

LC 20: Classification Périodique

Sandra MONTALESCOT et Caroline BOULOC

Vendredi 22 novembre 2013

Introduction

- CP: complétée pendant 2 siècles 1/2
- Elle a été commencée au 18ème siècle, à l'époque des alchimistes, de la pierre philosophale, et pourtant elle n'a pas été remise en cause lors de l'avènement de la chimie quantique au 20ème siècle.
- Objectif de cette leçon: présenter la structure de la CP actuelle et d'établir une corrélation entre les propriétés chimiques des éléments et leur place dans la CP (réactivité liée au comportement de certains électrons)

Prérequis:

Classe de 2nde:

<p>Espèces chimiques, corps purs et mélanges.</p> <p>Un modèle de l'atome. Noyau (protons et neutrons), électrons. Nombre de charges et numéro atomique Z. Nombre de nucléons A. Charge électrique élémentaire, charges des constituants de l'atome. Électroneutralité de l'atome.</p> <p>Éléments chimiques. Isotopes, ions monoatomiques. Caractérisation de l'élément par son numéro atomique et son symbole.</p> <p>Répartition des électrons en différentes couches, appelées K, L, M. Répartition des électrons pour les éléments de numéro atomique compris entre 1 et 18.</p>	<p>Extraire et exploiter des informations concernant la nature des espèces chimiques citées dans des contextes variés.</p> <p>Connaître la constitution d'un atome et de son noyau. Connaître et utiliser le symbole A_ZX. Savoir que l'atome est électriquement neutre. Connaître le symbole de quelques éléments.</p> <p>Savoir que le numéro atomique caractérise l'élément. <i>Mettre en œuvre un protocole pour identifier des ions.</i></p> <p>Dénombrer les électrons de la couche externe.</p>	<p>Les règles du « duet » et de l'octet. Application aux ions monoatomiques usuels.</p> <p>Formules et modèles moléculaires. Formules développées et semi-développées. Isomérisation.</p> <p>Classification périodique des éléments. Démarche de Mendeleïev pour établir sa classification. Critères actuels de la classification : numéro atomique et nombre d'électrons de la couche externe. Familles chimiques.</p>	<p>Connaître et appliquer les règles du « duet » et de l'octet pour rendre compte des charges des ions monoatomiques usuels.</p> <p>Représenter des formules développées et semi-développées correspondant à des modèles moléculaires. Savoir qu'à une formule brute peuvent correspondre plusieurs formules semi-développées. <i>Utiliser des modèles moléculaires et des logiciels de représentation.</i></p> <p><i>Localiser, dans la classification périodique, les familles des alcalins, des halogènes et des gaz nobles.</i> Utiliser la classification périodique pour retrouver la charge des ions monoatomiques.</p>
---	--	---	--

Classe de 1ère S: - Electronégativité

Classe préparatoire PCSI:

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

- l'électronégativité, introduite en classe de première, est abordée en s'appuyant sur une approche expérimentale : réactions d'oxydo-réduction, propriétés de corps composés en lien avec la nature de la liaison chimique. Elle est prolongée par la présentation de l'existence d'échelles numériques, notamment celle de Pauling, mais la connaissance de leurs définitions n'est pas exigible ;
- utiliser la classification périodique des éléments pour déterminer, justifier ou comparer des propriétés (oxydo-réduction, solubilité, aptitude à la complexation, polarité, polarisabilité, . . .) ;

Prérequis affichés:

- Nombres quantiques n,l,m: niveaux d'énergie quantifiés, occupés par des électrons
- Règles de remplissage des couches électroniques (Pauli, Hund, Klechkowski)
- Exceptions: Cu, Cr
- Electrons de coeur / de valence
- oxydant / réducteur

1 Construction historique de la CP

A l'oral:

