

La classification périodique des éléments chimiques

Jean-François Le Maréchal¹ - janvier 1999
lemarech@ens-lyon.fr
Université Lyon 2 - UMR GRIC équipe COAST

*Aucune loi de la nature n'a d'importance scientifique,
à moins qu'elle ne soulève des questions auxquelles l'expérience puisse répondre.
Dimitri I. Mendeleiev*

1. Enjeu de la classification périodique

1.1. enjeu scientifique

L'évolution de l'histoire de la chimie au XIXe siècle nous montre à quel point une classification devenait nécessaire. La classification telle que Mendeleiev l'a publiée en 1869 puis en 1871 a stimulé la recherche en chimie pendant 40 ans et de nombreuses questions fondamentales se sont appuyées sur cette formidable base théorique que renferme ce tableau. C'est actuellement un point de repère universel pour la communauté des chimistes.

1.2. enjeu pédagogique

Il est possible de mettre la classification périodique au centre de l'enseignement de la chimie, que ce soit à un niveau élémentaire, ou à un niveau très élevé. Son apprentissage prend des années ; à ce titre, elle suit l'élève puis l'étudiant en chimie et ce fil conducteur constitue certainement un repère essentiel dans sa formation.

2. Aspect historique

2.1. prologue : la journée de la découverte²

L'écriture de la première version du tableau périodique, celle qui est publiée en 1969, s'est déroulée en une seule journée. Cette journée a été minutieusement reconstituée et l'on sait que ce matin du 17 février 1969 (1 mars de notre calendrier), Mendeleiev reçut deux lettres de A. I. Khodnev à propos de la visite d'une laiterie. Il est probable que Mendeleiev les reçut pendant son petit déjeuner comme l'atteste la tache en forme de tasse sur l'une d'elles. Mendeleiev essaya d'arranger le tableau des éléments, en vain. Il alla alors inspecter une laiterie, reportant son problème de classement à plus tard. Sur un deuxième papier daté de cette même journée, Mendeleiev fit deux autres tentatives infructueuses de classement. Il reçut ensuite son ami A. A. Inostrantsev qui plus tard, se rappela avoir trouvé Mendeleiev pensif, expliquant qu'il avait en tête une idée de classement qu'il n'arrivait pas à mettre en forme. Après cette visite, Mendeleiev écrivit la liste des masses atomiques exactes dans la marge de son ouvrage « fondement de la chimie ». A partir de cette liste, il recopia sur des fiches séparées les 63 éléments chimiques connus, leur masse atomique et leurs propriétés chimiques essentielles. Puis il essaya de disposer les cartes pendant plusieurs heures. Il recopia finalement l'arrangement sur un bout de papier qui porte de nombreuses retouches. Mendeleiev alla se reposer ; à son réveil, il écrivit d'une traite la classification telle qu'elle est publiée dans sa première communication. La légende dit qu'il aurait vu sa classification en rêve.

¹ Adresse postale : Ecole normale supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 LYON CEDEX 07

² R.F. Trimble, J. Chem. Educ. 1981, 28.

ACTIVITÉ N°1 - Réfléchir en petit groupe à la question suivante :
Qu'est ce qui fait dire à Lavoisier qu'un élément chimique est un élément chimique ?

2.2. la révolution lavoisienne

Au début du XVIIIe siècle, Stahl (1660-1734) sait qu'il faut distinguer l'union mixtive [notre combinaison chimique] et l'agrégation [notre mélange]. L'analyse des mixtes la caractérisation de leurs principes est l'objet d'étude du chimiste. Pour Stahl, il y a deux principes, l'eau et la terre, et trois sortes de terres, la terre vitrifiable [silice, minéraux], la terre phlogistique [charbon] et la terre mercurielle [minerais métalliques]. Stahl avance alors une très grande idée : la corrosion des métaux et la combustion du carbone renvoient au même phénomène. En brûlant ou en s'oxydant, une substance perd son phlogistique, élément léger et volatil ; il en est de même pour le charbon. Le charbon possède beaucoup de phlogistique, pour preuve, il peut en céder à l'oxyde métallique qui, captant le phlogistique, redonne le métal. La boucle est bouclée, la démonstration est faite. L'interprétation est satisfaisante.

