

AVANT-PROPOS

Faire en un temps limité une synthèse des connaissances sur un thème donné de la chimie, illustrer son propos d'expériences judicieusement choisies et présenter l'ensemble dans une progression pédagogique soigneusement mûrie, tient de la gageure pour un candidat qui ne s'est pas suffisamment préparé aux exigences d'un concours de recrutement de professeur du secondaire.

Bien se préparer à l'oral d'un tel concours, c'est, le plus tôt possible dans ses études universitaires et au plus tard l'année du concours, apprendre à :

- *faire une analyse précise des titres d'exposés*
- *maîtriser les connaissances théoriques de base dans chaque domaine*
- *choisir et savoir réaliser quelques expériences particulièrement adaptées*
- *relier enfin, dans sa présentation, chaque thème étudié à la vie quotidienne et/ou aux applications industrielles qui s'y rapportent.*

Notre ouvrage est conçu pour aider le futur candidat à répondre point par point à chacune de ces exigences. Il propose pour tous les exposés :

- *dans le premier paragraphe « objectif », l'étude du titre qui met en évidence quelques idées force sur lesquelles l'exposé doit s'appuyer ;*
- *un plan qui n'est certes pas le seul possible mais qui constitue une base de travail que le candidat adaptera en fonction de sa réflexion personnelle. Il doit être capable de justifier ses choix devant le jury ; il portera une attention toute particulière à l'introduction par laquelle il amorce son exposé devant l'auditoire et qui doit lui permettre très vite de se libérer du « stress » circonstanciel ; de même, il soignera la conclusion par laquelle il s'efforcera de laisser une dernière impression favorable au jury ;*
- *un rappel des connaissances théoriques nécessaires pour chaque thème ; le candidat puisera dans ce paragraphe en fonction de ses connaissances personnelles ce qu'il jugera utile de présenter ;*
- *des protocoles expérimentaux nombreux et variés, adaptés à la durée de l'épreuve et surtout accompagnés de consignes de sécurité (🧤 mettre des gants ; 👓 chausser des lunettes ; 🧪 travailler sous la hotte) sur lesquelles les jurys se montrent de plus en plus intransigeants ; un soin tout particulier est apporté à la gestion des produits en relation avec leur possible toxicité ; là encore, un choix s'impose ; toutes les expériences proposées ne peuvent être présentées ;*
- *une ouverture sur la vie quotidienne des différents thèmes abordés qui doit permettre au candidat de construire de manière intéressante et originale introductions et conclusions ;*
- *une biographie des scientifiques cités, célèbres pour leurs contributions à la connaissance de la chimie telle qu'elle est aujourd'hui ;*
- *une bibliographie fournie associée à de nombreuses adresses internet.*

Que le candidat trouve dans ce livre les outils nécessaires et suffisants à sa réussite, c'est le plus cher désir de ses auteurs.

C1 – ANALOGIE ET EVOLUTION DES PROPRIETES CHIMIQUES DANS LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

A – OBJECTIF

Après avoir rappelé les origines de la classification périodique des éléments chimiques, il s'agit dans l'exposé de présenter la classification actuelle avec ses différentes nomenclatures en se fondant sur l'architecture électronique de l'atome.

Celle-ci conditionne la réactivité des atomes. A partir des notions ayant permis la constitution du tableau périodique ainsi que des propriétés physico-chimiques fondamentales (électronégativité entre autres), il faut montrer, expériences à l'appui, que le classement des éléments en périodes (lignes) et en familles (colonnes) permet de prévoir leur réactivité ainsi que celle des composés dont ils sont constituants.

B – PROPOSITION DE PLAN

Introduction

La réaction chimique est une séquence de ruptures suivie de recompositions de liaisons chimiques entre atomes appartenant à des corps purs simples ou composés. La stabilité chimique des liaisons et donc la réactivité des corps constitués dépendent de la structure électronique des atomes mis en jeu. Cette structure électronique des différents types d'atomes (éléments chimiques) a un caractère périodique notable que nous allons tenter d'illustrer dans l'étude du tableau périodique des éléments chimiques.

I – Historique

Lavoisier (1743-1794) puis Dalton (1766-1844) ont été les précurseurs de la chimie moderne et ont initié l'exploration systématique des substances pures.

A la suite de la publication de la théorie atomique de Dalton, les mesures de masses atomiques des éléments ont suscité un intérêt croissant.

En 1869, un chimiste russe, D. I. Mendeleïev, eut l'idée de classer les éléments par ordre croissant de masse atomique et constata une périodicité des propriétés chimiques de ces éléments tels qu'il les avait classés. Aucune connaissance de la nature électronique de l'atome n'avait été nécessaire.

II – La classification périodique actuelle

II.1 – Rappels sur la structure de l'atome (très succinct)

- Les particules élémentaires
- Les nombres quantiques
- Structure électronique
- Stabilité électronique et électronégativité

II.2 – La construction du tableau

- Présentation de la classification selon la norme européenne, américaine et de l'UICPA.
- Mise en évidence de la périodicité, des blocs, des groupes.

III – Quelques analogies de propriétés

– Les métaux et les non-métaux, les alcalins, les alcalino-terreux, les halogènes, les gaz inertes, les métaux de transition. Illustrations expérimentales de quelques propriétés.

IV – Evolution dans une même colonne

– Evolution des propriétés des halogènes lorsqu'on descend dans la colonne.

V – Evolution dans une période

– Evolution des propriétés acido-basiques des oxydes de Na, Al et S dans la 3^{ème} période.

