

LC16 : Classification périodique

Niveau : 1^{ère} année de Classes Préparatoires

Prérequis : oxydoréduction, définition d'un élément chimique, structure électronique

Depuis le lycée, vous avez pu remarquer qu'une classification périodique des éléments est toujours présente au dos de la couverture des manuels de physique-chimie et qu'elle trône fièrement dans les salles de classe dédiées à l'enseignement de la physique et de la chimie. Le but de cette leçon est alors de comprendre l'intérêt de cette classification périodique et son apport dans la compréhension des réactions chimiques. Pour cela, nous nous appuierons sur l'origine de sa construction et sur son évolution au fil des siècles qui a aboutit à la classification périodique moderne que nous connaissons aujourd'hui.

1 Aux origines de la classification périodique

1.1 Les éléments et « l'analyse »

En 1789, Lavoisier¹ disait « *La chimie marche donc vers son but et vers sa perfection en divisant, subdivisant et resubdivisant encore, et nous ignorons quel sera le terme de ses succès* ». A cette époque, on connaît 33 éléments et cette connaissance ne fait que s'enrichir au fil des années : en 1834 on dénombre 54 éléments et en 1869 on parvient à 70 éléments. Le problème qui se pose alors est essentiellement d'ordre pédagogique car il devient difficile voire impossible d'enseigner et de maîtriser parfaitement toutes les propriétés de ces différents éléments. C'est ainsi qu'émerge l'idée de classer les éléments connus afin de faciliter la transmission de leur savoir.

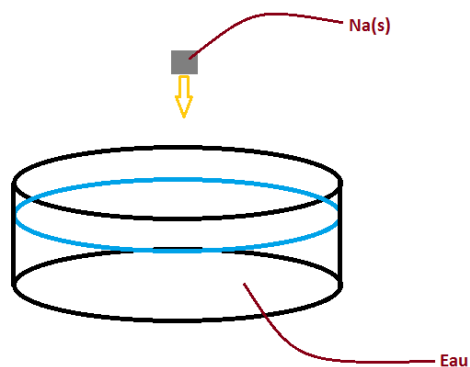
1.2 Familles et masses

Cette idée de classer les éléments connus vient directement de l'expérience qui montre que certains éléments réagissent de manière semblable lorsqu'ils sont soumis à une même réaction chimique.

Pour le mettre en évidence on peut réaliser deux expériences :

Expérience 1

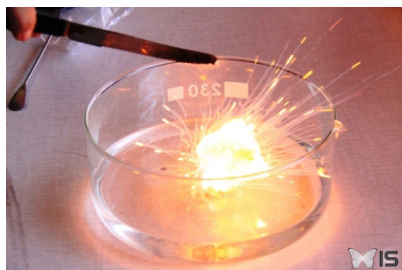
Sous la hotte, on place un petit morceau de sodium dans un cristalliseur d'eau préalablement rempli (voir schéma ci-contre) et on observe la formation d'un gaz qui induit un déplacement du morceau de sodium à la surface du liquide. Ici, on manipule un morceau de sodium suffisamment petit pour que la ré-



Expérience du sodium dans l'eau

1. Chimiste français (1743-1794).

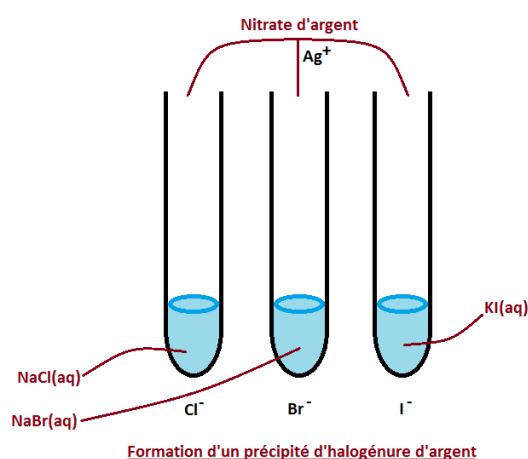
action se fasse calmement mais elle peut s'avérer particulièrement violente si ce n'est pas le cas².



De la même façon, on peut observer que le potassium réagit également violemment lorsqu'il entre en contact avec de l'eau (voir la photographie ci-contre). Pour des raisons de sécurité et de législation, on ne peut pas réaliser cette expérience car, aujourd'hui, il est formellement interdit de manipuler du potassium.