- 1787: Lavoisier, Fourcroy, Guyton et Berthollet: inventaire des 33 éléments connus à l'époque. Lavoisier: Traité élémentaire de chimie, 2 ans plus tard. Il y précise notamment le concept d'élément chimique comme une substance simple qui ne peut être décomposée en d'autres substances. Pas de classement. Donne de nouveaux noms aux substances décrites par les alchimistes. On y trouve notamment la chaux, la magnésie, l'oxygène et l'azote (remplaçant le phlogistique), le calorique (remplaçant la chaleur, le feu). Hydrogène = air inflammable mis en évidence par Cavendish, 1766.
- 1817: à la suite des travaux de Davy (découvreur du K en 1807, du Ca et du Sr en 1808), Döbereiner imagine le concept de triades (analogies de propriétés): alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba), alcalins (Li, Na, K), halogènes (Cl, Br, I).
- Kremers: idée de triades perpendiculaires.
- Autres familles chimiques: chalcogènes (origine des noms??) (O, S, Se, Te), analogues de l'azote (N, P, As, Sb, Bi). Concept de triade conduit à la notion de périodicité dans les propriétés chimiques.
- 1862: 1er classement: Béruyer de Chancourtois. En effet Cannizaro (1858) propose la notion de masse atomique. Béruyer de Chancourtois a l'idée que les propriétés des éléments reposent sur cette notion de masse atomique. Modèle de la vis tellurique: disposition des éléments le long d'une hélice s'enroulant autour d'un cylindre de façon à ce que les membres d'une même famille se trouvent sur une même génératrice. Les éléments aux propriétés similaires apparaissent les uns au-dessus des autres.
- 1865: nouvelle classification, Newlands. Eléments rangés par masse atomique croissante, répartis en 7 groupes. Les premiers termes de chaque groupe sont plus légers. Chaque élément a des propriétés voisines des éléments 7 cases avant ou 7 cases après: "loi des octaves". Succès après Mendéleïev. Pb: cases vides et cases à 2 éléments.
- 1869: classification périodique, Mendéleïev. Ordre croissant des masses atomiques. Rend compte de la périodicité des propriétés chimiques des éléments et de leur valence. Anecdote: découverte de la CP en un jour, le 17 février 1869. Il classe dans un tableau les 63 éléments connus en faisant apparaître les similitudes de comportement. Mais en fait c'est le fruit de dizaines d'années de recherche au sein des chimistes.
- 1870: publication d'un premier tableau périodique par Meyer, alors qu'il l'avait trouvé en 1868 (plus tôt que Mendéleïev). Groupes dépendant de la configuration électronique des éléments.
- 1871: Mendéleïev modifie certaines masses atomiques pour que les éléments de propriétés voisines soient dans la même colonne. Originalité de la démarche scientifique: présuppose l'existence d'éléments inconnus et laisse des cases vides (prédit les propriétés des éléments).
- 1875: découverte du Ga par Le Coq de Boisbaudran: correspond aux propriétés prévues par Mendéleïev. Comment découvrirait-on un nouvel élément à l'époque??
- 1886: découverte du Ge par Winkler: valide classification
- Découverte des gaz nobles = gaz rares => ajout d'une colonne à la classification (Ar, isolé de l'air: 1894, Ramsay et Rayleigh) (He, Ne, Kr, Xe, Ramsay) (Ra : 1900, Dorn)
- Découverte charge électrique du noyau (Rutherford, 1910) => explication rationnelle de la CP.

- 1913: Broek préfère un classement en fonction de Z plutôt qu'en masse atomique. Validé par les expériences de Moseley sur les rayons X. (Moseley: même labo que Rutherford. Les rayons X émis par les atomes obéissent à la loi de Moseley: $\sqrt{\nu} = k_1(Z + k_2)$) (découverte des RX en 1895, Röntgen)
- Autres éléments: obtenus par radioactivité: bombardement de cibles métalliques (atomes de plus en plus lourds) par des particules (neutrons, noyaux d'He...)

Au tableau:

- Inventaire par Lavoisier
- Regroupement en fonction des propriétés
- Classement par ordre de masse atomique

(définition de la masse atomique = masse d'un nucléon. 1 unité de masse atomique = 1/12 de la masse de l'atome de carbone 12)

- CP de Mendéléïev: une combinaison des classements précédents
- Validation et modifications de la CP

Transition: On a vu dans l'introduction historique que les chimistes ont remarqué très tôt les analogies entre propriétés des éléments chimiques, et ont essayé d'établir leur classement en les regroupant par "familles", présentant des propriétés différentes. Dans ce paragraphe, nous allons donc étudier comment classer les éléments, tout en faisant apparaître la périodicité des propriétés physicochimiques des éléments.

2 Structure actuelle de la CP; périodicité des propriétés physico-chimiques

Rq: choix de traiter la structure et les propriétés dans la même partie, car sinon théorie et expérience sont trop séparés dans la leçon. De plus, historiquement, le classement s'est établi en fonction des propriétés.

Eléments classés par ordre croissant de Z . Commenter la couleur du n° atomique: rouge = gazeux, bleu = liquide, noir solide dans les CNTP (0°C , 1 atm) (\neq CSTP (25°C , 1 bar))

2.1 Période: nombre quantique principal n

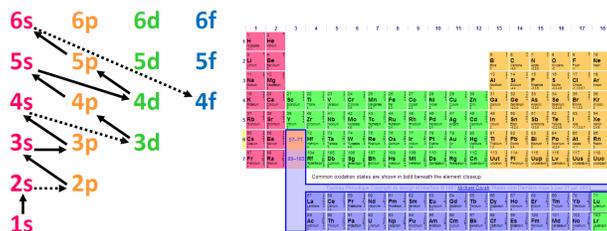
- Les électrons sont répartis sur des couches (au lycée: K,L,M). Quand une couche est pleine, on passe à la suivante: on classe alors les éléments sur une nouvelle ligne de la CP, appelée période. Chaque période est donc désignée par un nombre quantique principal différent n .
- Sur la CP: montrer les premières périodes. Pour $n=1$: on ne peut mettre que 2 électrons dans l'orbitale 1s: donc on n'a que 2 éléments possibles dans la 1ère période.
- Rappeler que pour trouver directement la configuration des électrons de coeur, on regarde le gaz noble qui précède.

Moyens mnémotechniques

- 1ère période: Lire Beaucoup Balzac Car Notre Orthographe Fait Négligé
- 2ème période: Napoléon Mangea Allègrement Six Poulets Sans Claquer d'Argon

2.2 Bloc: nombre quantique azimuthal l

- Les électrons occupent différentes sous-couches, numérotées par l . ($l = 0$: "s" / $l = 1$: "p" / $l = 2$: "d" / $l = 3$: "f") \Rightarrow La CP est découpée en 4 blocs s,p,d,f.
- Rappel: règle de remplissage des couches électroniques: règle de Klechkowski. Attention à l'exception Cr / Cu (4ème période), car les énergies de 4s-3d sont proches.