A la fin du XVIIIe siècle, Lavoisier s'interroge sur le rôle du phlogistique. Si le métal perd du phlogistique en s'oxydant, comment se fait-il qu'il gagne de la masse en même temps. La réponse de Guyton de Morveau : « puisque le phlogistique est plus léger que l'air, il est normal que, en perdant du phlogistique, le métal gagne du poids ! » ne satisfait pas Lavoisier. Lavoisier s'appuie sur deux expériences de combustion, celle du soufre, puis celle du phosphore, dans des enceintes fermées. Il constate que le poids total (enceinte comprise) est inchangé. Il en conclut que l'augmentation du poids du soufre ne provient pas de la perte de quelque chose de léger, mais du gain de la fixation d'une grande quantité « d'air » (1 novembre 1772). Il estime cette découverte comme la plus intéressante depuis que Stahl a montré que oxydation et combustion relevait du même phénomène. Cette découverte peut, de fait, être considérée comme l'expérience révolutionnaire, fondatrice de la chimie moderne.

Lavoisier détruit le phlogistique, mais en douceur, au lieu de renverser la doctrine bien établie, il transforme la phrase : « le métal brûle en libérant du phlogistique » par « le métal fixe de l'air et libérant du calorique ». L'évolution est subtile, et pour toute la communauté chimique, cela apparaît plus comme un changement de nom qu'une révolution de pensée. La fraction de l'air qui sert à la combustion permet la production d'acide ; le soufre en brûlant produit SO_2 à l'origine de H_2SO_3 et SO_3 à l'origine de H_2SO_4 ; de même, le phosphore brûle en produisant P_2O_5 qui donne dans l'eau H_3PO_4 ... C'est là l'origine du terme oxygène, ce qui signifie : qui produit des acides.

Les contemporains de Lavoisier ne sont toujours pas convaincus par l'importance du changement proposée par leur collègue Français. Le 24 juin 1783, Lavoisier refait en grande pompe l'expérience de Cavendish et produit quelques gouttes d'eau à partir de 2 réservoirs de gaz. Deux ans plus tard, il arrivera à démontrer la composition de l'eau grâce à une expérience de chimie analytique qui dure 2 jours. Ce sera le coup de grâce du phlogistique.

Pour achever définitivement la doctrine des 4 éléments, il faut proposer une nouvelle nomenclature. Lavoisier redéfinit le terme d'élément (qu'il ne différencie pas de notre corps simple) :

« Si nous attachons au nom d'éléments ou de principes des corps, l'idée du dernier terme auquel parvient l'analyse, toutes les substances que nous n'aurons pu décomposer par aucun moyen sont pour nous des éléments : non que nous puissions assurer que ces corps, que nous regardons comme simples ne soient pas eux-mêmes composés de deux ou même d'un plus grand nombre de principes, mais puisque ces principes ne se séparent jamais, ou plutôt, puisque nous n'avons aucun moyen de les séparer, ils agissent à notre égard à la manière des corps simples, et nous ne devons les supposer composés qu'au moment où l'expérience et l'observation nous en auront fourni la preuve. »

Dans sa méthode de nomenclature chimique, Lavoisier recense 33 noms simples pour les substances simples ; cuivre, soufre... et quelques airs récemment caractérisés hydrogène, azote, oxygène. Cette nomenclature sera une arme supplémentaire contre la doctrine de phlogistique.

Pour Lavoisier, un chimiste peut être formé en 2 ans ; il suffit de connaître sa théorie et ses méthodes d'utilisation de ces appareils (pneumatique pour la manipulation des gaz, et balance de précision pour ses pesées. C'est une révolution car auparavant, c'était l'affaire d'une vie entière pour connaître toutes les subtilités expérimentales qu'un chimiste devait savoir. La chimie à changer de robe, elle se distingue des droguistes qui continueront pendant longtemps encore à vendre du vitriol et de l'esprit de sel.

Lavoisier laisse derrière lui :

- un traité de nomenclature à partir des éléments face à la théorie du phlogistique,
- une philosophie nouvelle : le concept de chimie analytique face aux expériences sans buts,
- des outils rationnels face au savoir faire et au coup d'oeil des artistes chimistes,
- un loi de conservation.

Après lui, les chimistes ont tous le même projet, analyser tout ce qui peut l'être, par toutes les méthodes possibles et imaginable, et équilibrer des équations pour prouver que l'analyse proposée est conforme à la théorie de Lavoisier.

2.3. la première moitié du XIXe

Pendant la première moitié du XIXe siècle, la chimie peut s'enseigner. Elle devient une discipline, elle n'est plus un art. Il y a des concepts fondamentaux, une théorie, des connaissances de base, des techniques. L'école polytechnique instaure des TP de chimie obligatoires. Les thésards se voient confier les tâches formatrices d'aide de laboratoire. Les idées circulent en Europe. C'est la chimie pure.