Expérience 2

On fait réagir les ions Cl^- , Br^- et I^- avec l'ion Ag^+ (voir le schéma du protocole expérimental ci-dessous³.) et, dans les trois tubes à essais, on observe la formation d'un précipité. Il n'est pas nécessaire de réaliser cette expérience sous hotte.



On voit nettement apparaître la notion de « famille » d'éléments, c'est-à-dire un regroupement des éléments qui ont les mêmes propriétés.

Au milieu du 19^{ème} siècle, on classe alors les éléments soit par « famille », soit par masse. Dans ce dernier cas, les éléments sont simplement rangés par ordre de masse croissante.

1.3 Mendeleïev

En 1869, Mendeleïev⁴ établit une nouvelle classification des éléments (voir ci-dessous) qui repose à la fois sur un rangement par famille et par masse.

2. Prendre des précautions au niveau de la sécurité avec cette expérience. Découper un petit morceau de sodium et gratter sa surface. Penser à placer une plaque de plexiglas sur le cristalliseur afin d'éviter tout apport en O_2 de l'air en cas d'emballement de la réaction et utiliser de préférence un grand cristalliseur pour limiter les échauffements localisés.

3. Attention : sur ce schéma, il n'est pas correct d'écrire $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$, $\text{NaBr}_{(\text{aq})}$ et $\text{KI}_{(\text{aq})}$ car ces solides n'existent pas en solution aqueuse. Il faut noter : $(\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-)$,

4. Chimiste russe (1834-1907).

Tableau de la classification périodique de Mendéléïv (publié en 1871)

Ligne	Groupe I R: O	Groupe II RO	Groupe III R: O ₃	Groupe IV R H: R O:	Groupe V R H: R O:	Groupe VI R H: R O:	Groupe VII R H R: O ₇	Groupe VIII R O:
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	...=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59 Ni=59, Cu=63
5	(Cu=63)	Zn=65	...=68	...=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	Yt=88 ?	Zr=90	Nb=94	Mo=96	...=100	Ru=104, Rh=104 Pd=160, Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	I=127	
8	Cs=133	Ba=137	Di=138 ?	Ce=140 ?				
9								
10			Er=178 ?	La=180 ?	Ta=182	W=184		Os=195, Ir=197 Pt=198, Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208			
12				Th=231		U=240		

R₂O, RO, etc. sont les formules de l'oxyde usuel, R étant l'élément.

Bases de la chimie pour le technicien, Seconde option techniques de laboratoire, Collection Prunet, Dunod, 1988, p. 22

Il privilégie quand même le classement par famille par rapport au classement par masse et il en vient même à modifier la masse de l'élément tellure (Te) de 128 g/mol à 125 g/mol pour pouvoir le placer avant l'iode (I) de 127 g/mol⁵.

La force de cette classification de Mendeleïev est qu'il laisse des cases vides et prédit correctement les propriétés des éléments manquants qui sont découverts par la suite : le gallium (Ga) est découvert en 1875, le scandium (Sc) en 1879 et le germanium (Ge) en 1886.

2 146 ans plus tard

2.1 Construction moderne

Aujourd'hui, l'évolution des connaissances en chimie et en physique, notamment avec les apports de la mécanique quantique et des accélérateurs de particules, a conduit à un tableau périodique des éléments constitué de 7 lignes ou « périodes » et de 18 colonnes qui répertorient 118 éléments (voir ci-dessous).

Classification Périodique des éléments

bloc s		bloc d										bloc p								
1	1											18								
1	H	2											3	4	5	6	7	8	9	10
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	Fr	Ra	Ac																	
bloc f			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Nc	Lr				

Agrégation de Physique

Réf : 12-01

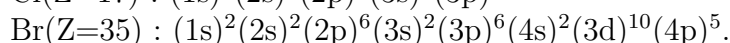
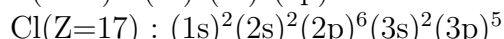
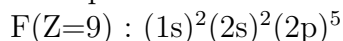
Ouvrage : Chimie I
Auteur(s) ou collection : H Prépa

5. Il est à noter qu'à cette époque la notion de mole n'est pas connue et que les masses s'expriment en terme d'équivalents.

★ Les éléments sont classés par ordre de numéro atomique Z croissant et non plus par ordre de masse croissante, ce qui explique maintenant correctement les positions relatives des éléments $\text{Te}(Z=52)$ et $\text{I}(Z=53)$.

★ Les éléments d'une même période ont le même nombre quantique principal n maximal.