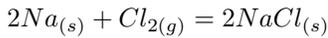
- Schéma “Klechkowski_spdf” et “classification_spdf”: pour H et He: seulement remplissage des couches s. Dans les périodes $n \geq 2$: on insère le bloc p (début du remplissage des couches p). Dans les périodes $n \geq 4$, on insère le bloc d. Pour $n \geq 6$, on insère le bloc f. Les pointillés correspondent à l’insertion d’un nouveau bloc.
- Que signifient les blocs? Un élément qui est dans un bloc s a son électron le plus externe sur une sous-couche $l=0$.



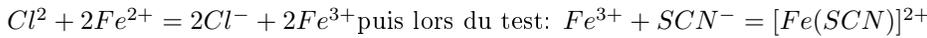
2.3 Famille

N°	1 (sauf H)	2	15	16	17	18
Nom	Alcalins	Alcalino-terreux	Pnictogènes	Chalco-gènes	Halogènes	Gaz nobles
Configuration électronique de valence	ns^1	ns^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
Aspect, état physique	Solides mous, argentés	Solides moins mous, argentés	/	/	- Corps simples: dihalogènes - CNTP: (g),(l),(s) - vie courante: sous forme ionique car il manque 1 e- (règle de l’octet)	Gaz incolores, inodores
T°fusion (°C)	181 - 98 - 63 - 39 - 28 - 27	1278 - 650 - 841 - 777 - 727 - 700	/	/	(-220) - (-102) - (-7) - 114 [l2(s)] - 303	entre -249 (Ne) et -71 (Rn)
Tébullition (°C)	1342 - 881 - 759 - 688 - 671 - 677	2970 - 1090 - 1484 - 1382 - 1897 - 1737	/	/	(-188) - (-34) - 59 [Br(l)] - 184 - 337	entre -246 (Ne) et -62 (Rn)
Caractère A/B	Instable sous forme d’hydrure (très basique)	/	/	/	- Réaction avec H+: formation d’acides forts (HCl)	Inerte
Caractère Réd-Ox	- Cations très stables : bons réducteurs - réaction violente avec l’eau (augmente qd on descend dans la colonne): formation d’hydroxydes -A conserver dans l’huile $2Na_{(s)} + H_2O \rightarrow Na^+ + HO^- + H_{2(g)}$ - exothermique, inflammation de H2(g)	- Réducteurs - réaction avec eau chaude / vapeur d’eau	/	/	- Anions très stables: bons oxydants (manip)	Inerte
Formation d’oxydes	- réaction avec O2(g) $4Na_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2Na_2O_{(s)}$ Oxyde instable dans l’eau	- réaction avec O2(g) $2Mg_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2MgO_{(s)}$ oxyde = cristal ionique	/	/	/	/

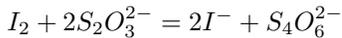
- Les chimistes ont constaté des propriétés chimiques voisines \Rightarrow classement par famille. Les éléments d’une même famille sont regroupés en colonnes dans la CP.
- Eléments d’une même colonne: même configuration électronique de valence.
- Commenter “gaz nobles = inertes”: couche de valence saturée confère une grande stabilité aux gaz nobles. Monoatomiques.
- Commenter: association des alcalins et alcalino-terreux aux halogènes (règle de l’octet) sous forme de sels ioniques. ex: NaCl



- Commenter: cation / anion très stable car perte / gain facile d'e-
- pour les halogènes, leur température de fusion et leur température d'ébullition croît en même temps que la polarisabilité (= l'aptitude à la déformation) de leur cortège électronique : plus cette polarisabilité est grande, plus grande est l'énergie requise pour rompre les liaisons intermoléculaires permettant les changements d'états du plus condensé au moins condensé. (I2 plus condensé car plus polarisable: difficile de rompre les liaisons intermoléculaires pour le rendre gazeux).
- 2 expériences pour montrer qu'un halogène est un bon oxydant:
- Préparer des tubes tests avant pour comparer.
- Tube à essai avec solution de chlorure de Fer II. Ajouter eau de dichlore. Ajouter qq gouttes de thiocyanate de potassium KSCN. La solution rougit (⇒présence de Fe³⁺).



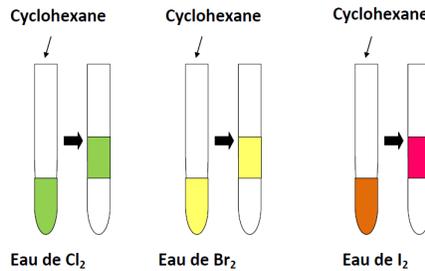
- Tube à essai avec thiosulfate de sodium. Ajouter solution brune de diode. Décoloration (⇒I2 s'est réduit en I⁻).



- Solubilité des dihalogènes dans des solvants organiques / aqueux: une autre propriété commune de cette famille

Cyclohexane: solvant de plus faible densité: surnage.

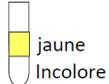
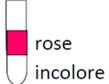
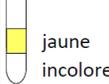
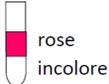
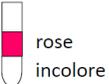
Les dihalogènes sont peu polaires (électrons très localisés sur la double liaison) : se solubilisent mieux dans un solvant apolaire.



