des propriétés similaires, donc pour une colonne (famille), on attribue des noms : alcalins

(en s^1), alcalino-terreux (en s^2), les halogènes (en p^5), gaz nobles (en p^6). [Diapo : identification des familles dans le tableau périodique](#)

Mais que signifie le fait d'avoir des propriétés communes. On va en donner un exemple avec la manipulation qui suit.

[Diapo : Explication de la manip](#)

Manip : Précipitation des halogénures avec du nitrate d'argent p60 [3]

On fait la réaction : $Ag_{(aq)}^+ + X_{(aq)}^- \rightleftharpoons AgX_{(s)}$

→ On voit l'apparition de précipités. Ils n'ont pas exactement la même couleur, car les énergies des électrons de valence sont un peu différentes.

Transition : Nous pouvons maintenant nous intéresser aux évolutions des différentes propriétés physiques des atomes au sein du tableau, dont une en particulier que vous connaissez déjà : l'électronégativité.

2  volution des propriétés physiques

Tout d'abord avant de présenter l'électronégativité, il va falloir étudier comment évolue le rayon atomique, mais avant cela on va introduire le concept de charge effective.

2.1 Charge effective

Schéma au tableau

☆ **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. p117 [2]

Les électrons situés entre le noyau et un électron de valence masque la charge du noyau, ils l'écrantent.

Dans le tableau :

☆ De gauche a droite, Z augmente et le nombre d'électron de coeur reste constant → Z^* augmente.

☆ De haut en bas, Z augmente et le nombre d'électron de coeur augmente → Z^* constant.

Transition : Maintenant que la notion d'écran est établie, on va pouvoir voir comment elle influe sur l'atome, en particulier sur son rayon.

2.2 Rayon atomique, rayon ionique

☆ Le rayon atomique dépend de la charge effective et du nombre quantique principal, n .

On peut donner une formule : $r = \frac{a_0 \cdot n^2}{Z^*}$. **Elle n'est pas au programme** p125 [2]

Mais on remarque que dans le tableau :

☆ De gauche à droite, le nombre quantique principal n est constant et Z^* augmente \rightarrow r **diminue**.

☆ De haut en bas, Z^* est constant et n augmente \rightarrow le rayon r **augmente**.

On peut aussi s'intéresser au rayon ionique, celui des anions et des cations.

Diapo : Montrer un tableau périodique

On prend un atome au hasard, et on fait l'hypothèse qu'il devient un **cation**.

On a donc enlevé un électron de valence, donc on a diminué l'écrantage et la charge effective Z^* a augmenté \rightarrow le rayon r **diminue**.

Si on suit le même raisonnement pour un atome auquel on ajoute un électron, il devient un **anion**, donc Z^* augmente \rightarrow r **augmente**..

On retiendra :

☆ Les cations possèdent en général un rayon faible

☆ Les anions possèdent en général un rayon important

Pourquoi pas donner un exemple p126 [2].

Manip : Paramètre de maille KCl, KBr, KI

Transition : Maintenant nous pouvons comprendre l'évolution de l'électronégativité au sein du tableau périodique.

2.3 Électronégativité

C'est une grandeur définie arbitrairement, qui cherche à traduire quantitativement la **capacité d'un atome à attirer à lui les électrons** à l'intérieur d'une molécule.

On a déjà vu l'évolution du rayon au sein du tableau périodique, il se trouve que l'électronégativité va suivre la même tendance.

☆ Un rayon plus faible signifie que l'atome a tendance à attirer à lui les électrons.

Exemple du Fluor qui a un tout petit rayon (136 pm) et la plus grosse électronégativité.

☆ Un rayon plus important signifie que les électrons sont moins liés.

Exemple du Calcium qui a un gros plus gros rayon (180 pm) une électronégativité de 1.

Transition : Quelle est l'influence de ces évolutions sur les propriétés chimiques ?

3 Évolution des propriétés chimiques

3.1 Caractère oxydant des dihalogènes

Si nous regardons le caractère oxydant de ce qu'on appelle **les dihalogènes**. Formés à partir des halogènes qui correspondent à l'avant dernière colonne du tableau périodique.

☆ On note ces couples oxydant/réducteur X_2/X^- avec X un halogène.

☆ Comparons expérimentalement le pouvoir oxydant de deux d'entre eux, le dibrome et le diiode.

Diapo : Schéma de l'expérience

On sait que le dibrome dans une phase organique (ici le cyclohexane, attention toxique) est de couleur orange tandis que le diiode est violet.

Manip : Montrer deux tubes à essais avec les deux mélanges

Prenons maintenant une solution aqueuse d'iodure de potassium KI dans laquelle on met du dibrome et du cyclohexane, et une solution aqueuse de bromure de potassium KBr dans laquelle on met du diiode avec du cyclohexane.

Manip : Montrer deux tubes à essais avec les deux mélanges de nouveau. On observe que du violet dans la phase organique.

On observe systématiquement du violet dans la phase organique, c'est donc qu'il y a du dibrome dans les deux cas. En effet dans la première expérience le dibrome oxyde les ions iodure en diiode.

☆ L'équation de la réaction est $Br_2 + 2I^- = I_2 + 2Br^-$ **Attention aux phases**

Le dibrome est donc meilleur oxydant que le diiode. En fait il est possible de généraliser  a à tous les halogènes :

☆ Le pouvoir oxydant des dihalogènes croit comme celui de l'électronégativité des halogènes.
 $I_2 < Br_2 < Cl_2$, donc de bas en haut.

Ceci finalement se comprend assez bien car un atome plus électronégatif attire plus fortement les électrons ce qui lui permet de s'oxyder. p130 [2].

