

# LC16 - Classification périodique (CPGE)

Clément (de la Salle et Colléaux)

28 avril 2020

## Niveau : CPGE

## Bibliographie

- ↗ *J'intègre tout-en-un MPSI / PTSI, Fosset* → Chap.2 : "classification périodique des éléments"
- ↗ Wikipédia, Tableau périodique des éléments → propre
- ↗ une vidéo → pour le sodium dans l'eau
- ↗ une autre → pour du rubidium... et encore une !
- ↗ Sous ses airs de p'tit malin qui veut tout faire péter, il dit des choses intéressantes, notamment au début lorsqu'il présente les alcalins →
- ↗ Tableau interactif → Outil numérique pédagogique = +1000 points

## Prérequis

- Oxydo-réduction
- Acide-base
- Structure électronique
- Règles de remplissage
- Notion d'élément
- Électrons de cœur/de valence
- Électronégativité ?

## Expériences

- ☞ Précipitation des halogénures d'argent
- ☞ Comparaison des pouvoirs oxydants des dihalogènes ?
- ☞ Sodium dans l'eau
- ☞ Comparaison des acidités des oxydes ?

## Table des matières

Table des matières	1
<b>1 La classification</b>	<b>2</b>
1.1 Historique . . . . .	2
1.2 Le tableau actuel . . . . .	4
<b>2 Apport de la physique quantique</b>	<b>5</b>
2.1 Remplissage des orbitales . . . . .	5
2.2 Structure en (bas des) blocs . . . . .	6
<b>3 Propriétés chimiques des éléments</b>	<b>7</b>
3.1 Électronégativité . . . . .	7
3.2 Caractère oxydant des dihalogènes . . . . .	8
3.3 Caractère réducteur des blocs s et p . . . . .	9
3.4 Évolution des propriétés acido-basique au sein d'une ligne (cas des oxydes) . . . . .	10

# Introduction

La notion d'élément (chimique) a déjà été vue en lycée, il s'agit des atomes contenant un nombre donné de protons, ie de même nombre atomique  $Z$  : isotopes, ions.. Cette notion (sans cette définition) est connue depuis longtemps, en témoignent les 12 éléments identifiés au début du XVII<sup>e</sup> siècle. Du coup, la volonté de les classer selon un ordre logique est vieille. On sait que le cheminement historique a mené à la classification actuelle inspirée des travaux de Mendeleiev. Mais comment en est-on arrivés là ? En particulier, comment est apparu le côté **prédictif** de cette classification ?

Dans cette leçon, nous étudierons la démarche historique qui a conduit à la classification périodique des éléments et voir en quoi elle a été justifiée par la mécanique quantique . On va ensuite apprécier la puissance prédictive de la classification périodique, qui permet des estimations rapides en oxydoréduction, réactions acido-basiques ainsi qu'en chimie organique.

## 1 La classification

### 1.1 Historique

↪ Fosset p.102

↪ Wikipédia, *Tableau périodique des éléments*

On va retracer l'historique de ce cheminement de pensée qui a aboutit à la classification de MENDELEIEV, à l'origine de la classification actuelle. Bien s'appuyer, évidemment sur le diapo.

- Au début, les éléments étaient simplement listés. En 1789, Lavoisier classe les 33 éléments connus par familles de propriétés similaires. Mais elle présente le défaut qu'elle constitue encore de longues listes où par exemple les métaux sont classés ordre alphabétique, ordre arbitraire. Il donne des noms aux corps composés, évoquant ses constituants et pas celui qu'il a découvert, à partir de racines grecques et latines. Ex : le sucre de Saturne devient l'acétate de plomb.
- A partir des travaux de John Dalton en 1804, les chimistes sont capables de déterminer les masses atomiques relatives. En séparant des composés gazeux par distillation, ils mesuraient le volume et la masse du gaz et utilisaient la loi d'Avogadro-Ampère : "des volumes égaux de gaz, pris à la même température et à la même pression, contiennent le même nombre de molécules" pour remonter à la masse atomique relative. En fait, pour remonter à la masse atomique réelle, il faut connaître la constante d'Avogadro, mesurée par Jean Perrin en 1913 .
- C'est donc **en partant de l'expérience** que les chimistes ont classé les éléments en suivant d'une part l'ordre des masses atomiques et d'autre part, et c'est le plus important, les similitudes de comportement physico-chimique. **Attention** : on ne parle pas de nombre de masse  $A$  car c'était pas connu à l'époque (et pour Mendeleiev non plus d'ailleurs)
- 1817. : Johann Dobereiner classe les éléments en fonction de leur réactivité chimique par groupes de trois, les triades : alcalino-terreux Ca, Sr, Ba ; alcalins Li, Na, K ; halogènes Cl, Br, I. L'élément intermédiaire d'une triade a une masse atomique qui est la moyenne arithmétique des deux autres. **Pour la première fois on trouve l'idée de classer les éléments par propriétés communes.** Pour illustrer ça on peut faire l'expérience suivante et se dire "Tiens ils ont effectivement la même réactivité donc hop, ils doivent aller ensemble, **c'est exactement la démarche historique**

#### Expérience : Précipitation des halogènes avec l'argent

↪ JFLM 2 p.273 et JFLM 2 page 273 (Ks)

⊖ ?