- Classement des dihalogènes en fonction de leur pouvoir oxydant:

Rappel par rapport à une manip d'avant: si la solution organique est respectivement verte / jaune / rose : présence respectivement de Cl₂ / Br₂ / I₂.

Penser à neutraliser le I₂ formé, avec du S₂O₃²⁻.

	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Cl ₂	/	 jaune incolore	 rose incolore
Br ₂	 jaune incolore	/	 jaune incolore
I ₂	 rose incolore	 rose incolore	/

	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Cl ₂	/	Eau de Cl ₂ oxyde Br ⁻ : les Br ₂ passent en phase organique (par agitation)	Eau de Cl ₂ oxyde I ⁻ : les I ₂ passent en phase organique (par agitation)
Br ₂	Eau de Br ₂ n'oxyde pas Cl ⁻ : les Br ₂ passent en phase organique (par agitation)	/	Eau de Br ₂ oxyde I ⁻ : les I ₂ passent en phase organique (par agitation)
I ₂	Eau de I ₂ n'oxyde pas Cl ⁻ : les I ₂ passent en phase organique (par agitation)	Eau de I ₂ n'oxyde pas Br ⁻ : les I ₂ passent en phase organique (par agitation)	/

	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Cl ₂	/	Cl ₂ + 2Br ⁻ → 2Cl ⁻ + Br ₂	Cl ₂ + 2I ⁻ → 2Cl ⁻ + I ₂
Br ₂	Br ₂ (orga), Cl ⁻ (aq)	/	Br ₂ + 2I ⁻ → 2Br ⁻ + I ₂
I ₂	I ₂ (orga), Cl ⁻ (aq)	I ₂ (orga), Br ⁻ (aq)	/

Moyens mnémotechniques:

- Alcalins: Hélas Lili N'Aimait Ke la RhuBarbe
- Alcalino-terreux: BEbert ManGeait du CANard SuR un BATEau RAPide
- Halogènes: les Fameuses CLOchettes des BRebis d'Italie
- Gaz nobles: HE,NERon, ARrête de KRâner, XENophobe RiNgard !

2.4 Série chimique

- Souvent, on voit une classification en couleurs, mais les couleurs ne correspondent pas aux blocs s p d f. Elles font apparaître d'autres propriétés communes des matériaux.
- Remarque: après l'uranium, les éléments sont radioactifs.

(malléable: possibilité d'obtention de feuillets par laminage; ductile: possibilité d'obtention de fils)

2.4.1 Les métaux:



- Le caractère métallique est associé à des propriétés physiques (bonne conduction thermique / électrique, malléable, ductile, résistivité proportionnelle à T , oxydes non volatils de T° fus élevée)
- Commenter: dans certains cas, série chimique = famille (alcalins...)
- Les oxydes sont plutôt basiques. On va le voir tout de suite:

Expérience: Combustion d'un ruban de $Mg(s)$ dans un bocal rempli d' $O_2(g)$. Dans le fond du bocal, on a mis de l'eau + phénolphtaléine + sable. Lorsqu'on plonge le ruban de $Mg(s)$ incandescent (chauffé au butagaz) dans le bocal, il y a une lumière vive (ATTENTION: LUNETTES UV, PREVENIR LE PUBLIC DE NE PAS REGARDER LE BOCAL EN FACE, RETIRER LA CAMERA SI ON FILME, pour ne pas la saturer), un dépôt de fumée blanche sur les parois (MgO), et la phénolphtaléine vire au rose, preuve d'une solution basique. Equation de la combustion: $2Mg(s) + O_2(g) = 2MgO(s)$. $MgO(s)$ se dissout dans l'eau: $Mg(OH)_2$.

Les métaux alcalins :(prop. vues ci-dessus)

Les métaux alcalino-terreux

Les métaux de transition:

- Eléments du bloc d (sauf La, Ac, Lu lutecium, Lr lawrencium). Eléments ayant une sous-couche d incomplète, ou qui peuvent donner un cation ayant une sous-couche d incomplète. Rq: Zn n'est pas un métal de transition, puisque Zn^{2+} a une couche d complète (et Zn^{3+} n'a pas été mis en évidence).
- Les métaux de transition conduisent bien l'électricité. Ils ont en général une densité, T° fus, T° eb élevées. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche d à se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus grande est la cohésion du métal.
- Certains métaux de transition forment de bons catalyseurs homogènes et hétérogènes.
- La coordination d'un ligand est susceptible de modifier les niveaux d'énergie des orbitales d et donc la couleur des composés d'un métal de transition donné. Aux élèves, en début d'année, juste dire que les métaux peuvent s'entourer d'autres molécules. On appelle cet édifice "complexe". C'est une molécule colorée. Comme la répartition des électrons autour de l'atome central varie d'un élément à l'autre, on a des complexes donc des couleurs différentes.



De gauche à droite :

- Nitrate de cobalt(II) $Co(NO_3)_2$ (rouge)
- Dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ (orange)
- Chromate de potassium K_2CrO_4 (jaune)
- Chlorure de nickel(II) $NiCl_2$ (vert)
- Sulfate de cuivre(II) $CuSO_4$ (bleu)
- Permanganate de potassium $KMnO_4$ (violet)

Remarque: certains oxydes obtenus à partir de métaux de transition notamment sont plutôt acides. Exemple: combustion de limaille de fer dans $O_2(g)$ (eau dans le fond du bocal). Ajouter du KSCN dans l'eau: elle devient rouge, preuve de la présence de Fe^{3+} . Equation de la combustion: $3Fe(s) + 2O_2(g) = Fe_3O_4(s)$.