Transition : Après le caractère oxydant, nous pouvons aussi étudier le caractère réducteur mais des alcalins cette fois, qui possèdent un électron en plus que la configuration du gaz noble le plus proche.

3.2 Caractère réducteur des alcalins

☆ On note A une espèce alcaline. On étudie le couple $A^+(aq)/A(s)$

☆ La réaction de ce couple avec l'eau : $H_2O(l) + A(s) = OH^-(aq) + A^+(aq) + \frac{1}{2}H_2(g)$

Ceci témoigne de leur caractère **réducteur**, soit la capacité à attirer à eux des électrons. En effet la réaction est rapide et violente (montrer une vidéo?).

Conclusion :

4 Idées de manipulations :

4.1 Précipitation des halogénures avec du nitrate d'argent

Objectif :

Produits	Matériel
KBr, KI, KCl à 0,1mol/L dans eau	Tubes à essai
AgNO ₃	

En préparation :

- ✓ Suivre le diapo

En direct :

- ✓

4.2 Paramètre de maille KCl, KBr, KI

Objectif : Retrouver la tendance du rayon dans le tableau périodique

Produits	Matériel
KCl, KBr, KI	Pycnomètre
Cyclohexane	Balance

C'est ce qui est fait dans la LC17 : on remplace juste le sel par les produits qui nous intéressent. On note aussi que du coup le paramètre de maille va être lié au rayon des halogènes et donc c'est ce qui nous permet d'étudier la tendance du paramètre de maille en fonction de la ligne dans laquelle se trouve l'halogène.

En préparation :

- ✓ On commence par mesurer la masse volumique du cyclohexane avec le pycnomètre : on pèse le pycnomètre avant de le remplir, puis on le remplit avec du cyclohexane, et on repèse le pycnomètre.
- ✓ Le rapport de la masse de cyclohexane ajouté sur le volume du pycnomètre donne la masse volumique du cyclohexane.
- ✓ On va ensuite chercher la masse volumique du sel.
- ✓ On pèse la masse du pycnomètre vide, m_{pycno}
- ✓ On ajoute du sel (environ 4g pour un pycnomètre de 50mL)
- ✓ Repèse le pycnomètre avec le sel : $m_{pycno+sel}$
- ✓ On ajoute du cyclohexane (on met le bouchon en faisant un peu déborder par le capillaire.)
- ✓ On ressuie le pycno
- ✓ On pèse le pycnomètre : $m_{pycno+sel+cyclo}$
- ✓ On fait le traitement pour calculer la masse volumique

Mass volumique de NaCl :

$$\rho_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{V_{\text{NaCl}}} \quad \text{avec } m_{\text{NaCl}} = m_{\text{(pycno+sel)}} - m_{\text{pycno}}$$

$$\text{et } V_{\text{NaCl}} = V_{\text{pycno}} - V_{\text{cyclo}}$$

$$= V_{\text{pycno}} - \frac{m_{\text{(pycno+sel+cyclo)}} - m_{\text{(pycno+sel)}}}{\rho_{\text{cyclo}}}$$

$$\Rightarrow \rho_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{(pycno+sel)}} - m_{\text{pycno}}}{V_{\text{pycno}} - \frac{m_{\text{(pycno+sel+cyclo)}} - m_{\text{(pycno+sel)}}}{\rho_{\text{cyclo}}}} = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \sqrt{\frac{\Delta m_{\text{pycno+sel}}^2 + \Delta m_{\text{pycno}}^2}{(m_{\text{pycno+sel}} - m_{\text{pycno}})^2} + \frac{\Delta V_{\text{pycno}}^2}{\beta^2} + \frac{\gamma^2 \left(\frac{\Delta \rho_{\text{cyclo}}}{\rho_{\text{cyclo}}} \right)^2 + \frac{\Delta m_{\text{pycno+sel+cyclo}}^2 + \Delta m_{\text{cyclo+sel}}^2}{(m_{\text{cyclo+pycno+sel}} - m_{\text{pycno+sel}})^2}}$$

Paramètre de maille :

On a vu que : $\rho_{\text{NaCl}} = \frac{4(M_{\text{NaCl}})}{c_A \alpha^3} \Rightarrow \alpha = \left(\frac{4 M_{\text{NaCl}}}{c_A \rho_{\text{NaCl}}} \right)^{1/3}$

$$\Delta \alpha = \alpha \times \frac{1}{3} \frac{\Delta \rho_{\text{NaCl}}}{\rho_{\text{NaCl}}}$$

FIGURE 1 – Traitement des résultats lors de la mesure au pycnomètre.

En direct :

- ✓ On a déjà rempli le pycnomètre avec le sel et on a déjà fait les premières pesées
- ✓ En direct, on ajoute le cyclohexane
- ✓ Puis on fait la pesée
- ✓ Enfin on fait le traitement

4.3 Caractère oxydant des dihalogènes**Objectif :**

Produits	Matériel
KBr, KI	Tubes à essai
I ₂ , Br ₂	

En préparation :

- ✓ Suivre la leçon et le diapo

En direct :

- ✓

5 Remarques et questions

Remarques :

Questions :

Préparation pour les questions

Historique de la classification périodique :

- ✂ Connaître un peu plus les détails de la réalisation du tableau périodique (cf[1])
- ✂ Connaître les noms associés aux symboles des éléments cités

Généralités historique

- ✂ Découverte du noyau et de l'électron
- ✂ Comment on obtient des éléments artificiellement

Culture chimie

- ✂ Electronegativité de Mulliken, Allred-Rochow et de Pauling [2] p122
- ✂

Manip 1

- ✂ Pourquoi les précipités ont des couleurs différentes