##### •Matériel :

chlorure de sodium, bromure de sodium, iodure de potassium, tous à une concentration égale de  $0.01 - 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Du nitrate d'argent à  $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$  et du thiosulfate de sodium à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Des tubes à essais (3) et des pipettes.

##### •Présentation :

Ce qu'on va mettre en évidence ici c'est une ressemblance dans la réactivité des ions chlorure, bromure et iodure : ils précipitent tous avec les ions  $\text{Ag}^+$  selon les réactions  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{X}^-_{(\text{aq})} = \text{AgX}(\text{s})$  (à écrire séparément). On a préparé 3 tubes à essai avec la même quantité d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$ , bromure  $\text{Br}^-$  et iodure  $\text{I}^-$ . On ajoute quelques gouttes de nitrate d'argent dans chaque tube. Un précipité se forme dans les trois tubes. On constate donc que ces trois éléments d'une même colonne ont des propriétés similaires vis-à-vis de l'ion  $\text{Ag}^+$ . C'est en fait un constat plus général qui permet de justifier leur position dans la même colonne. On mettra en évidence plus tard (troisième partie) les différences entre ces éléments. *NB* : l'ion fluorure est petit et peu polarisable. *En* théorie HSAB, il se lie faiblement au cation mou  $\text{Ag}^+$ . D'où sa solubilité de 1.8 kg/L dans l'eau.

• **Données :**

$pK_s(\text{AgCl}) = 9,7, pK_s(\text{AgBr}) = 12,3, pK_s(\text{AgI}) = 16,1$

- 1862 : De Chancourtois classe les éléments chimiques par masse atomique croissante sur un cylindre divisé en seize parties, en séquence hélicoidale. Cela représente une avancée conceptuelle : sa structure révèle la périodicité des propriétés des éléments. Les éléments aux propriétés similaires apparaissent alignés verticalement sur ce cylindre, appelé vis tellurique. *I* Il retrouve certaines triades et tétrades alignées (*ex* : O : 16, S : 32, Se : 79, Te : 128). Son classement ne retient pas l'attention de la communauté scientifique **MAIS il est d'une grande avancée d'un point de vue conceptuel** car il introduit pour la première fois la notion de périodicité (la tableau actuel est dit périodique..)
- Kremers puis Newlands : classification bidimensionnelle, en rangeant par masse atomique croissante. Newlands propose  $\gamma$  familles et une "loi des octaves". Avancées : Périodicité globale jusqu'au Ca. Inversion du Te et *I* Ier *d* prévoir des éléments. Identification d'une nouvelle triade *Si - Sn* avec élément médian à découvrir (Ge). Faiblesses : Absence de case vide. Problème de périodicité. Poids atomiques incorrects. Que 51 éléments (sur 60). Mal accueilli par ses pairs.
- Notion d'éléments manquants par William Odling (~ 1860). Avancées : 1er à introduire des places vacantes. Pt, Hg, The et Pb dans les bons groupes. 57 éléments sur 60 connus à l'époque. Fidèle à l'ordre de croissance des poids atomiques. Faiblesses : Regression dans les publications suivantes.
- Introduction de la valence par Lothar Meyer (1870) 1864 : Première édition du tableau à 28 éléments, classés en 6 familles : vers la forme moderne. 1868 : Second tableau : véritable classification périodique (comprenant même les métaux de transition). Avancées : Périodes de longueurs variables. Il reorganise tout l'exposé de la chimie minérale à partir de sa classification. Pas de correction de poids atomiques. N'anticipe pas les propriétés des éléments manquants.
- Entre la vis tellurique et la classification de Mendeleïev, plusieurs classements par masse atomique croissante et similarités des propriétés physico-chimiques ont été proposées. La notion d'élément manquant est apparue dans les années 1860 (William Odling) et ça c'est important !
- 1869 : Mendeleïev propose la forme actuelle du tableau périodique, avec 63 éléments. Il les classe aussi par masse atomique croissante, en mettant en exergue les similitudes de comportement chimique, **quitte à inverser l'ordre des masses atomiques pour certains éléments** (sans le savoir il a classé par numéro atomique). La force de son tableau est son caractère prédictif : il comportait des cases vides mais permettait de prévoir les propriétés physico-chimiques des éléments qui ont été plus tard découverts. Par exemple, il prédit l'existence et les propriétés d'un élément similaire au silicium, qui se révèle être le germanium découvert en 1886, et dont les propriétés correspondent aux prédictions de Mendeleïev. (tableau prédictions de Hprepa, mis sur diapo) Idem, découverte "prédite" du gallium (1875), proche de l'aluminium.
- 1913 : avec l'étude des spectres rayons X des éléments, Moseley corrèle la place d'un élément dans le tableau périodique avec le numéro atomique Z. On réalise que les inversions proposées par Mendeleïev correspondaient à un classement par Z croissant. Le tableau périodique est alors classé par numéro atomique Z plutôt que masse atomique. (qui correspond au nombre de masse A)

| On arrive donc au tableau que vous avez déjà vu au lycée !