Les lanthanides (= terres rares)

- métaux brillants, de moins en moins mous quand Z augmente
- pas si rares que ça (alliage pour pierre à briquet, Nd, La, croûte terrestre: Ce)

Les actinides : tous radioactifs

2.4.2 Les non métaux:

- densité, des températures de changement d'état, des conductivités électrique et thermique plus faibles que celles des métaux
- ni malléable ni ductile à l'état solide
- Les oxydes sont plutôt acides.

Expériences:

1. Combustion du soufre. Dans un bocal d' $O_2(g)$ avec de l'eau dans le fond, introduire rapidement du soufre liquide (creuset accroché au couvercle, avec du soufre en canon préalablement fondu au butagaz). Il se produit une lumière bleue. Ajouter du BBT (zone de virage 6-7) ou du BBP (zone de virage 3-4) dans l'eau: devient jaune, preuve d'un oxyde acide. Equation de la combustion: $S(s) + O_2(g) = SO_2(g)$. Puis SO_2 se dissout dans l'eau pour former H_2SO_3 .
2. Combustion du carbone graphite. Dans un bocal d' $O_2(g)$ avec de l'eau + qq gouttes d'eau de chaux dans le fond, introduire rapidement un morceau de C(g). L'eau de chaux se trouble, preuve de la formation de $CO_2(g)$. Equation de la combustion: $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$. CO_2 se dissout dans l'eau sous forme de H_2CO_3 .

Les métalloïdes

- ni métal, ni non-métal (prop. intermédiaires). Ils se comportent comme des semi-conducteurs. "métalloïde" (désigne un élément) \neq "semi-métal ou semi-conducteur" (désigne un matériau, voire un alliage)

Les non-métaux: Catégorie des non-métaux: ceux qui restent!

Les halogènes

Les gaz nobles

3 Evolution des propriétés atomiques dans la CP

3.1 Energie de première ionisation E_I

- Définition: c'est l'énergie minimale à fournir à l'atome gazeux dans son état fondamental pour lui arracher un électron. (positive: endothermique) Elle est associée à la réaction: $A(g) \rightarrow A^+(g) + e^-$
- Elle est d'autant plus grande que l'e- à arracher est fortement lié au noyau. Elle augmente de la gauche vers la droite (car noyau plus gros: plus d'attraction) et du bas vers le haut (car e- sur des sous-couches plus proches du noyau).

3.2 Energie d'attachement E_{att} et affinité électronique AE

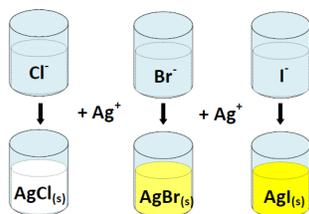
- Définition: énergie de premier attachement électronique: c'est l'énergie à fournir pour attacher un électron à un atome gazeux. (en général négative: exothermique) Elle est associée à la réaction: $A(g) + e^- \rightarrow A^-(g)$
- Affinité électronique: c'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un anion gazeux: $AE = -E_{att}$
- L' E_{att} est d'autant plus grande qu'il est difficile d'ajouter un e^- : c'est le cas des éléments dont les couches de valence sont déjà remplies (Mg, Ca: couche 2s remplie), ou à demi-remplie. Rq: petite E_{att} pour les halogènes, mais aussi pour le Cr et le Cu qui complètent ainsi leur couche ou demi-couche.
- $E_{att} > 0$: atome isolé plus stable (car de plus faible énergie). $E_{att} < 0$: anion isolé plus stable.

3.3 Electronégativité

- Définition: grandeur relative qui traduit l'aptitude d'un atome B à attirer à lui le doublet électronique qui l'associe à un autre atome A.
- Echelle de Pauling: $|\chi_P(A) - \chi_P(B)| = k_P \sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}}}$. ODG: $\chi_P(F) = 3.98$; $\chi_P(Cl) = 3.16$; $\chi_P(Br) = 2.96$; $\chi_P(I) = 2.66$; $\chi_P(O) = 3.98$; $O > Cl > N > Br > S$. Il existe d'autres échelles (Mulliken, Allred-Rochow...).
- L'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut. F est le plus électronégatif.

Mise en évidence de la plus ou moins grande électronégativité des halogènes:

- Solubilité des halogénures d'argent:



Explication: AgI est très peu soluble dans l'eau (solide jaune, précipité bien séparé de la solution aqueuse). AgBr est un peu plus soluble car il faut ajouter davantage de AgNO₃ pour qu'il commence à précipiter. Le précipité est sous forme de petits grains, un peu mélangés à la solution. AgCl est encore un peu plus soluble dans l'eau (solide blanc mais homogène dans tout le bécher). Explication: AgI est une liaison plutôt covalente, car I⁻ n'est pas très électronégatif. Ce précipité n'est donc pas très dissocié dans l'eau. En revanche, Cl⁻ est très électronégatif: il a tendance à attirer les électrons à lui, et la liaison ionique Ag-Cl est plus facilement dissociée par l'eau. Ne pas parler des pKs car en début d'année on n'a pas vu la complexation.

$$\begin{aligned} \text{pKs (AgCl)} &= 9.5 \\ \text{pKs (AgBr)} &= 12.3 \\ \text{pKs (AgI)} &= 15.8 \end{aligned}$$

CONCLUSION:

- Avant 1970: environ 20 métaux utilisés dans l'industrie
- Aujourd'hui (avec nouvelles technologies): près de 60 métaux utilisés
- Ouverture: limites de la périodicité quand Z grand.