★ Les éléments d'une même colonne, c'est-à-dire d'une même famille, ont la même structure électronique externe :

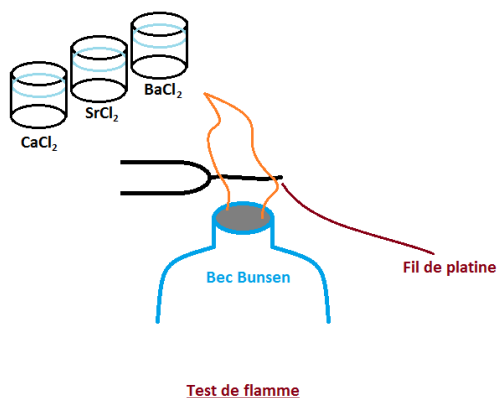


Ainsi, les propriétés des éléments semblent être corrélées avec leur structure électronique externe.

Il faut être capable de situer dans la classification périodique les alcalins de la forme $(ns)^1$ (1ère colonne, H exclu), les alcalino-terreux de la forme $(ns)^2$ (2ème colonne), les halogènes de la forme $(ns)^2(np)^5$ (avant-dernière colonne), les gaz nobles⁶ de la forme $(ns)^2(np)^6$ (dernière colonne), ainsi que délimiter les éléments métalliques des éléments non-métalliques en distinguant les métaux de transition (sous-couche d en cours de remplissage).

2.2 Avantage d'une vision électronique

Cette description en terme de structure électronique, plus fondamentale, a l'avantage de permettre une meilleure compréhension de certains phénomènes observés, comme le montre l'expérience qui suit.



Sous la hotte, on réalise un test de flamme sur trois éléments alcalino-terreux différents : le calcium (Ca), le strontium (Sr) et le baryum (Ba), à l'aide d'un fil de platine que l'on plonge successivement dans les trois solutions de CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 et que l'on vient porter, à chaque fois, à la flamme (voir le schéma du protocole expérimental ci-contre)⁷.

Même si les trois éléments étudiés appartiennent à la même colonne du tableau périodique, on observe des couleurs de flamme différentes pour ces trois éléments :

- Ca : flamme orange (600 nm)
- Sr : flamme rouge (650 nm)
- Ba : flamme jaune-verte (580 nm).

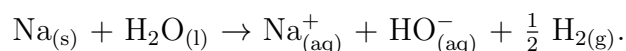
Cette différence s'explique par le fait que les longueurs d'onde des radiations, ici dans le visible, sont fonction des sous-couches impliquées dans les transitions subies par les trois éléments en question lors du chauffage et que ces transitions entre sous-couches ne sont pas les mêmes pour Ca , Sr et Ba .

6. A l'époque de Mendeleïev, les gaz nobles ne sont pas connus car, du fait de leur grande stabilité et donc de leur faible réactivité, ils ont été observés tardivement.

7. L'ion chlorure Cl^- est simplement un contre-ion et n'intervient pas dans l'interprétation de l'expérience présentée ici.

On comprend également, avec cette vision en terme de structure électronique des éléments, que les gaz nobles sont les éléments les plus stables de la classification (toutes leurs sous-couches électroniques sont entièrement remplies) et donc que la structure électronique externe des ions tend vers celle du gaz noble le plus proche. Ainsi, les éléments situés à gauche du tableau périodique ont tendance à perdre des électrons, ce sont des réducteurs, alors que les éléments situés à droite ont tendance à gagner des électrons, ce sont des oxydants.

D'après cette affirmation, le sodium (Na), alcalin, est un réducteur et la réaction avec l'eau présentée précédemment correspond simplement à la réduction de l'eau par le sodium suivant l'équation-bilan ci-dessous :



On verse quelques gouttes de phénolphtaléine dans le cristallisoir qui a servi à l'expérience. Une coloration rose-violette apparaît mettant ainsi en évidence la présence d'ions HO^- et donc le caractère réducteur de Na.

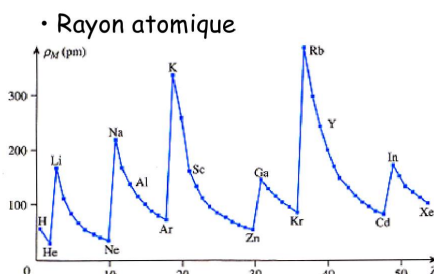
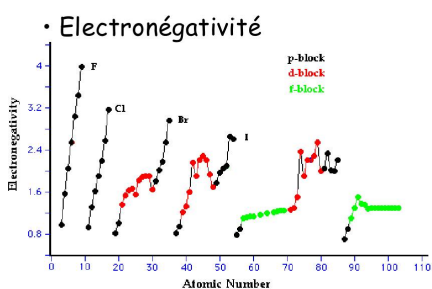
3 La classification comme fiche de travail