## 1.2 Le tableau actuel

↪ *J'intègre*, p.102

**Tableau périodique des éléments chimiques**

Le tableau périodique des éléments chimiques 2016 est présenté ci-dessous. Il est organisé en périodes (horizontales) et en groupes (verticales). Les éléments sont classés par nombre atomique croissant.

Les légendes indiquent les familles chimiques et les propriétés de base des éléments :

- Métaux** : Alcalins, Alcalino-terreux, Lanthanides, Actinides, Métaux de transition, Métaux pauvres, Métalloïdes.
- Non métaux** : Autres non-métaux, Halogènes, Gaz nobles.
- Non classés** : Non classés.
- Statut** : primordial, réintégrés d'autres éléments, synthétique.

FIGURE 1.1 – Version de 2016

La classification projetée au tableau est la version la plus récente qui date de 2016. On peut en dire plusieurs trucs :

- les éléments sont rangés par nombre atomique  $Z$  croissant (c'est logique car c'est lui qui définit un élément) de gauche à droite et de bas en haut
- classement en **lignes/périodes** (horizontales) et **colonnes** (verticales). Insister sur le terme de période (par translation d'une période on retombe sur les mêmes propriétés)
- le classement en 18 colonnes fait ressortir le classement par propriétés communes. En particulier, on retrouve les triades de Dobeireiner. Plus généralement : tous les éléments chimiques possédant une réactivité analogue se retrouvent dans une même colonne (↪ *J'intègre*, p.103) et l'inverse est vrai, d'où le principe de prévision.
- dans les triades de Dobeireiner qu'on retrouve, on retrouve notamment la **famille** des **halogènes** colonne 17, c'est logique avec l'expérience initiale. La démarche historique était donc pertinente ! mais on peut citer aussi la famille des **alcalins** (colonne 1)
- distinction métaux/non-métaux ↪ *J'intègre*, p.105

### Halogènes

Quelques caractéristiques (page Wikipédia :

- les halogènes ont tendance à s'associer aux éléments des deux premières colonnes pour former des solides ioniques ou sels comme  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . En fait, le mot halogène est dérivé du grec *hals* (sel) et de *génos* (origine). Les éléments avec lesquels les halogènes forment des sels sont les alcalins et les alcalino-terreux.
- très électronégatifs et très réactifs
- dans les CNPT, les corps simples sont des molécules diatomiques  $\equiv$  forment

des anions simples



FIGURE 1.2 – Les halogènes !

*Super donc la démarche historique a bien marché ! Mais ça restait une démarche macroscopique ! Est-ce que la démarche microscopique est d'accord ? Pour ça voyons comment la classification de Mendeleiev (1869) a résisté aux assauts de la MQ (début XX<sup>e</sup>)*

## 2 Apport de la physique quantique

### 2.1 Remplissage des orbitales

Insister sur comment la classification a survécu à la quantique et permet toujours de prévoir les propriétés de nouveaux éléments. La méca Q arrive elle casse tout mais pas la classification de MENDELEIEV ! Voyons comment cela se fesse...

Grâce aux pré-requis et/ou à la sous-section précédente, on peut juste passer 30 sec à rappeler que ce qui régit au niveau microscopique la réactivité d'un élément, qui est un phénomène macroscopique, c'est sa structure électronique. D'où l'intérêt de regarder ça !

Avec nos amis KLECHKOWSKI et PAULI (balec de HUND)(gros c'est peu sympa pour lui ça), étant donné un numéro atomique, on peut construire sa structure électronique, c'est-à-dire donner le remplissage des orbitales. Ça on peut supposer que ça a déjà été fait aussi, le but de la leçon, c'est de faire le lien avec le tableau, pas de tout retrouver !

Prenons l'exemple du fluor ( $Z = 9$ ) et du chlore ( $Z = 17$ ) *↪ Fosset p.107* ... Hehe vous voyez où on veut en venir... Faire proprement le remplissage et, oh ! Ça alors, ils ont autant d'électrons de valence ! Non seulement la mécanique quantique ne vient pas bousculer cette classification, mais elle vient en plus la soutenir ! En effet, la réactivité en chimie se fait grâce aux électrons de valence (pré-requis), ce qui explique ces deux éléments ait le même type de réactivité.

Ensuite faire la construction période par période *↪ Fosset p.107* .

1. La première période correspond au nombre quantique principal  $n = 1$ . Elle est très facile puisqu'elle ne contient qu'une seule orbitale 1s, qui peut contenir jusqu'à deux électrons. Elle comprend donc 2 éléments : H et He.
2. La deuxième période correspond au nombre  $n = 2$ , et contient une orbitale 2s ainsi que trois orbitales 2p. On peut donc mettre jusqu'à 8 électrons sur la couche de valence. Elle commence par le lithium [Li] = [He]2s<sup>1</sup> et termine par le Néon [Ne] = [He]2<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>.

3. La troisième période  $n = 3$  est semblable à la deuxième : selon la règle de KLECHKOWSKI, on doit remplir les orbitales  $3s$  et  $3p$  avant de passer à  $n = 4$ . Elle commence au Sodium  $[\text{Na}] = [\text{Ne}]3s^1$  et fini à l'argon  $[\text{Ar}] = [\text{Ne}]3s^23p^6$ .
4. La quatrième période fait intervenir les orbitales  $3d$  (10 électrons), les dix éléments correspondant au remplissage de la couche  $3d$  sont appelés **éléments de transition** car ils représentent le remplissage d'une sous-couche  $n' < n$ . La quatrième période est la première à présenter de tels éléments.