Pour $Z \gg 100$: effets relativistes significatifs sur des électrons en interaction avec un noyau très fortement chargé. certaines corrections induites par l'électrodynamique quantique ne peuvent plus être négligées, les approximations considérant les électrons de façon individuelle — approximation du champ central — pour déterminer les orbitales cessent d'être valides, et des effets de couplage spin-orbite redistribuent les niveaux d'énergie, et donc les sous-couches électroniques: il s'ensuit que la distribution des électrons autour du noyau obéit de moins en moins aux règles bien vérifiées pour les six premières périodes.

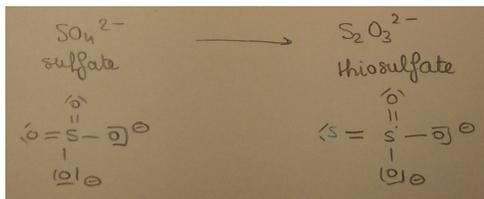
BIBLIOGRAPHIE:

- <http://www.ptable.com/?lang=fr> : super site avec une classification dynamique (état physique, forme des orbitales, historique, propriétés physico-chimiques...) , très complet et interactif
- <http://www.youtube.com/watch?v=O4d4onyFyUc>: vidéo sympa pour voir l'aspect et la réactivité des alcalins (augmente quand on descend dans la colonne)
- HPrépa Chimie 1ère année PCSI 1ère période, Ed. Hachette
- Chimie PCSI, Dunod
- Des expériences de la famille Réd-Ox, Cachau Herreillat, Ed. De Boeck
- Physique-Chimie 2nde, Durandea-Durupthy, Ed. Hachette (n°03)

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

- Différence entre numéro atomique et masse atomique? Z = nombre de protons. Masse atomique: définie par rapport à la masse d'un atome de carbone ($1 \text{ uma} = 1/12 \text{ m(C)}$). Qu'est-ce que ça change de classer les éléments selon l'un ou l'autre? Ex: Argon plus lourd que le potassium, alors que $Z(\text{K}) = Z(\text{Ar}) + 1$
- Pourquoi les températures de fusion des dihalogènes augmentent-elles quand on descend dans la colonne? Car atomes plus polarisables quand on descend dans la colonne: la liaison est donc plus difficile à casser, il faut fournir plus d'énergie.
- Nom de l'ion $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$? tétrathionate
- En quoi est-ce que la réaction entre I_2 et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est une réaction redox? Ecrire les 1/2 équations.
- Pourquoi le thiosulfate s'appelle-t-il comme ça? Car il y a un soufre de plus par rapport au sulfate.

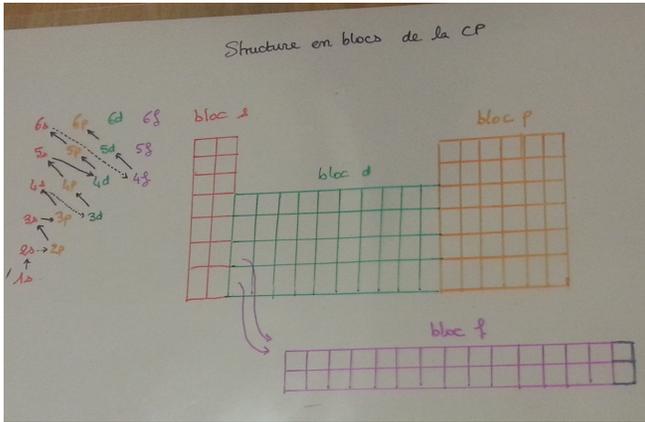


- Expériences de combustion: réaction avec le Mg? $\text{Mg}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{MgO}_{(s)}$ puis dissolution $\text{MgO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ puis $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Mg}_{(aq)}^{2+} + 2\text{HO}_{(aq)}^-$
- Réaction de combustion du soufre? $\text{S}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} = \text{SO}_{2(g)}$ puis $\text{SO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_{3(aq)} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$
- $\text{H}_2\text{SO}_{3(aq)} =$ acide sulfureux. $\text{HSO}_3^- =$ ion hydrogénosulfite. $\text{SO}_3^{2-} =$ ion sulfite.
- Signe de l'énergie de 1ère ionisation? toujours positif. Signe de l'AE? peut être positif ou négatif, dépend de la stabilité de l'anion.