3.1 Exemple : l'électronégativité

L'électronégativité χ d'un élément caractérise sa capacité à attirer plus ou moins fortement les électrons. Cette grandeur est relative et il existe plusieurs échelles pour la quantifier. L'échelle de Pauling, qui prend l'élément fluor comme référence⁸, est la plus couramment utilisée :

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102 \sqrt{E_{A-B} - (E_{AA}E_{BB})^{1/2}}.$$

Evolution de propriétés (II)



Agrégation de Physique	Réf : 12.04
Ouvrage : Chimie I	
Auteur(s) ou collection : H Prépa	

8. Avec une électronégativité de $\chi = 3,98$, le fluor est l'élément le plus électronégatif de la classification périodique des éléments.

L'électronégativité augmente lorsque l'on décrit une ligne du tableau périodique de la gauche vers la droite et une colonne du bas vers le haut (voir la figure ci-dessus), en excluant la colonne des gaz nobles auxquels la notion d'électronégativité ne s'applique pas.

3.2 Une expérience expliquée d'un coup d'œil

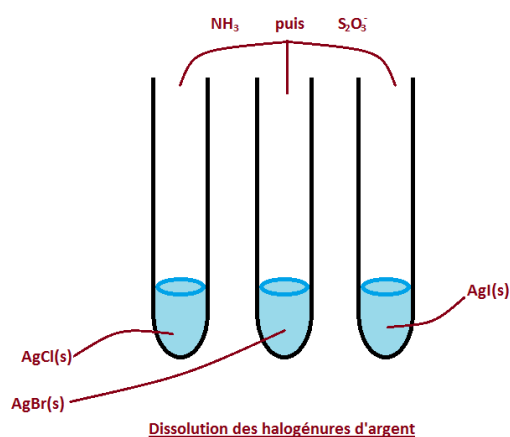
Connaissant l'évolution de l'électronégativité dans le tableau périodique des éléments, on sait que, dans la colonne des halogènes, on a les inégalités suivantes :

$$\chi(F) > \chi(Cl) > \chi(Br) > \chi(I).$$

On reprend les précipités d'halogénures d'argent que l'on a obtenus au début de la leçon. Par contre, cette fois-ci, il faut manipuler sous hotte. On ajoute dans chacun des trois tubes à essais de l'ammoniac (NH_3) puis du thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) (voir le schéma du protocole expérimental ci-contre⁹).

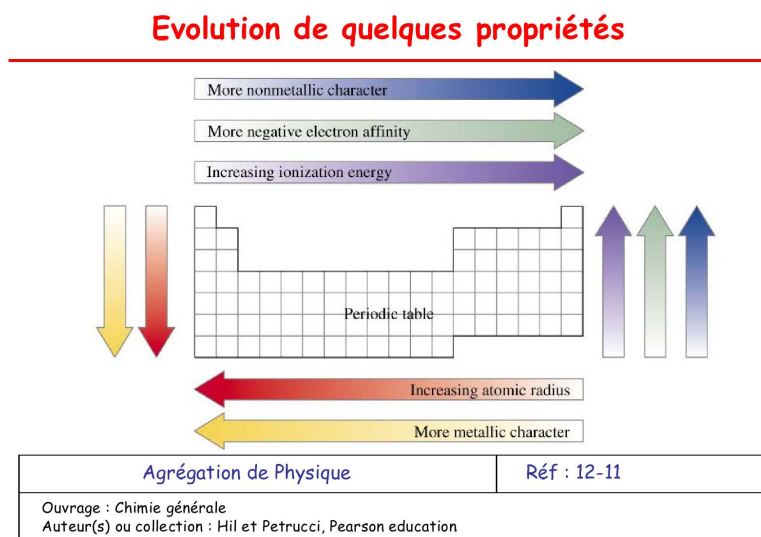
On observe alors que l'ammoniac dissout le premier précipité, le thiosulfate dissout le deuxième précipité mais le précipité d'iodure d'argent ne se dissout pas dans les deux cas.

On explique cela par le fait que l'iode I est l'élément le moins électro-négatif, ainsi la liaison qu'il établit avec l'ion argent Ag^+ est plus symétrique et équilibrée, d'où sa plus grande stabilité.



3.3 D'autres propriétés

On peut aussi discuter de l'évolution dans le tableau périodique d'autres propriétés comme celle de l'affinité électronique ou encore celle des rayons atomique et ionique (voir document ci-dessous), tout dépend de la gestion du temps de présentation de la leçon.