### Pédagogie

C'est dans cette partie qu'il faut redoubler d'imagination pour faire passer le message de façon de la plus claire possible... On peut pour ça s'aider de <https://www.ptable.com/>. On peut aussi imaginer écrire les deux structures l'une en dessous de l'autre, en alignant bien les orbitales correspondantes. Abuser méchamment des couleurs aussi (ah bah oui on fait chauffer les craies de couleur)!

### Hélium

L'hélium n'est pas placé là où il devrait être, parce qu'il s'apparente plus à un gaz noble  $\blacktriangle$  Fosset p.107 .

*On vient de voir que des éléments d'une même colonne présente une même structure électronique de valence et donc des propriétés macroscopiques semblables. Mais on peut également faire d'autres regroupements appelés blocs...*

## 2.2 Structure en (bas des) blocs

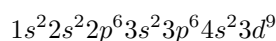
$\blacktriangle$  J'intègre, p.105

Une autre façon de regarder la classification périodique avec les yeux des structures électroniques (mais qu'est-ce que ça veut rien dire...) c'est d'observer une structure en blocs :

Pour trouver ces blocs il faut cette fois-ci regarder la couche des électrons de valence : faire l'exemple des halogènes encore et toujours

- Le premier bloc regroupe les éléments de configuration  $s^1$  et  $s^2$  et correspond donc aux deux premières colonnes. Il s'agit du bloc  $s$ .
- Le deuxième bloc, qualifié de bloc  $p$  rassemble les éléments de configuration  $p^n$ . Il débute à la deuxième ligne par le Bore et se termine par le Néon. Ce bloc se poursuit verticalement dans le reste de la classification.
- Le troisième bloc ou bloc  $d$  s'insère entre le bloc  $s$  et le bloc  $p$ . Il s'étend actuellement sur quatre lignes (dernière ligne incomplète) et correspond à des sous-couches  $d$  en cours de remplissage.
- Le quatrième bloc ou bloc  $f$  est regroupé en bas de classification périodique et s'intercale à partir de la troisième période d'éléments de transition  $d$ . Il est constitué de deux lignes (lanthanides et actinides).

Notons que la configuration électronique obéissant rigoureusement à la règle de KLECHKOWSKI, même si elle ne correspond pas toujours à la configuration réelle (c'est-à-dire expérimentale), permet de placer très rapidement un élément dans la classification périodique à partir de la seule donnée du numéro atomique. Ainsi pour le cuivre  $\text{Cu}(Z = 29)$ , la règle de KLECHKOWSKI fournit la configuration :



qui permet de situer l'élément cuivre à la quatrième ligne (car la valeur maximale de  $n$  est 4) et à la neuvième colonne du bloc  $d$  (car l'exposant de  $3d^9$  est 9). Le cuivre est donc situé à la onzième colonne de la classification périodique alors que la configuration expérimentalement observée est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

Bloc s												Bloc p					
1 H													2 He				
3 Li	4 Be	bloc d										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac															
Bloc f																	
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

FIGURE 2.1 – Structure en blocs

## 3 Propriétés chimiques des éléments

### 3.1 Électronégativité

↪ Fosset p.114

Le but n'est pas d'expliquer d'où ça vient (voir ↪ Fosset p.114 pour tous les détails), mais juste de donner l'évolution dans le tableau car on en aura besoin dans la suite... Limite ça peut passer en pré-requis!