4.2 Commentaires

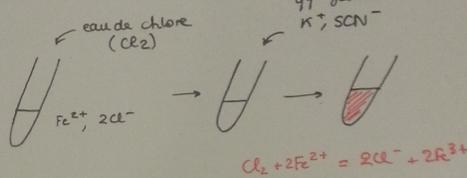
- Timing trop serré. Ne pas réexpliquer la règle de Klechkowski si elle est en prérequis. Faire un historique moins long pour gagner du temps. On peut aussi dire qu'on verra le III dans un autre chapitre (moi ça me semble important à mettre dans cette leçon, mais c'est vrai que le timing est serré et qu'il faut garder du temps pour les expériences).
- Phrases mnémotechniques: les dire lentement, ou ne pas les dire du tout.
- Éléments à $n > 7$: on ne les a pas encore trouvés.
- On a montré le caractère réducteur des corps simples, avec la formation d'oxydes lors des combustions (Mg et S sont des réducteurs). Il faut le mentionner. (ici on a juste montré le caractère A/B des oxydes)

5 Transparents

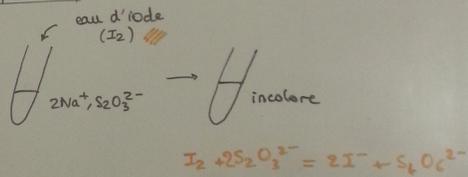


N°	1 (sauf H)	2	15	16	17	18
Nom	Alcalins	Alcalino-terreux	Phicogènes	chalcogènes	Halogènes	Gaz Nobles
Config. e-	ns ¹	ns ²	ns ² np ³	ns ² np ⁴	ns ² np ⁵	ns ² np ⁶
Aspect Etat physique	solides mous argentés	solides moins mous argentés	/	/	- Corps simples dihalogènes - CTF: s, l, g - vie courante: ions (manque te)	602 incolores inodores
T° fus (°C)	181-98-63-33-28-27	1278-650-841-777-727-700	/	/	(-220)-(-102) (-7)-114 (G) -303	entre -218 (Ne) et -71 (Rn)
T°éb (°C)	1342-881-759-688-671-679	2970-1090-1454-1332-1183-1737	/	/	(-188)-(-34) -59 (Br ₂) -184-337	entre -246 et -62
Caractère AIB	instable sous forme d'hydruure (très basique)	/	/	/	Réaction avec H+ → acides forts (HCl)	Inerte
Caractère RedOX	- cations stables: bons REDUCTEURS - réaction violente avec H ₂ O (→ huile) 2Na + H ₂ O → Na ⁺ + HO ⁻ + H ₂ (g) - exothermique	- REDUCTEURS - réaction avec eau chaude / vapeur d'eau	/	/	anions très stables OXYDANTS → manip.	Inerte
Forme d'oxyde	- Réaction avec O ₂ 4Na(s) + O ₂ (g) → 2Na ₂ O(s)	- Réaction avec O ₂ 2Mg(s) + O ₂ (g) → 2MgO(s)	/	/	/	/

Expérience 1



Expérience 2



Transfert de phase des dihalogènes

eau de chlore Cl₂ + cyclohexane

eau de brome + cyclohexane

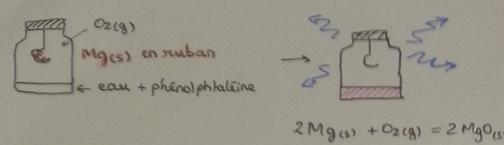
eau d'iode + cyclohexane

Classement des X₂ (pouvoir oxydant)

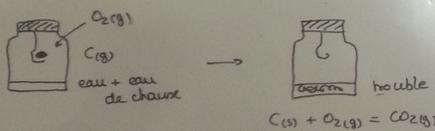
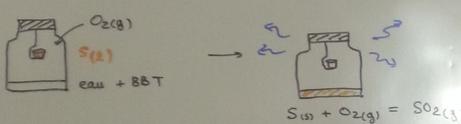
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Cl ₂	/	- passage en Cl ⁻ orga après ox: Cl ₂ + 2Br ⁻ → 2Cl ⁻ + Br ₂	- passage en I ⁻ orga après ox: Cl ₂ + 2I ⁻ → 2Cl ⁻ + I ₂
Br ₂		/	- passage en I ⁻ orga après ox: Br ₂ + 2I ⁻ → 2Br ⁻ + I ₂
I ₂			/

pas d'oxydation → logique!

Oxydes métalliques



Oxydes des non-métaux



Solubilité des halogénures d'argent

Cl⁻ Br⁻ I⁻

(même contre-ion K⁺)

+ Ag⁺

AgCl(s) AgBr(s) AgI(s)

- blanc - homogène - beige - granuleux - jaune - solide

6 Pour la culture:

- 17ème: définition de Boyle: “un élément est ce qui est indécomposable”. Lavoisier a complété la définition d’un point de vue expérimental: “élément = corps simple”.
- 20ème: découverte structure atome : définition précisée pour l’élément “entité électriquement neutre constitué d’un noyau (protons + neutrons) et d’électrons en mouvement autour du noyau”. Notation XZA. Un même élément = le même nombre de protons. Conservation des éléments au cours d’une réaction chimique (pas nucléaire). Un corps simple = constitué d’un seul élément chimique.
- Alcalins: métaux. Exception de H: métallique à forte pression 400 GPa, liquide (même à très BT). requiert plus d’énergie pour H de perdre son e-.
- m : nombre quantique magnétique
- s : moment cinétique intrinsèque de spin

Pourquoi de telles couleurs pour I2 dans le cyclohexane? Le diiode gaz et solide sont violets. Ainsi, dans le cyclohexane, qui n’est pas un solvant donneur, il n’y a que très peu d’interactions avec les molécules de diiode. Leur couleur reste la même. Même si I2 est faiblement soluble dans l’eau, la couleur devrait rester violette (ou alors violet clair mais pas marron). Le diiode dans l’eau est marron, il se passe alors quelque chose au niveau de la liaison I-I. En effet, l’un des doublets non liants de l’eau est transféré à l’orbitale antiliante σ^* de I2, affaiblissant (et allongeant) la liaison. Les niveaux d’énergie de la molécule sont modifiés, mais également le λ_{\max} (longueur d’onde maximale d’absorption). D’où le changement de couleur en milieu donneur.