Conclusion

La connaissance de la position des différents éléments chimiques dans le tableau périodique est un outil très précieux pour le chimiste qui lui permet d'appréhender l'essentiel des propriétés physiques et chimiques de ces éléments et des combinaisons simples ou composées dans lesquelles ils interviennent. C'est un outil de prévision et de synthèse qui mérite d'être étudié dans le détail et d'être utilisé comme référence.

C – RAPPELS THEORIQUES

I – La structure de l'atome^[1]

I.1 – Les particules élémentaires

L'atome est formé d'un nuage d'**électrons** chargés négativement en agitation constante autour d'un noyau central constitué schématiquement de **protons** chargés positivement et de **neutrons** électriquement neutres.

	Masse	Charge électrique	Rayon
Electron	$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	$q_e = -e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$r_e \approx 2 \text{ à } 3 \cdot 10^{-15} \text{ m}$
Proton	$m_p = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ $= 1840 m_e$	$q_p = +e = +1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$r_p \approx 10^{-15} \text{ m}$
Neutron	$m_n \approx m_p$	nulle	

Le volume occupé par le noyau est d'environ 10^{-15} fois celui de l'atome ce qui confère à l'atome, brique élémentaire de toute matière, une structure très lacunaire.

Le nombre de protons dans le noyau de l'atome le caractérise et est appelé le **numéro atomique Z**. Du fait de l'électroneutralité de l'atome et de l'égalité des valeurs absolues des charges des particules électrons et protons, le nombre Z caractérise aussi dans l'atome, le nombre d'électrons.

Protons et neutrons regroupent dans le noyau l'essentiel de la masse de l'atome. Leur nombre total est appelé **nombre de masse A**. Si on appelle **N le nombre de neutrons** dans le noyau, on peut écrire $A = Z + N$.

Tous les atomes ayant le même numéro atomique Z appartiennent à un même ensemble : **l'élément chimique**.

A chaque élément, on donne un nom et un symbole.

Exemple : l'élément Hydrogène (n° 1) H
l'élément Carbone (n° 12) C

Les atomes d'un même élément chimique peuvent toutefois se différencier par des nombres N différents (par conséquent des nombres A différents) ; ils sont alors appelés **isotopes**. On en connaît pour tous les éléments chimiques.

Z	A	N	Nom de l'élément	Symbole de l'élément	Nom du nucléide	Symbole du nucléide
1	1	0	Hydrogène	H	Hydrogène	${}^1_1\text{H}$
1	2	1			Deutérium	${}^2_1\text{D}$
1	3	2			Tritium	${}^3_1\text{T}^*$

*nucléide instable

Ces trois types d'atomes appartiennent au même élément : l'hydrogène. Ils ne se différencient que par le nombre de neutrons dans leur noyau.

I.2 – L'atome de Bohr (1913)

Dans l'atome hydrogénoïde ($1 e^-$ et Z protons), l'électron a une trajectoire circulaire (de rayon r) autour du noyau, sur laquelle il se déplace à la vitesse v . Son énergie mécanique totale, cinétique et potentielle, se définit donc par :

$$W = E_c + E_p = \frac{1}{2} m_e v^2 + E_p$$

L'énergie potentielle est d'origine électrostatique : $E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$.

La stabilité de l'électron sur son orbite impose l'égalité des forces centripète et centrifuge en intensité :

$$m_e \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

L'expression de l'énergie électronique devient : $W_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r}$.

Pour interpréter la discontinuité des spectres optiques, Einstein avait considéré en 1905 que les transitions électroniques ne pouvaient s'opérer que de manière discontinue entre des niveaux d'énergie différents. Bohr propose de quantifier ces transitions énergétiques entre différentes orbites.

C'est la théorie des quantas : *Le moment de la quantité de mouvement de l'électron par rapport au centre de l'orbite ne peut prendre que des valeurs entières multiples de $h/2\pi$*

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi}$$

En posant W_n l'énergie d'un niveau n , on peut écrire en tenant compte des différentes expressions de W :

$$W_n = \frac{W_n^2}{W_n} = \frac{\frac{1}{16\pi^2 \epsilon_0^2} \frac{e^4}{4r^2}}{-m_e \frac{v^2}{2}} = -\frac{e^4 m_e}{32\pi^2 \epsilon_0^2 (m_e v r)^2} = -\frac{e^4 m_e}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \left(n \frac{h}{2\pi}\right)^2} = -\frac{e^4 m_e}{8\pi^2 \epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Cette relation conduit à l'expression de l'énergie des différents niveaux dans l'atome :

$$W_n = -hcR_H \frac{1}{n^2} \quad \text{avec} \quad R_H = \frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 109\,677,6 \text{ cm}^{-1}$$

expression dans laquelle n est le **nombre quantique principal**. Cela établit donc la relation entre l'énergie de l'électron et $1/n^2$. On définit également le **rayon de Bohr** a_0 :

$$a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = 0,0529 \text{ nm}$$

à partir de la relation entre la distance moyenne de l'électron au noyau et le carré de n :

$$r = n^2 a_0$$

I.3 – La mécanique ondulatoire

En 1925, De Broglie associe au mouvement des particules une onde caractérisée par une longueur d'onde $\lambda = h/mv$ (h constante de Planck, m masse de la particule et v sa vitesse). Puis la nature ondulatoire du mouvement de l'électron est reliée à la quantification de son énergie dans le principe suivant :

Dans son mouvement circulaire périodique sous l'action du champ de forces électrostatiques auquel l'électron ne peut spontanément se soustraire, l'onde associée à la particule est stationnaire et on peut écrire $2\pi r = n\lambda$; comme $\lambda = h/mv$, on retrouve la quantification de Bohr.