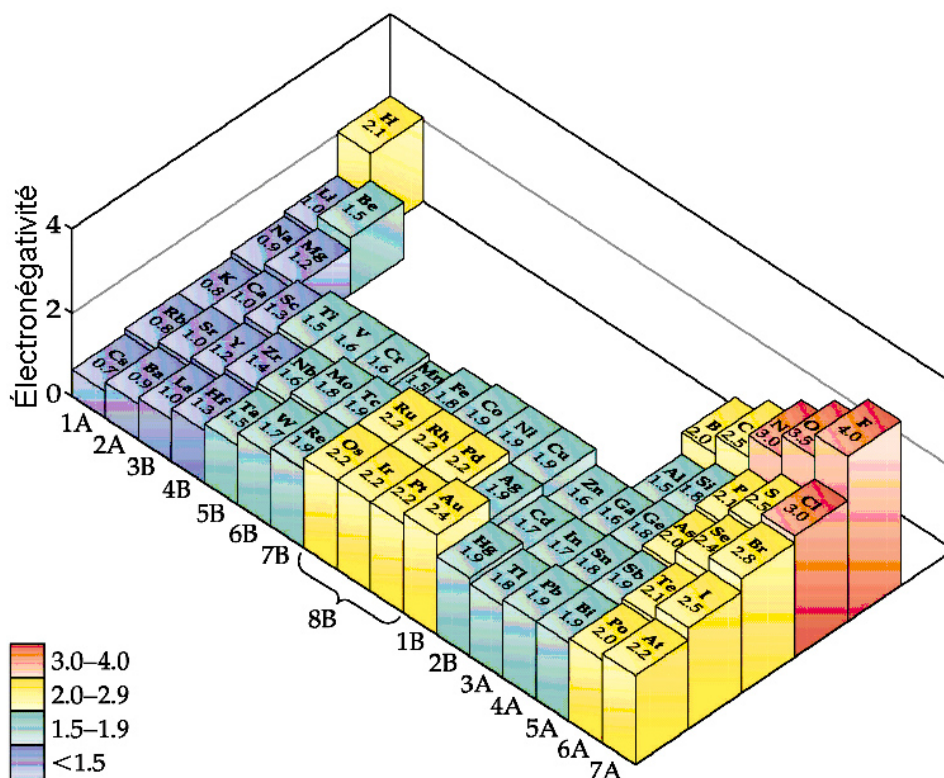


FIGURE 3.1 – Évolution de l'électronégativité selon l'échelle de PAULING dans le tableau périodique

Le but de cette échelle est de comprendre les réactivités de différents composants... On s'en sert beaucoup en chimie organique, mais comme on va le voir juste après, ça peut aussi être utile pour expliquer les propriétés d'oxydo-réduction. Explique avec ta molécule préférée pourquoi les liaisons peuvent se polariser et se que ça veut dire en termes de relocalisation du nuage électronique.

## 3.2 Caractère oxydant des dihalogènes

⚡ BUP 684 p.891

⚡ Fosset p.118

⚡ Fosset p.121

Les halogènes sont les éléments de l'avant-dernière colonne. Il leur manque donc un électron sur leur couche externe pour compléter celle-ci. Il vont donc avoir tendance à capter un électron, ce qui en fait de **bons oxydants**. Les halogènes peuvent cependant former des molécules appelées dihalogènes  $X_2$  comme par exemple le difluore, le dichlore, le dibrome et le diiode (l'astate At est radioactif et se désintègre rapidement, avec un temps de demi-vie de 8.h donc il n'existe pas). Les atomes y sont liées par une liaison covalente donc sont à leur degré d'oxydation 0, c'est donc bien la forme oxydée de l'halogène qui y est présente.

$F_2/HF$	$F_{2(g)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- = 2HF_{(aq)}$	$E^\circ = 3.05 V$
$F_2/F^-$	$F_{2(g)} + 2e^- = 2F^-_{(aq)}$	$E^\circ = 2.87 V$
$Cl_2/Cl^-$	$Cl_{2(g)} + 2e^- = 2Cl^-_{(aq)}$	$E^\circ = 1.36 V$
$Br_2/Br^-$	$Br_{2(aq)} + 2e^- = 2Br^-_{(aq)}$	$E^\circ = 1.09 V$
$I_2/I^-$	$I_{2(s)} + 2e^- = 2I^-_{(aq)}$	$E^\circ = 0.54 V$

TABLE 1 – Couples oxydo-réducteurs et potentiels standards (par rapport à l'ESH) trouvés sur WIKIPÉDIA. Plus on monte dans la colonne, plus ils sont électronégatifs et donc de meilleurs oxydants ( $F_2$  le big boss).



### Manip' : Comparaison des pouvoirs oxydants

Paraît qu'il y a un truc proposé dans le [BUP 684 p.891](#) ... Ou sinon on peut décrire l'expérience du [Fosset p.121-122](#) (décrire parce que les dihalogènes c'est moyen niveau santé quand même) : à l'aide de tube à essai, on met en contact les dihalogènes et grâce à leurs couleurs connues, on sait qui oxyde qui !

## 3.3 Caractère réducteur des blocs s et p

[Fosset p.116](#)

[Fosset p.121](#)

Le bloc s est constitué des deux premières colonnes :

**Métaux alcalins** 1 électron sur la couche externe

**Alcalino-terreux** 2 électrons de valence

Dans ces deux cas, l'**électronégativité est faible** donc les électrons de valence ne sont que faiblement lié au noyau. Ces atomes peuvent donc facilement céder leurs électrons, ce qui en fait de **bons réducteurs**, en témoigne les potentiels standards très bas des couples associés :

$\text{Li}^+/\text{Li}$	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	$E^\circ = -3.04 \text{ V}$	$\text{Be}^{2+}/\text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	$E^\circ = -1.85 \text{ V}$
$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	$E^\circ = -2.71 \text{ V}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	$E^\circ = -2.37 \text{ V}$
$\text{K}^+/\text{K}$	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	$E^\circ = -2.93 \text{ V}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	$E^\circ = -2.87 \text{ V}$
$\text{Rb}^+/\text{Rb}$	$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	$E^\circ = -2.98 \text{ V}$	$\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}$	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$	$E^\circ = -2.89 \text{ V}$
$\text{Cs}^+/\text{Cs}$	$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	$E^\circ = -3.03 \text{ V}$	$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	$E^\circ = -2.91 \text{ V}$
$\text{Fr}^+/\text{Fr}$	$\text{Fr}^+ + e^- = \text{Fr}$	$E^\circ = ???$	$\text{Ra}^{2+}/\text{Ra}$	$\text{Ra}^{2+} + 2e^- = \text{Ra}$	$E^\circ = -2.80 \text{ V}$

TABLE 2 – Couples oxydo-réducteurs et potentiels standards (par rapport à l'ESH) trouvés sur WIKIPÉDIA. À deux exceptions près (Li et Ra), plus on descend, plus l'électronégativité diminue et donc plus il sont réducteurs.