- $E^\circ(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1.09 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$

Remarque importante 1: les équations écrites pour la comparaison du pouvoir oxydant des dihalogène ne sont pas rigoureusement exactes. En effet, Cl2 est instable dans l’eau. Les demi-équations électroniques sont à équilibrer avec HClO / Cl- . Remarque: il se peut que l’eau de Cl2 n’oxyde pas Br- car $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1 \text{ V} < E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$. Dans l’eau, on a aussi HBrO au lieu de Br2.

Remarque importante 2: eau de chlore obtenue en faisant barboter Cl2(g) dans l’eau. Cl2 pas stable: dismutation en HClO et Cl-. Couples HClO/Cl2 et Cl2/Cl-.

- Tous les éléments situés après l’uranium sont radioactifs.
- Spectres de raies (et non émission continue de type corps noir) => preuve de la nature quantique des niveaux d’énergie
- Phlogistique: concerne la combustion. Chaleur latente contenue dans un corps. Quand le corps brûle, il la perd et apparaît donc sous sa vraie forme.
- $4\text{Na}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ formation de l’oxyde, favorisée par chauffage
- $2\text{Na}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_{2(s)}$ formation du peroxyde
- $\text{Na}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{NaO}_{2(s)}$ formation de l’hyperoxyde
- He séparé du gaz naturel. Ar, Kr, Xe < liquéfaction et distillation de l’air. Rn < désintégration de Ra.
- Emission de vapeurs d’alcalins excités par électricité: (Li: fuchsia, Na: orangé, K: mauve)
- He est placé au-dessus des gaz nobles et pas du Béryllium à cause de ses propriétés.
- Synthèse d’un hydruure: à partir de Na et H2.
- Cristal ionique => liaisons de type électrostatique. Dans un métal: liaison métallique.
- Métaux de transition car assurent la transition entre la colonne 2 et la colonne 13
- Une pile alcaline est un type de pile fonctionnant par oxydoréduction entre le zinc (Zn) et le dioxyde de manganèse (MnO2). La pile alcaline tire son nom du fait que ses deux électrodes nommées pôle positif et pôle négatif sont plongées dans un électrolyte alcalin d’hydroxyde de potassium, par opposition à l’électrolyte acide de la pile zinc-carbone qui offre la même tension nominale et la même taille.

- Corps simple: composé d'un seul type d'atome. Corps pur: ne contient aucune impureté (simple ou non).
- Les facteurs déterminant la couleur d'un complexe sont:
 1. la nature de l'ion métallique, en particulier le nombre d'électrons de l'orbitale d dans la couche de valence ;
 2. la nature des ligands autour de l'ion métallique, ce qui conditionne l'effet sur les niveaux d'énergie des orbitales d ; la géométrie de ces ligands autour de l'ion métallique, car des diastéréoisomères peuvent avoir des couleurs différentes.
- un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métallique) entouré de plusieurs ligands qui sont des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, formant ainsi des liaisons chimiques avec celui-ci.
- complexe organométallique (comporte des liaisons covalentes métal-carbone) \neq complexe de coordination
- Certains éléments adjacents à la série des métalloïdes peuvent avoir des variétés allotropiques qui présentent des comportements métalloïdes : c'est le cas du carbone graphite (alors que le diamant est clairement non-métallique).
- Fabrication de l'eau de chaux: mettre une craie sous flamme: $\text{CaCO}_3 = \text{CO}_2 + \text{CaO(s)}$ (chaux vive). Hydratation de la chaux vive: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O (eau)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$.
- Réaction CO_2 et eau de chaux: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
- Radioactivité: $\frac{A}{Z}X \rightarrow \frac{A-4}{Z-2}Y + \frac{4}{2}\text{He}$ (alpha) $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$ (bêta -) $p \rightarrow n + e^+ + \nu_e$ (bêta +)
- Echelle de Mulliken: $\chi_M = k_M \left(\frac{E_{i1}(X) + AE(X)}{2} \right)$. Moyenne entre "facile de libérer un e-" et "facile de capter un e-". Aptitude d'un atome à céder ou capter un électron (caractère ox/red des atomes). REDUCTEUR = GRANDE électronégativité de Mulliken. OXYDANT = petite électronégativité de Mulliken.
- Echelle d'Allred-Rochow: $\chi_{AR} = 3590 \cdot Z^*/r^2 + 0.744$
- 2 atomes d'électronégativités très différentes: liaison polaire voire ionique
- Moyen mnémotechnique pour les électronégativités de Pauling: O > Cl > N > Br > S (orage > cloud > nuage > brume > souffle du vent)

Tableau périodique des éléments utilisant l'échelle d'électronégativité de Pauling