Au mouvement de l'électron est associée une onde. L'état de l'électron est représenté par une fonction d'onde Ψ qui est solution de l'équation de Schrödinger qui définit l'énergie de l'électron dans le système atomique :

$$\frac{\delta^2 \Psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

avec E = énergie totale du système et V = énergie potentielle.

Cette équation donne une vision statistique du système électronique dans la mesure où la quantité Ψ^2 est proportionnelle à la probabilité de présence de l'électron dans un volume donné (ces volumes, définissant les zones où la probabilité de présence de l'électron est 1, sont les orbitales électroniques). La fonction d'onde Ψ dépend de la valeur des **nombre quantiques n, m, l** :

$$\Psi_{n,m,l} = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

I.4 – Les nombres quantiques

n le nombre quantique principal. Il peut prendre les valeurs entières comprises entre 0 et l'infini. Il détermine la couche orbitale (niveau d'énergie) sur laquelle se trouve l'électron. Ces couches sont repérées par une lettre **K, L, M, N...**

l le nombre quantique azimutal ou secondaire qui caractérise les sous-couches formées d'une ou plusieurs orbitales de nature variable et d'orientations dans l'espace variables. Ce nombre peut prendre les valeurs entières comprises entre 0 et $n-1$.

Nbre quantique principal	Nbre quantique azimutal	Sous-couches
$n = 1$	$l = 0$	s
$n = 2$	$l = 0, 1$	s, p
$n = 3$	$l = 0, 1, 2$	s, p, d
$n = 4$	$l = 0, 1, 2, 3$	s, p, d, f

m le nombre quantique magnétique de valeurs comprises entre $-l$ et $+l$ définit les différentes orbitales et leurs orientations spatiales.

Valeurs de l	Valeurs de m	Sous-couches	Orbitales
0	0	s	s
1	-1, 0, 1	p	p_x, p_y, p_z
2	-2, -1, 0, 1, 2	d	$d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_z^2$

s le nombre quantique de spin qui caractérise les 2 états possibles de rotation sur lui-même de l'électron : $s = \pm \frac{1}{2}$.

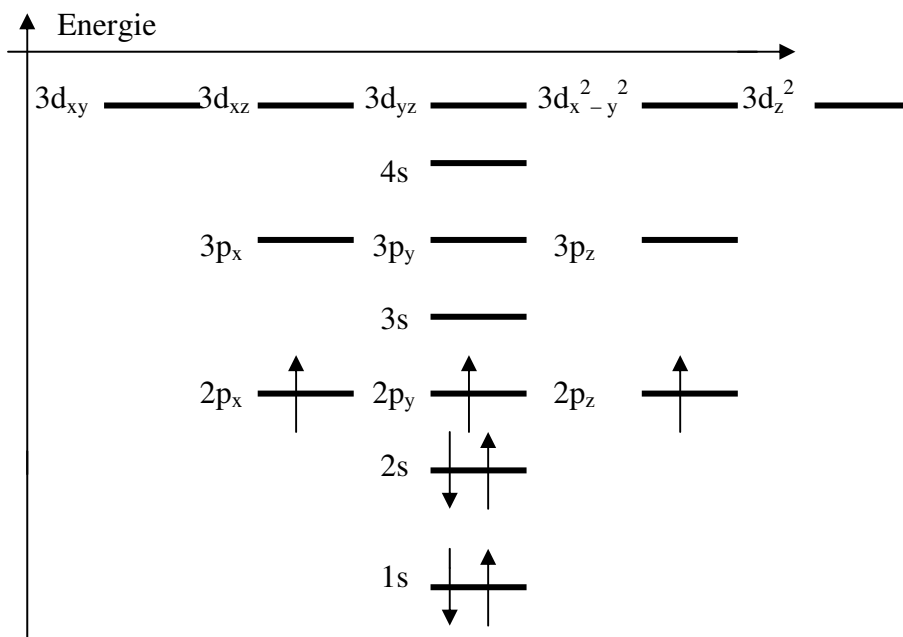
Dans un atome, tous les électrons se différencient par au moins un de leurs quatre nombres quantiques. Le **principe d'exclusion de Pauli** exprime qu'*une orbitale ne peut être occupée par plus de 2 électrons. Si elle est saturée, les 2 électrons ont des spins opposés.*

I.5 – Structure électronique de l'atome

L'ensemble des électrons d'un atome occupe à l'état fondamental les orbitales de plus faible énergie dans le respect du principe d'exclusion. Représentons les énergies des premières orbitales (voir figure ci-après).

Règle de HUND : Les électrons d'une même sous-couche occupent si possible des orbitales différentes (la somme des spins de ces électrons est maximale), c'est-à-dire que trois électrons dans une sous-couche p, par exemple, se placeront préférentiellement à l'état fondamental respectivement en p_x, p_y, p_z avec des spins parallèles.

Comme une orbitale est complète à 2 électrons, la sous-couche s aussi ; la sous-couche p qui comprend 3 orbitales est saturée à 6 électrons, la sous-couche d à 10 électrons et la sous-couche f à 14 électrons. Le nombre maximal d'électrons par couche est de $2n^2$ à condition que cette couche ne soit pas la couche externe pour laquelle le remplissage des sous-couches s et p limite à 8 le nombre d'électrons.