Dans cette partie, on ne va présenter que la réaction des alcalins car les alcalino-erreux vont plutôt avoir tendance à former des oxydes...Cf partie suivante.

On peut dresser un petit tableau récap des utilités des alcalins (inspiré de cette vidéo) :

**Lithium** Médocs et surtout les batteries lithium-ion

**Sodium** Vapeur de sodium dans l'éclairage public

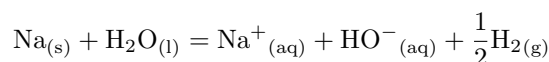
**Potassium** Composé de potassium très utiles dans la médecine et présents dans de nombreux aliments

**Rubidium** Sert à rien

**Césium** Horloges atomiques et définition de la seconde

**Francium** Quelques grammes sur terre seulement

On peut prendre l'exemple du sodium qui va donc réduire l'eau :



### Manip' : Réduction de l'eau avec par le sodium

À faire en live :

- Mettre des gants, placer un "bouclier" devant et jury et filmer à la flexcam
- Foutre de la phénophtaléine dans le bain d'eau froide

- Sortir un bout de sodium avec une pince
- Le couper avec un truc adapté en le tenant à la pince (jamais les doigts dessus!)
- Montrer que c'est brillant à l'intérieur (propriété des métaux) et que le morceau est donc revêtu d'une couche d'oxyde (cf. partie suivant)
- Poser le morceau coupé dans le bain
- Pour montrer le dégagement de dihydrogène, on peut allumer une bougie à côté et se servir d'un tube à essai comme dans cette vidéo

À dire pendant la manip :

- À cause de cette grande réactivité, il faut stocker le sodium dans de l'huile afin d'empêcher le contact avec l'humidité de l'air.
- La réaction libère des ions  $\text{HO}^-$  donc on peut voir la basification de l'eau grâce à la phénolphtaléine
- De même, la réaction libère du dihydrogène, gaz inflammable et est en plus exothermique. Il y a donc possibilité d'explosion (pas avec le sodium, mais si on descend dans la colonne, ça devient tendu... cf. cette vidéo dans laquelle des américains clichés s'amuse joyeusement à tout faire péter)
- Le petit bout de sodium flotte car il est plus léger que l'eau ( $0.968 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) et se déplace à cause de la création de gaz (phénomène de caléfaction)
- Faire si possible le test de la bougie
- On peut faire un autre test : il apparaît qu'avec une couche d'huile sur l'eau, le sodium se place à l'interface (densité de l'huile entre 0.84 et 0.96) et le phénomène reste observable, se qui montre que la réaction se fait bien avec l'eau et non avec le dioxygène dans l'air.

Faire le lien avec les batteries de lithium qui explosent quand on casse un appareil et que la batterie arrive au contact de l'air humide... Voir dans cette vidéo, à 0'43" pour savoir à quoi ça ressemble.

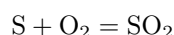
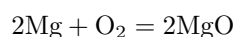
On peut ensuite montrer plein de vidéos de scientifiques fous qui font tout péter. Ceci a évidemment une importance : montrer que les métaux alcalins ont les mêmes propriétés, en particulier, la même réactivité avec l'eau. Prendre tout le recul nécessaire pour dire qu'il ne faut pas faire ça chez soi, le césium c'est gentil pour compter les fameuses 9 192 631 770 désintégrations, mais c'est pas gentil pour avec l'eau :).

### 3.4 Évolution des propriétés acido-basique au sein d'une ligne (cas des oxydes)

#### Définition : Oxyde

Un oxyde est un composé de la forme  $\text{M}_x\text{O}_y$  où chacun des atomes ou ions d'oxygène est lié directement et exclusivement à une autre atome ou ion de nature différente.

On obtient ces oxydes par exemple par combustion :



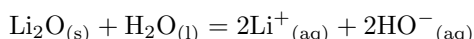
## Bloc s

Tous les éléments du bloc s peuvent former ces oxydes mais les alcalins réagissent plutôt avec l'eau comme expliqué précédemment. Les oxydes du bloc s sont particulièrement ionisés, à cause de la grande différence d'électronégativité. L'oxygène y est presque sous sa forme ionique  $\text{O}^{2-}$  et de même pour le métal :

**Alcalins**  $M_2O$  ( $Li_2O$  par exemple)

**Alcalino-terreux**  $MO$  ( $MgO$  par exemple)

La présence d'ions  $O^{2-}$  en fait donc des composés basiques qui réagissent avec l'eau :

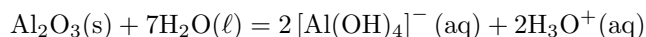
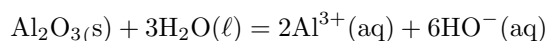


### Beryllium

Attention, pour Be l'énergie d'ionisation est particulièrement élevée. L'oxyde  $BeO$  est donc moins ionisé et il présente alors également des propriétés acides : il est **amphotère**.