Il y a aussi la chimie appliquée. En France, Guyton de Morveau créé un laboratoire militaire secret qui doit fabriquer des aérostats. On enseigne la fabrication du salpêtre pour la poudre à canon. La chimie permet le contrôle, le titre des monnaies, elle aide à la mise au point de procédés chimiques ; on contrôle l'eau de Javel, la soude, la potasse, la chaux...

Les chimistes vont mettre à profit l'oeuvre fondatrice de Lavoisier. La chimie analytique devient l'objet majeure d'étude et est renforcée par la découverte en 1800 de Volta (1745-1827) ; Volta découvre l'électricité qui permet de décomposer les corps et facilite l'analyse. Faraday (1781-1867) met au point un appareil qui permet de mesurer la quantité d'électricité et formule sa première loi : « le pouvoir chimique de l'électricité est en proportion directe de la quantité absolue d'électricité qui passe ». Il faut à tout prix décomposer, identifier, nommer et classer. La réaction chimique était jusqu'au XVIIIe siècle un but, elle devient maintenant également un outil d'analyse.

Le résultat de ce gigantesque programme d'analyse est l'explosion du nombre de corps simples (d'éléments) qui sont découverts. On passe de 33 avec Lavoisier, à 54 dans le traité de Thénard en 1834 et en 1869, Mendeleïev en classe 63. Ce nombre semble sans limite, la chimie est de moins en moins enseignable ; Lavoisier avait montré qu'il suffisait de deux ans pour former un chimiste mais la discipline est devenu un long catalogue d'éléments dont la liste indéfinie s'allonge régulièrement, chacun, des corps composés bien caractérisés affublés d'une litanie de propriétés chimiques bien identifiées. Il faut organiser la chimie.

En Septembre, 1860, 140 chimistes de tous pays se retrouvent à Karlsruhe pour parler de la notation atomique ; c'est la première rencontre internationale importante pour cette discipline. L'atome est une hypothèse très controversée relancée par Dalton au début du siècle. Kekulé et Wurtz ont clairement défini le but de ce premier congrès de chimie : « faire taire les profondes divergences sur les mots et les symboles qui nuisent à la communication et à la discussion, ressort essentiels du progrès scientifique ». La communauté chimique doit s'accorder sur des termes aussi fondamentaux que atome, molécule, équivalent. Les trois jours de discussion n'auront pas permis de trancher sur ces épineux problèmes.

Cannizzaro arrive cependant à faire passer l'idée qu'il faut distinguer atome et molécule³, et que le système de poids atomiques de Gerhardt doit être adopté, moyennant quelques modifications. Petit à petit la définition de Wurtz s'impose : l'atome est la plus petite masse capable d'exister en combinaison et la molécule est la plus petite quantité capable d'exister à l'état libre. Les chimistes, comme au temps de Lavoisier, ont besoin de définir les briques élémentaires de leur théories. L'idée qu'une molécule puisse être composés de deux atomes identiques ne choque plus.

2.4. les classifications

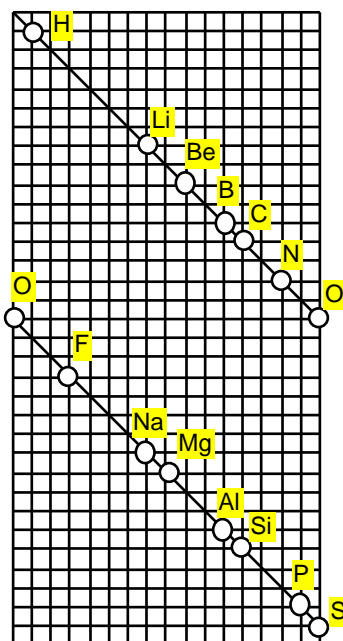
2.4.1. Classifications contemporaines de Mendeleiev

De nombreuses tentatives d'organisation des éléments chimiques ont été proposées⁴. Nous nous intéressons ici à celles qui sont contemporaines de Mendeleiev, avec lesquelles le savant russe a travaillé avant de proposer sa propre classification en 1869.