9. Attention : sur ce schéma, il y a une erreur dans l'écriture du thiosulfate.

Questions

- En quelle unité sont exprimées les énergies dans l'échelle de Pauling que vous avez indiquée ? *Les énergies sont exprimées en kJ/mol. Le coefficient 0,102 est un coefficient de conversion des kJ/mol aux eV.*

- Définissez l'échelle d'électronégativité de Mulliken ? $\chi = (AI + EI)/2$, avec *AI (affinité électronique) et EI (énergie d'ionisation) exprimées en eV.*

- Discutez l'évolution du rayon atomique ? *Le rayon atomique diminue le long d'une période donnée car Z augmente et les électrons les plus externes sont plus fortement attirés par le noyau chargé positivement. Le rayon augmente brutalement lorsque l'on change de ligne ($r \propto n^2$). On peut évoquer le phénomène d'écrantage et les règles de Slater mais il faut savoir que ce n'est maintenant plus au programme.*

- Donnez une explication de la disparition ou non des précipités d'halogénures d'argent ? *Il faut simplement regarder les pK_s associés à la formation des trois précipités d'halogénures d'argent. Celui associé à la formation de l'iodure d'argent est le plus élevé ($pK_s = 16,1$) ; ce qui explique la difficulté à dissoudre ce précipité.*

- Les liaisons covalentes sont-elles plus fortes énergétiquement que les liaisons ioniques ? *Ces deux types de liaisons sont du même ordre de grandeur, de l'ordre de la centaine de kJ/mol. Les liaisons ioniques peuvent parfois prendre des valeurs plus élevées que les liaisons covalentes.*

- Quelle réaction a lieu avec l'ammoniac ? $AgCl_{(s)} + 2NH_{3(g)} \rightarrow Ag(NH_2)_{2(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$; Quel est le nom du complexe formé ? *C'est le réactif de Tollens ; Connaissez-vous une application de ce complexe ? C'est le test caractéristique des aldéhydes.*

- Pourquoi on emploie plus la dénomination de « gaz rare » mais plutôt que celle de « gaz noble » ? *La dénomination « gaz rare » est historique car on a eu beaucoup de difficultés à les mettre en évidence du fait de leur faible réactivité ; Comment démontrer aux élèves que ces gaz nobles ne réagissent pas, en particulier entre eux ? On prend l'exemple de l'hélium avec ses 2 électrons. L'interaction à 4 électrons est déstabilisante : la somme des énergies des orbitales moléculaires liante et anti-liante est supérieure à celle des deux atomes d'hélium pris séparément.*

- Quelle est la définition précise des métaux de transition ? *Ces sont les éléments (ou leur degré d'oxydation stable) qui ont une sous-couche d en cours de remplissage.*

- Quelles sont les règles qui permettent d'établir la structure électronique d'un élément ? *Les règles de Klechkowski, de Hund et le principe d'exclusion de Pauli.*

- Quelle est la définition des électrons de valence ? *Ce sont les électrons de la couche la plus externe (n maximal) et ceux des sous-couches inférieures incomplètes (à bien prendre en compte notamment pour les métaux de transition).*

Commentaires

- Très bonne leçon.

- Il faut savoir qu'en 2014, l'observation de l'élément qui manquait sur les 118 éléments de la classification périodique, l'élément 117, a été validée.

- Il est important de souligner la valeur historique de la classification périodique des éléments et en particulier le génie de Mendéléiev d'avoir laissé des trous et prédit les bonnes propriétés des éléments manquants.

- On peut quand même évoquer le tableau périodique au début de la leçon même si on n'a pas encore expliqué sa construction. Ça aide à la compréhension des expériences présentées au début de la leçon.

Références

★ Leçon

- « *Tout en un Chimie MPSI PCSI PTSI – Nouveaux programmes* », J. Mesplede, M. Dumoulin et S. Mathevet, Bréal

- « *La classification périodique des éléments – la merveille fondamentale de l'univers* », P. Depovere

- « *Histoire de la chimie* », B. Bensaude-Vincent et I. Stengers

★ Expériences

- Sodium dans l'eau : « *Chimie PCSI* », P. Grécias, p215

- Précipités d'halogénure d'argent (formation et dissolution) : « *Chimie expérimentale 2–Chimie organique et minérale* », R. Barbe et J.-F. Le Maréchal, Dunod, p273

- Caractérisation par couleur de flamme : TP « *De l'atome au solide cristallin* »