## Bloc p

Les éléments du bloc p forment également des oxydes genre  $Al_2O_3$ . Ces oxydes sont amphotères :



Mais les éléments à droite du bloc p forment des **oxydes covalents**, on utilise ce terme puisque la différence d'électronégativité n'est plus suffisante pour parler de liaison ionique.

On utilise parfois une autre dénomination :

- Oxydes métalliques ou oxydes basiques (petite vidéo qui explique ça vite fait) en gros la réaction avec l'eau donne une base :



Tous les oxydes du bloc s sont métalliques.

- Oxydes non-métalliques ou oxydes acides (petite vidéo qui explique ça vite fait), la réaction avec l'eau donne un acide :



La dernière réaction correspond au procédé industriel de fabrication de l'acide sulfurique : Wikipédia  
Seulement les oxydes de la partie droite du bloc p sont non-métalliques... Attention à ne pas dire (oxyde métallique  $\Leftrightarrow$  bloc s) ni (oxyde non-métallique  $\Leftrightarrow$  bloc p)

### Manip' : Comparaison des acidités

Pas trouvé de biblio... Dans la mesure du possible, ce serait chouette de juste faire les deux dernières réactions et de checker le pH avec un papier.

## Bonus

Énergie d'ionisation  $\blacktriangleleft$  Fosset p.111

Énergie d'attachement  $\blacktriangleleft$  Fosset p.111

1 H 0,75										2 He -0,21
3 Li 0,62	4 Be -0,18									
11 Na 0,55	12 Mg -0,21									
19 K 0,50	20 Ca -1,93									
37 Rb 0,49	38 Sr -1,51									

← bloc d →

5 B 0,28	6 C 1,26	7 N -0,07	8 O 1,46	9 F 3,40	10 Ne -0,30
13 Al 0,46	14 Si 1,38	15 P 0,75	16 S 2,08	17 Cl 3,62	18 Ar -0,36
31 Ga 0,30	32 Ge 1,21	33 As 0,81	34 Se 2,02	35 Br 3,37	36 Kr -0,40
49 In 0,30	50 Sn 1,20	51 Sb 1,05	52 Te 1,97	53 I 2,69	54 Xe -0,43

FIGURE 3.2 – Évolution de l'affinité électronique (liée à l'énergie d'attachement) dans le tableau

1 H 13,6										2 He 24,6
3 Li 5,4	4 Be 9,3									
11 Na 5,4	12 Mg 9,3									
19 K 5,4	20 Ca 9,3									
37 Rb 5,4	38 Sr 9,3									

← bloc d →

5 B 8,3	6 C 11,3	7 N 14,3	8 O 13,6	9 F 17,4	10 Ne 15,8
13 Al 8,3	14 Si 11,3	15 P 14,3	16 S 13,6	17 Cl 17,4	18 Ar 15,8
31 Ga 8,3	32 Ge 11,3	33 As 14,3	34 Se 13,6	35 Br 17,4	36 Kr 15,8
49 In 8,3	50 Sn 11,3	51 Sb 14,3	52 Te 13,6	53 I 17,4	54 Xe 15,8

FIGURE 3.3 – Évolution de l'affinité électronique (liée à l'énergie d'attachement) dans le tableau

## Questions

Abondance des éléments dans l'univers, sur terre? Formation des éléments?

Principes de détermination de masse atomique à cette époque? distillation des gaz, combustion des minerais dans les hauts fourneaux en présence de coke...

Savoir définir correctement Ra et faire la différence avec Rc (rayon de covalence)

Combien d'éléments ont été découverts (donc observés) à notre époque? Discussion sur la durée de vie d'un noyau lourd, et lien entre existence de celui-ci et technologie permettant d'observer sur des temps très courts (c'est presque philosophique!)

Connaître le théorème de Koopmans

Pauli, Kelchkowski, Hund à énoncer rigoureusement, exceptions à ces règles? Pauli non, car c'est un principe.

Vis tellurique: Qui? Quand? Classification actuelle?

Def e- de valence? Règles de remplissage?

Def d'un hydrogénoïde?

Différence attachement - affinité?

Au programme: Caractère oxydant/réducteur des halogènes, alcalins, pourquoi? évolution dans une colonne? expériences?

Pouvoir ox/red caractérisé par quelle grandeur?

Couple redox d'un halogène? Etat physique de Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>?

Évolution de la T d'ébullition dans la colonne des halogènes? vrai pour toutes les colonnes? Cas de la colonne de l'eau?

Cl<sub>2</sub> peut être formé avec de l'eau de javel, formule?

Nom des deux premières colonnes?

Métalloïdes: propriété? Semi-conducteurs? différence entre les oxydes?