2.4.1.1. La vis Tellurique d'Alexandre Beguyer de Chancourtois (1820-1886)

Il semble que ce soit la première « bonne » idée de classification, en tout cas, Mendeleiev dira plus tard qu'elle l'a inspiré. De Chancourtois (1820 - 1886), géologue de profession, avait observé la grande similarité entre les différences de masses molaires d'éléments chimiques ayant des propriétés comparables. Par exemple

	Li = 7	Be = 9	Bo = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19
	Na = 23	Mg = 24	Al = 27	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35
différences	16	15	16	16	17	16	16



De Chancourtois a tracé sur un cylindre une ligne hélicoïdale à 45 ° ; il a gradué une génératrice de ce cylindre en divisions telle qu'il y ait 16 divisions pour 1 tour d'hélice ; il place sur cette ligne hélicoïdale les éléments chimiques telle que la distance entre un élément chimique et la hauteur à l'origine des

³ Derrière la distinction entre atome et molécule, se cachent des distinctions aussi fondamentales que O et O₂ ! Comment peut-on avoir l'idée que ce que nous appelons le dioxygène est constitué de 2 molécules identiques, à une époque où l'interaction chimique est essentiellement basée sur la notion de charges (Na⁺ Cl⁻) ?

⁴ G. Gorin, J. Chem. Educ, 1996, 73, 490-3.

graduations soit égal à la masse molaire de l'élément chimique ; il se trouve que les éléments chimiques ayant même propriété chimique sont les uns au-dessus des autres.

2.4.1.2. John Alexander Reina Newland (1837-1898)

Cet Anglais a proposé, en 1864, une loi dite loi des octaves en partant de la même remarque que de Chancourtois. Il avait classé les éléments chimiques par ordre de masse croissante et il avait remarqué que, tous les 8 éléments, les mêmes propriétés chimiques et physiques réapparaissaient. Sa présentation devant l'académie anglaise ne lui apporta que le ridicule, tant les chimistes de cette société faisaient peu cas de la masse molaire. Certains de ces confrères lui auraient même suggéré d'essayer de faire le même classement, mais en changeant l'ordre des masses molaires par l'ordre alphabétique. Il sera réhabilité très tardivement en recevant la médaille Davy en 1887.

Il convient de remarquer qu'aucun gaz rare n'étant connu à cette époque, les lignes la périodicité était de 7, et non de 8, tout comme les 7 notes de la gamme ; d'où probablement l'appellation d'octave. Il propose la classification suivante :

H	F	Cl	Co & Ni	Br	Pd	I	Pt & Ir
Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Tl
Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba & V	Pb
B	Al	Cr	Y	Ce & La	U	Ta	Th
C	Si	Ti	In	Zr	Sn	W	Hg
N	P	Mn	As	Di & Mo	Sb	Nd	Bi
O	S	Fe	Se	Rh & Ru	Te	Ay	Os

(Di était en fait un mélange de deux lanthanides).

2.4.1.3. Lothar Meyer (1830-1895)

En 1868, L. Meyer, propose une classification intéressante, basée en particulier sur la valence des éléments chimiques ainsi que sur leur masse molaire. Un premier tableau est proposé :

	valence 4	valence 3	valence 2	valence 1	valence 1	valence 2
différence :					Li = 7,07 16,02	(Be = 9,3 ?) 14,7
différence :	C = 12,0 16,5	N = 14,04 16,96	O = 16,00 16,07	F = 19,00 16,46	Na = 23,05 16,08	Mg = 24,0 16,0
différence :	Si = 28,5	P = 31,0 44,0	S = 32,07 46,7	Cl = 35,46 44,51	K = 39,13 46,3	Ca = 40,0 47,6
différence :		As = 75,0 45,6	Se = 78,8 49,5	Br = 79,97 46,8	Rb = 85,4 47,6	Sr = 87,6 9,5
différence :	Sn = 117,6 89,4	Sb = 120,6 87,4	Te = 128,3	I = 126,8	Cs = 133,0 71	Ba = 137,1
	Pb = 207,0	Bi = 208,0			(Tl = 204 ?)	

Ce tableau est remarquablement proche de ce que l'on connaît actuellement ; il manque cependant la colonne du bore dont deux représentants, B et Al étaient pourtant connus de Meyer. Il manque également la prédiction de l'existence de l'élément Ge, entre Si et Sn. Bien que Meyer n'y fasse pas explicitement référence, il remarque cependant la régularité entre les différences de masses d'une ligne à la ligne suivante. Prévoir l'existence d'un élément est un pas qui était à la portée de Meyer et qu'il ne franchira pas.