Cette présentation des niveaux d'énergie mérite une remarque pour ce qui concerne les positions relatives des orbitales 3d et 4s. A partir de l'élément $Z = 21$, c'est-à-dire le scandium, l'énergie des orbitales 3d devient inférieure à celle de l'orbitale 4s et les remplissages partiel $3d^5$ et (ou) total $3d^{10}$ stabilisent particulièrement les orbitales 3d ; le passage d'un électron 4s à 3d peut alors s'accompagner d'une stabilisation de l'édifice atomique. De même, les structures qui correspondent à des niveaux saturés sont particulièrement stables (voir les gaz rares).

Représentation électronique d'un élément : elle consiste à énumérer les différentes sous-couches contenant au moins un électron dans l'ordre logique de leur remplissage affectées en exposant du nombre d'électrons qu'elles contiennent.

Exemple : ${}_6\text{C} \quad 1s^2, 2s^2, 2p^2$ et ${}_{16}\text{S} \quad 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$

Cependant, cette écriture devient vite fastidieuse pour des atomes de numéro atomique élevé, c'est pourquoi on adopte plus volontiers l'écriture qui fait intervenir le gaz rare (structure saturée) qui précède dans l'ordre des numéros atomiques croissants :

${}_6\text{C} \quad [\text{He}] 2s^2, 2p^2$ et ${}_{16}\text{S} \quad [\text{Ne}] 3s^2, 3p^4$

I.6 – Stabilité électronique – Electronégativité

– **Stabilité électronique** : dans la mesure où la réaction chimique est régie par les échanges d'électrons entre les atomes des éléments qui constituent la matière, il **est important de considérer pour chaque atome la facilité avec laquelle on peut lui arracher un électron** (énergie d'ionisation) **ou à l'opposé son aptitude à fixer un électron supplémentaire** (affinité électronique).

- L'*énergie d'ionisation* est l'énergie qui correspond à la longueur d'onde la plus courte du spectre d'émission de l'atome ($\Delta E = h\nu$) ; de manière générale, elle augmente dans une période, des alcalins aux gaz rares, et diminue quand n augmente (minimale en bas à gauche du tableau). Elle est liée aux rayons atomiques et à l'épaisseur de la couche électronique qui peut écranter l'interaction entre électrons périphériques et noyau.

Energies de première ionisation en kJ/mol

r_{atomique} décroissant →

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
519	900*	799	1090	1400	1310*	1680	2080
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
494	736*	577	786	1060	1000*	1260	1520

↓ Effet d'écran croissant

* les écarts à l'ordre sont dus à des interactions électroniques entre électrons d'une même orbitale.

Ce constat permet d'expliquer par exemple la très grande réactivité du césium métallique (faible énergie d'ionisation) qui réduit l'eau de manière explosive (réducteur = pourvoyeur d'e⁻) – voir CD-ROM Mendéleiev^[2] pour l'expérience.

- L'*affinité électronique* mesure l'aptitude d'un atome à capter un électron ; elle se mesure par la variation d'enthalpie liée à la fixation d'un nouvel e⁻ sur l'atome. De façon générale, elle augmente dans une période, des alcalins aux halogènes, et baisse très sensiblement pour les gaz rares ce qui exprime la grande stabilité de ces derniers et la grande affinité électronique des halogènes (l'affinité électronique (- ΔH) est maximale en haut, à droite du tableau, exception faite de la dernière colonne des gaz rares).

Affinité électronique en kJ/mol (ΔH < 0 attachement exothermique donc favorable)

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
-60	+18	-28	-122	+7	-142	-328	+29
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
-53	+232	-44	-120	-72	-200	-349	+35

– **Electronégativité** : ce concept très important en chimie exprime l'aptitude d'un atome à acquérir une charge négative virtuelle ou réelle dans une association avec d'autres atomes soit par capture effective d'électrons, soit par attirance et délocalisation de doublets de liaisons ; quand l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique d'un atome sont petites, son **électronégativité est petite**, il est **électropositif (le césium)** ; quand l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique d'un atome sont grandes, son **électronégativité est grande**, il est **électronégatif (le fluor)**. L'électronégativité des atomes croît lorsqu'on se déplace vers le haut et vers la droite dans le tableau périodique (excepté la colonne des gaz rares). Cette notion permet de prévoir le caractère de la liaison chimique entre deux éléments (plus ou moins covalent, plus ou moins ionique) ; elle intervient aussi en chimie organique et permet le classement des sites réactionnels nucléophiles ou électrophiles par exemple.

Linus Pauling, nobélisé pour son œuvre scientifique, a établi une échelle de valeurs sans unité qui reste très utile aujourd'hui.