- Quel est le lien entre l'électronégativité et la charge effective? Sur une ligne, en allant de gauche à droite, on augmente le nombre de protons en gardant les mêmes électrons de coeur donc la charge effective augmente. Donc, par interaction électrostatique, l'atome attire d'avantage les électrons des liaisons qu'il forme. En résumé, sur une ligne  $Z_{eff}$  augmente, donc  $\chi$  augmente. Par contre, sur une colonne c'est moins évident : en montant, la charge effective diminue mais l'électronégativité augmente. On le comprend avec l'échelle de Allred-Rochow  $\chi = kZ_{eff}/r_{cov}^2 + C = kZ_{eff}^3/n_{eff}^2a_0^2 + C$  en approximant le rayon covalent au rayon atomique. Il se trouve que  $Z_{eff}^3$  moins vite que  $n_{eff}^2$  diminue en montant dans le tableau (il faut regarder les données expérimentales), donc  $\chi$  augmente en montant dans le tableau.
- En quoi l'expérience sur les précipités des halogénures d'argent montre-t-elle la spécificité de la réaction de précipitation avec  $Ag^+$  à la famille des halogènes? La plupart des éléments des autres familles ne précipitent pas avec  $Ag^+$ . Par exemple, comme montré dans la leçon,  $NH_3$  ou  $S_2O_3^{2-}$  (chargé négativement) forment un complexe avec  $Ag^+$ . Mais il y en a quand même d'autres qui précipitent, comme  $OH^-$ .
- Quelle est la particularité des précipités des halogénures d'argent, non présente dans  $Ag(OH)$  par exemple? La particularité des précipités d'halogénures d'argent sont qu'ils noircissent à la lumière. Ils sont utilisés dans la photographie argentique (généralement  $AgBr$ ). On pourrait, pendant la présentation, faire précipiter  $Ag^+$  et  $OH^-$  et montrer que le précipité ne noircit pas alors que les halogénures d'argent oui.
- Quelles précautions faut-il prendre pour la réaction du sodium dans l'eau? Il faut mettre des gants (oups)! Pour éviter les éclaboussures, on peut mettre un "bouclier" (dans la collection) qui permet de protéger le public. Il faut aussi utiliser une flexcam pour augmenter la visibilité.
- Est ce que la règle de Hund intervient dans la structure électronique? On n'en a pas besoin pour le remplissage des sous-couches. Uniquement si on veut les occupations et les orientations de spin des orbitales dégénérées.
- Comment remplir les orbitales? A quoi sert chaque règle/principe (Pauli, Klewchkowski, Hund)?
- Quel est l'intérêt du découpage entre les électrons de coeur et les électrons de valence? En expliquant avec des concepts de chimie théorique? Les électrons de valence sont ceux qui participent à la réactivité chimique. On peut ignorer les électrons de coeur lorsqu'on veut raisonner sur la réactivité. En chimie théorique, les interactions entre orbitales sont en  $\propto S^2/\Delta E$  où  $S^2$  est le recouvrement. Les orbitales des électrons de coeur sont fortement localisées sur les atomes et donc auront un recouvrement négligeable avec les orbitales des autres atomes. Ce n'est pas le cas des électrons de valence qui ont des orbitales pouvant plus facilement se recouvrir avec les orbitales des autres atomes/molécules.
- Pourquoi l'expérience de redissolution des halogénures d'argent en présence de ligands  $NH_3$  ou  $S_2O_3^{2-}$  permet d'ordonner leur  $pK_s$ ? Il faut écrire (1) la réaction de solubilisation de constante  $K_s$  (2) de complexation des ions  $Ag^+$  avec  $NH_3$  de constante de formation  $\beta$ . En sommant les réactions, on obtient la constante d'équilibre de la dissolution du précipité d'halogénure d'argent pour former le complexe  $Ag(NH_3)_2^+$  qui est  $\beta K_s$ . Le chlorure d'argent s'est redissout et pas le bromure d'argent donc  $K_s(AgCl) > K_s(AgBr)$  (cf. JFLM 2 p273).
- Est ce que tu peux proposer une manière plus pédagogique de présenter la construction du tableau périodique à partir des orbitales? C'était pas vraiment clair la manière d'expliquer, on pourrait s'aider du tableau interactif : <https://www.ptable.com/>, qui a aussi des onglets interactifs (pour l'électronégativité, pour les orbitales, etc); livre Oxford Chemistry Primers 51 pour l'évolution des différentes propriétés dans le tableau; structure électronique Tome 1 de Volatron.
- Comment expliquer que le sodium est un métal malléable, comparé au fer par exemple? Le fer a plus d'électrons de valence donc plus d'électrons délocalisés dans le réseau du métal donc les liaisons métalliques sont plus fortes et donc le matériau a plus de cohésion. En comparaison, le sodium n'a qu'un seul électron de valence.
- Exemples d'irrégularités dans les règles de remplissage? Comment expliquer qu'il y a des irrégularités de remplissage? Le chrome ( $Z=24$ ) en  $4s^13d^5$ , le cuivre ( $Z=29$ ) en  $4s^13d^{10}$ , le molybdène ( $Z=42$ )  $5s^14d^5$  et l'argent ( $Z=47$ )  $5s^14d^{10}$  sont des exceptions. L'interaction d'échange est assez forte pour que ce soit plus favorable d'aligner des spins dans des états  $(n-1)d$  dégénérés que de compléter les états  $ns$  de plus basse énergie.
- Pour  $Ag^+$ , quand on explique sa stabilité par rapport à  $Ag$ , on a l'impression que  $Ag^-$  est aussi stable vu qu'on complète la  $5s$ . Pourquoi on ne voit pas  $Ag^-$ ?  $Ag^-$  aurait une configuration en  $5s^24d^{10}$  qui n'est pas particulièrement stable car il faudrait ajouter 6 électrons pour avoir une configuration de gaz rare.