Electronégativités de Pauling

Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0

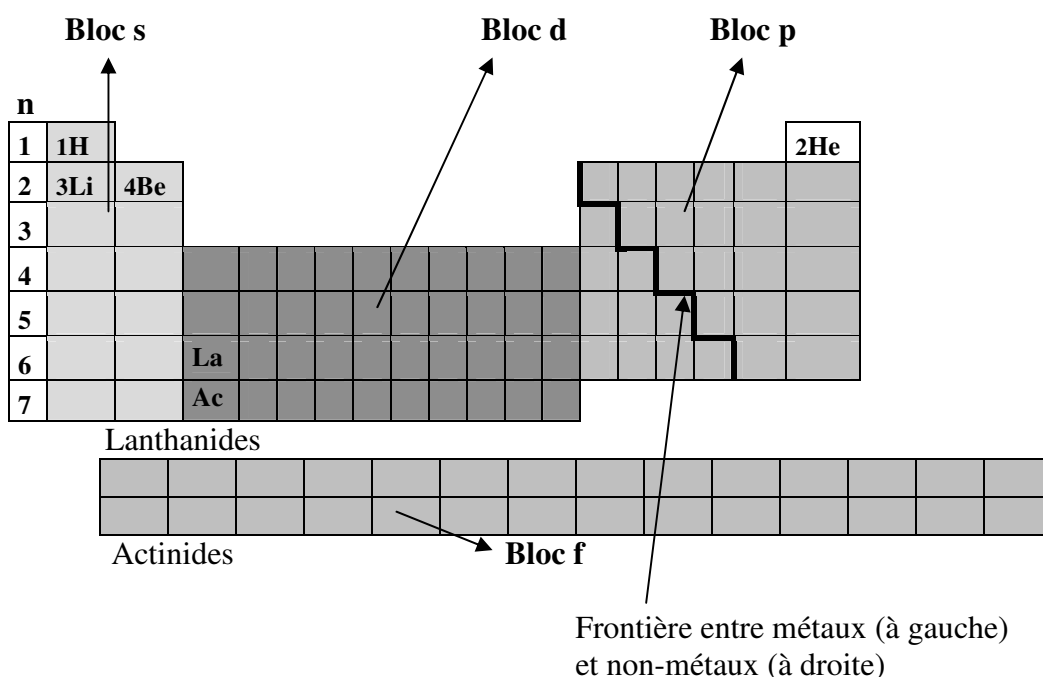
II – La construction du tableau

La classification périodique des éléments^[3] est fondée sur l'ordre croissant des numéros atomiques Z . Elle intègre les différents principes énoncés précédemment.

Une **rangée** dans le tableau correspond à une **période** et à une valeur du nombre quantique principal n . L'appartenance à une rangée n'est pas caractéristique de propriétés chimiques communes.

Une **colonne** contient les éléments qui présentent de fortes analogies dans leur comportement chimique, qui possèdent une structure électronique externe identique et qui forment une **famille** ou un **groupe chimique** (à l'exception de $n = 1$, on citera les familles des alcalins (ns^1), des alcalino-terreux (ns^2), des halogènes (ns^2np^5)...).

Le tableau fait aussi apparaître des **blocs** qui correspondent au remplissage des différentes sous-couches : blocs s, p, d, f.



Il existe différentes numérotations des colonnes :

Numérotation européenne :

							VIII										
I	II	III	IV	V	VI	VII				I	II	III	IV	V	VI	VII	0
A	A	A	A	A	A	A				B	B	B	B	B	B	B	

Numérotation américaine :

							VIII										
I	II	III	IV	V	VI	VII				I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
A	A	B	B	B	B	B				B	B	A	A	A	A	A	A
Bloc s		← Bloc d								Bloc p →							

Numérotation UICPA :

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----

A ces colonnes doivent s'ajouter les familles des blocs f : lanthanides et actinides.

III – Analogies chimiques dans la classification périodique

La classification met en évidence le fait que dans les différentes périodes, les éléments placés dans une même colonne ont une structure électronique externe analogue, ce qui induit un comportement réactionnel comparable des atomes.

Pour mettre en évidence les analogies de comportement chimique des éléments d'une même colonne, on comparera la réactivité des corps purs simples constitués de ces éléments (les métaux Na et K par exemple) ou des combinaisons semblables d'atomes faisant intervenir les éléments à comparer dans des corps purs composés (AgCl, AgBr et AgI).

III.1 – Les gaz rares (appelés inertes jusqu'en 1960) : colonne 0 ou VIIIA ou 18

La couche externe de ces éléments est saturée ($1s^2$ et ns^2 , np^6 pour $n > 1$) ainsi que les sous-couches internes. La stabilité des atomes est maximale. Les corps purs simples constitués de ces éléments ont une structure monoatomique. Ce sont des gaz incolores et inodores présents à l'état de trace dans l'atmosphère.

III.2 – Les métaux alcalins du groupe IA ou 1

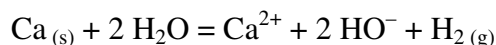
Ce sont des métaux mous de couleur argentée. Très **électropositifs** du fait de la présence d'un seul électron sur la couche externe de leurs atomes ; ils peuvent s'oxyder en cations monovalents. Ils sont très réactifs.

Ils s'oxydent spontanément à l'air (c'est pourquoi ils sont conservés dans l'huile), dans le dichlore et réagissent avec l'eau (voir partie expérimentale). Les oxydes constitués par oxydation (Na_2O et K_2O par ex.) sont basiques ce qui est une caractéristique générale des métaux (voir tableau périodique ci-dessus). Ils donnent en réagissant avec l'eau les bases fortes qu'on connaît, NaOH et KOH.



III.3 – Les alcalino-terreux du groupe IIA ou 2

Tout en étant moins réactifs que les précédents, ils donnent toutefois des *réactions comparables avec l'eau, le dioxygène, les halogènes* qui conduisent à une oxydation à l'état +II. Là aussi, les oxydes sont basiques mais beaucoup moins solubles dans l'eau (voir eau de chaux). Cette aptitude à la formation d'oxydes basiques est commune à l'ensemble des éléments métalliques :



III.4 – Les halogènes du groupe VIIA ou VIIB ou 17

Aux atomes de ces éléments, il manque un électron pour saturer leur couche externe et acquérir la structure du gaz rare voisin. Ces atomes seront donc très réactifs, avides d'électron donc fortement oxydants, à l'opposé des éléments des deux premières colonnes avec qui ils réagissent volontiers. Ce sont des éléments **électronégatifs** qui forment des anions monovalents.

Leur association avec l'élément hydrogène (HX) donne des acides forts de Brønsted (excepté pour HF du fait des fortes liaisons intermoléculaires) ; la force des acides croît de HCl à HI du fait de l'affaiblissement de la liaison H–X d'une part et de sa polarité d'autre part.

La combustion du potassium dans le Cl_2 est réalisée dans l'étude des alcalins. On pourra illustrer la réactivité comparable du dibrome et du diiode en suivant les protocoles décrits dans la partie expérimentale. L'étude de l'action des halogènes sur quelques hydrocarbures en chimie organique (C23) permet également de comparer leur réactivité. Les oxydes de ces éléments forment dans l'eau de nombreux acides (le nombre d'oxydation de l'halogène est très variable) : HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 par exemple pour le chlore.

Cette aptitude à la formation d'oxacides est commune à un ensemble d'éléments appartenant à la famille des non-métaux (voir tableau périodique ci-dessus) ; on citera pour exemple CO_2 , SO_2 , NO_2 , etc.

III.5 – Les métaux de transition

L'existence d'orbitales d non saturées permet la formation par liaison de coordinence de complexes avec les atomes de la plupart des éléments du bloc d.

Exemple : complexes du fer, du cuivre, du zinc, du cobalt...

Remarque : les métaux des trois dernières colonnes du bloc d qui comprennent le platine Pt, l'argent Ag, le cuivre Cu et l'or Au, sont caractérisés par leur faible réactivité (ils sont utilisés dans la fabrication des monnaies et des bijoux) ; ils ont une structure électronique en d^{10} (ou $d^9 - s^1$) ; le faible effet d'écran des électrons d maintient l'électron s périphérique solidement attaché au noyau de l'atome.

IV – Evolution des propriétés dans une colonne

La variation de l'électronégativité des atomes des éléments lorsqu'on parcourt une colonne, l'existence ou l'absence de sous-couche d dans la structure électronique des atomes d'une même colonne entraînent des différences de comportement (chimie comparée de O et S ou de N et $\text{P}^{[4]}$).

Les propriétés chimiques des éléments d'une colonne dépendent d'autres paramètres que la structure électronique externe des atomes. Elles peuvent être influencées par la taille des atomes ou des ions formés (comparaison de la solubilité des halogénures d'argent).

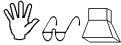
V – Evolution des propriétés dans une période

La structure électronique des atomes dans une même période change ; les propriétés chimiques se modifient.

Exemple : comparaison des propriétés acidobasiques des oxydes de Na (Na_2O), Al (Al_2O_3) et S (SO_2).

D – SUPPORT EXPERIMENTAL A L'EXPOSE^[5]

I – Comparaison des éléments de la colonne des alcalins

- Oxydation spontanée dans le dioxygène du sodium et du potassium 

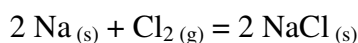
Placer dans un têt à combustion préalablement chauffé un petit morceau de sodium ou de potassium essuyé dans un papier filtre. Chauffer fortement en dégageant si nécessaire la couche d'oxyde qui se forme à l'aide d'une spatule pour permettre l'inflammation ;

plongé dans un flacon de dioxygène **absolument sec**, le métal brûle avec une flamme caractéristique (jaune pour le Na et violette pour le K) en donnant des fumées blanches de Na_2O ou K_2O .

Après avoir évacué du flacon le têt à combustion et veillé à l'absence de morceaux métalliques dans le flacon, y ajouter un peu d'eau et constater le caractère basique de la solution en introduisant quelques gouttes de phénolphtaléine.



Une réaction analogue peut être conduite avec le dichlore à la place du dioxygène comme comburant. On forme alors des chlorures alcalins comme le chlorure de sodium qui n'est autre que le sel alimentaire NaCl . Le têt doit alors être maintenu par une baguette de verre car le fer réagirait avec le Cl_2 .



- Réaction réductrice spontanée sur l'eau 

Du lithium au césium, les métaux alcalins réagissent de plus en plus violemment avec l'eau pour former une base et du dihydrogène qui s'enflamme spontanément à la surface de l'eau pour le potassium et les métaux situés en dessous dans la colonne.

Réaction du sodium dans l'eau

Remplir à moitié d'eau permutée (ou distillée) un grand cristalliseur en pyrex, y introduire quelques gouttes de phénolphtaléine. Prévoir une plaque de verre pour couvrir le récipient pendant l'expérience.

Sur un support **propre et sec**, placer un morceau de papier filtre épais ; y découper avec précaution au cutter ou couteau un petit morceau de métal sodium (de la taille d'un petit pois) sorti de son bain d'huile. Remettre rapidement l'excédent dans son huile et envelopper le morceau de sodium réactif dans le papier filtre en épongeant l'huile.

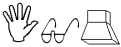
Faire tourner l'eau du cristalliseur avec une baguette de verre, pour éviter qu'au cours de la réaction le morceau de sodium ne se colle sur la paroi du cristalliseur (la grande exothermicité de la réaction pourrait entraîner l'éclatement du verre).

Introduire alors le morceau de sodium dans l'eau et couvrir le cristalliseur. Observer le mouvement du sodium en surface qui prend une forme sphérique, la formation de vapeur d'eau autour du réactif (exothermicité) et le virage au rose de l'indicateur (caractère basique des produits).

Pour compléter cette étude sans réaliser d'expérience trop coûteuse et dangereuse, on pourra illustrer utilement à partir du **CD-ROM Mendéïev**^[2] les expériences avec les autres métaux alcalins.

II – Comparaison des éléments de la colonne des halogènes

II.1 – Analogie

- Oxydation de K par le Br_2 

Disposer un petit morceau de K sur une coupelle en terre réfractaire ; laisser tomber une goutte de Br_2 sur le K. Apparaissent alors d'importantes fumées blanches de KBr qu'il est possible de contenir sous une cloche en verre.

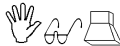
- Oxydation de K par I₂ 

Introduire dans un tube à essais un peu de poudre de I₂ broyé au mortier. Ajouter un petit morceau de K bien décapé et chauffer le tube.

Une réaction vive **voire explosive** s'amorce avec formation de fumées blanches de KI.

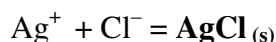
Les trois halogènes (Cl₂, Br₂ et I₂) ont des comportements comparables vis-à-vis du potassium.

II.2 – Evolution dans la colonne

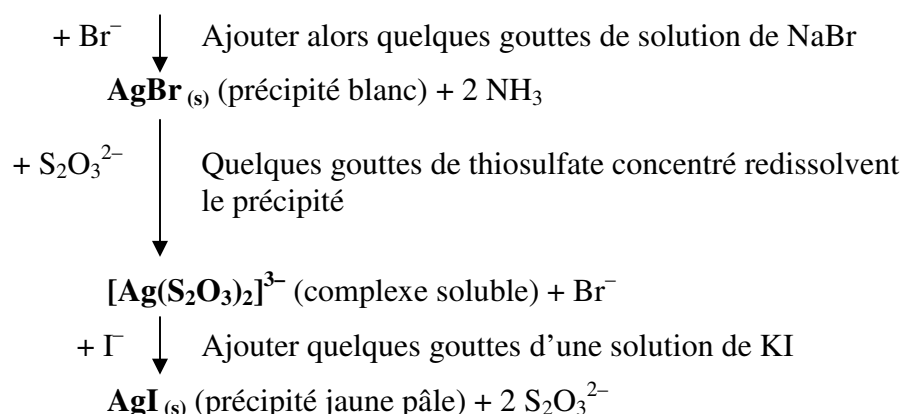
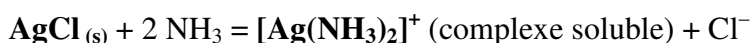
- Comparaison de la solubilité des halogénures d'argent 



Dans un verre à pied, mélanger quelques cm³ d'une solution de nitrate d'argent 10⁻¹ mol.L⁻¹ et d'une solution de chlorure de sodium de même concentration. Il se forme un précipité blanc qui noircit rapidement à la lumière :



Ajouter quelques gouttes d'ammoniaque concentrée (> 3 mol.L⁻¹).



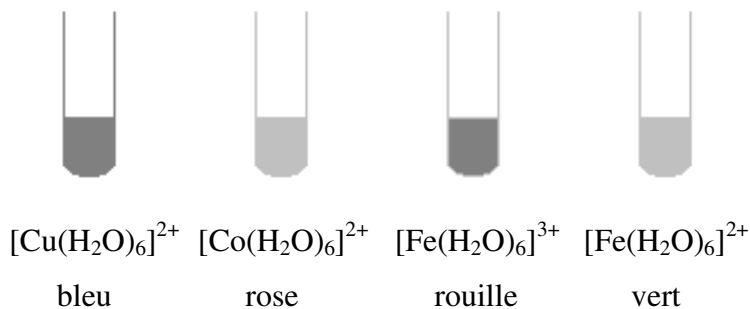
Cet ensemble de réactions permet de comparer le comportement des ions halogénures en association avec l'anion commun Ag⁺.

Quelles conclusions dégager de ces observations ?

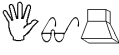
L'affinité entre les ions argent et halogénure croît lorsqu'on descend dans la colonne. Le caractère covalent de cette liaison augmente du fait de la diminution de l'électro-négativité des atomes d'halogènes (Cl 3,0 ; Br 2,8 ; I 2,5 dans l'échelle de Pauling) et de l'augmentation de la taille de leur anion (Cl⁻ 0,181 ; Br⁻ 0,195 et I⁻ 0,216 nm) lorsqu'on descend dans la colonne.

III – Comparaison des éléments du bloc d

Dans des tubes à essai, introduire quelques cm³ de solutions aqueuses à 10⁻¹ mol.L⁻¹ de différents sels métalliques et observer la couleur de ces solutions :



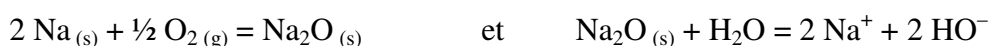
Ces couleurs sont dues à la formation dans l'eau de complexes (adduits de Lewis) ; six molécules d'eau (bases de Lewis porteuses de doublets libres sur l'oxygène) créent un environnement octaédrique autour de l'ion métallique central (acide de Lewis) dont les orbitales d sont perturbées ; leurs énergies initialement identiques dans l'atome sont dédoublées (levée de dégénérescence) en fonction des interactions avec les ligands ; les électrons mis en commun occupent spontanément les positions de plus faible énergie. A la lumière blanche cependant, ces derniers peuvent être excités et portés au niveau énergétique supérieur en absorbant une partie de la lumière incidente ; les complexes prennent donc la couleur complémentaire de la lumière absorbée. Le changement de ligand occasionne une modification de la longueur d'onde de cette lumière absorbée.

Dans les tubes contenant les ions Cu^{2+} et Co^{2+} , ajouter quelques cm^3 d'HCl très concentré  et observer le passage au vert de la solution cuivrique et au bleu de la solution d'ion cobalt par formation de complexes mixtes : $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{CoCl}_6]^{4-}$.

IV– Propriétés acido-basiques d'oxydes d'éléments d'une même période

Na_2O : oxyde basique

Le sodium brûle dans le dioxygène O_2 en donnant des fumées blanches d'oxyde Na_2O (voir ci-dessus D.I).



Al_2O_3 : oxyde amphotère

Cet oxyde lorsqu'il est obtenu par combustion de l'aluminium dans la vapeur d'eau est très légèrement soluble dans l'eau et la solution obtenue rosit la phénolphtaléine attestant le caractère basique de la solution.

En milieu basique, l'oxyde s'hydrate et fixe un ion hydroxyde supplémentaire adoptant ainsi un comportement acide :



SO_2 : oxacide

Cet oxyde, obtenu par combustion du soufre dans un flacon de dioxygène, est très soluble dans l'eau et sa solubilité peut être mise en évidence par la réaction du jet d'eau (voir exposé C5). La solution obtenue colore en jaune le BBT (bleu de bromothymol) caractérisant son acidité.

E – ASPECT TOXICITE ET SECURITE – GESTION DES DECHETS

Le tableau périodique concerne tous les matériaux et il n'est pas question ici de les évoquer tous. Cependant, pour la plupart, il existe des banques de données qui vous permettront de connaître l'essentiel sur les produits chimiques en terme de toxicité.

Parmi les éléments concernant cette rubrique qui peuvent être consultés sur le site de "VWR"^[6], nous évoquerons simplement le cas du métal sodium par la présentation de la fiche de sécurité qui le concerne et dont nous reproduisons ici le modèle.

Fiche de données de sécurité VWR International
selon la Directive Européenne 91/155/CEE

1. Identification de la substance/préparation et de la société/entreprise

* Identification de la substance/préparation Code produit : 27637

Nom du produit : **Sodium à 99% en baguettes**

* Identification du fournisseur

Société/entreprise : VWR International

N° d'appel d'urgence : INRS 01 45 42 59 59

2. Composition/information sur les composants

Numéro CAS : 7440-23-5 N°-index-CE : 011-001-00-0

Masse molaire : 22.99 g/mol

Numéro CE : 231-132-9

Formule brute : Na

(Hill)

3. Identification des dangers

Réagit violemment au contact de l'eau en dégageant des gaz extrêmement inflammables.
Provoque des brûlures.

4. Premiers secours

En cas d'inhalation : faire respirer de l'air frais. Consulter un médecin.

En cas de contact avec la peau : laver abondamment à l'eau. Tamponner au polyéthylèneglycol 400.

Enlever immédiatement les vêtements souillés.

En cas de contact avec les yeux : rincer abondamment à l'eau en maintenant les paupières écartées (au moins 10 minutes). Consulter un ophtalmologiste.

En cas d'ingestion : faire boire beaucoup d'eau (éventuellement plusieurs litres), ne pas provoquer le vomissement (danger de perforation!). Consulter immédiatement un médecin. Ne pas essayer de neutraliser.

5. Mesures de lutte contre l'incendie

Moyens d'extinction appropriés :

poudre pour les feux de métaux. Couvrir avec du sable sec ou du ciment.

Moyens d'extinction à ne pas utiliser :
Eau, mousse.

Risques particuliers :
Tenir à l'écart des sources d'ignition. Risque d'auto-inflammation sans liquide de protection.
Attention! Au contact de l'eau il se forme : hydrogène.

Equipements spéciaux de protection :
Ne pas rester dans une zone dangereuse sans vêtements de protection chimique et appareil respiratoire autonome.

6. Mesures en cas de dispersion accidentelle

Mesures de précaution des personnes :
Eviter le contact avec la substance.

Mesures de protection de l'environnement :
Ne pas évacuer dans les eaux d'égout; danger d'explosion !

Procédure de nettoyage / absorption :
Récupérer avec précaution à l'état sec. Acheminer vers l'élimination.

Indications complémentaires :
Neutraliser : Transformer en alcoolates par addition d'alcools légers.
Neutralisation avant évacuation dans les eaux d'égout.

7. Manipulation et stockage

Manipulation :
Conserver sous pétrole. Maintenir le récipient au sec. Pour l'extinction, utiliser un extincteur à poudre. Ne pas utiliser d'eau.

Stockage :
Bien fermé. A l'abri de l'humidité. Dans un endroit bien ventilé. Stocker sous huile de paraffine. A l'écart des sources de chaleur et d'ignition. Températures de stockages : sans limites.

8. Contrôle de l'exposition/protection individuelle

Equipements de protection individuelle :
Choisir les moyens de protection individuelle en raison de la concentration et de la quantité des substances dangereuses et du lieu de travail. S'informer auprès du fournisseur sur la résistance chimique des moyens de protection.

Protection respiratoire :	nécessaire en cas d'apparition de vapeurs/aérosols. (Liquide protecteur)
Protection des yeux :	nécessaire
Protection des mains :	nécessaire
Autres équipement de protection :	tablier.

Mesures d'hygiène :
Enlever immédiatement tout vêtement souillé. Protection préventive de la peau. Se laver les mains et le visage après le travail.