Meyer propose un second tableau :

	valence 4	valence 6	valence 4	valence 4	valence 4	valence 2	
	Ti = 48	Mo = 92	Mn = 55,1	Ni = 58,7	Co = 58,7	Zn = 65	Cu = 63,5

différence :	42	45	Fe = 56,0 49,2 48,3				44,4
différence :	Zr = 90 47,6	V = 137 47	Ru = 104,3 92,8	Rh = 104,3 92,	Pd = 106,0 93	Cd = 111,9 88,3	Ag = 107,94 88,8
	Ta = 137,6	W = 184	Pt = 197,1	Ir = 197,1	Os = 199,0	Hg = 200,2	Au = 196,7

Ce deuxième tableau est moins intéressant que le premier. On constate néanmoins que même les deux tableaux réunis, il manque les éléments H, B, Al, Cr, Y, Nd, In, La, Ce, Er, Th et U.

Meyer est sur une voie de classification intéressante, qui précède la classification de Mendeleïev de 1 an, mais qui n'est ni globale des connaissances de l'époque, ni prédictive des connaissances à venir. Il obtiendra plus tard une récompense commune avec Mendeleïev, pour qui l'antériorité n'était pas si importante. Cependant, après la mort de Meyer, certains de ses amis ont cherché à mettre en valeur l'antériorité du travail de Meyer sur Mendeleïev. Mendeleïev a alors clairement montré la différence fondamentale entre les deux travaux en insistant sur l'absence de caractère prédictif du travail de Meyer.

2.4.1.4. Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (1834-1907)

La contribution de Mendeleïev va beaucoup plus loin que celle de ses contemporains. L'article en russe (résumé en Allemand) de 1869 contient tous les groupes (sauf les gaz rares). Il a ajouté la colonne du bore au tableau de Meyer. Un autre article en 1871 va « définitivement » établir la classification. Il écrit dans le Journal de la société Russe de Chimie 1869 p 1 : « la première tentative que j'ai faite dans cette direction fut la suivante : j'ai choisi les substances de plus petite masse atomique et je les ai arrangées dans l'ordre croissant de leur masse atomique. A partir de là, il est apparu qu'il semblait exister une périodicité dans les propriétés des substances individuelles et en effet, que si l'on considérait les valences, les éléments se suivent avec une progression constante. »⁵

Groupe I	Groupe II	Groupe III	Groupe IV	Groupe V	Groupe VI	Groupe VII	Groupe VIII
R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RH ₄ RO ₂	RH ₃ R ₂ O ₅	RH ₂ RO ₃	RH R ₂ O ₇	RO ₄
H = 1							
Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
K = 39	Ca = 40	a = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe / Co Ni / Cu
Cu	Zn	b = 68	c = 72	As = 78	Se = 78	Br = 80	
Rb = 85	Sr = 87	?Y = 88	Zr = 90	Nd = 94	Mo = 96	d = 100	Ru / Rh Pd / Ag
Ag = 108	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	I = 127	
Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140				
		?Er = 178	?La = 189	Ta = 182	W = 184		Os / Ir Pt / Au
Au = 199	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208			
			Th = 231		U = 240		

Cette classification contient tous les fondements théoriques de la classification telle que nous la connaissons actuellement.

1) Les éléments des blocs S et P sont positionnés, et un emplacement pour les gaz rares, totalement imprévisibles par Mendeleïev, sera trouvée sans aucune modification du reste du tableau.

⁵ D'après G.B.Kauffman, J. Chem. Educ. 1969 p 128.

2) Les emplacements attribués aux éléments de transition sont en nombre exact, alors qu'un grand nombre n'étaient pas connus. Leur place impose qu'une ligne intermédiaire soit incluse dans le tableau. Actuellement, cette ligne se place entre le bloc S et le bloc P, ce qui est plus rationnel.

3) Les éléments f prennent place comme une nouvelle ligne à intercaler. Trop peu de lanthanides (4 sur 14 dont 1 faux) et trop peu d'actinides (2 sur 14) sont connus pour qu'une insertion exacte puisse être proposée par Mendeleïev. Il n'en demeure pas moins que l'insertion à lieu, au bon endroit, et ne perturbe pas les éléments de transition (Ta, W ...) post-lanthanides qui retrouvent leur place exacte après l'intercalation des lanthanides.

4) De nouveaux éléments sont prédits et certaines de leur propriétés dont leur masse molaire sont prévues par Mendeleïev. Il s'agit là d'une prédiction qualitative et quantitative remarquable.

5) Mendeleïev change d'autorité la masse atomique de certains atomes, dont celle de l'uranium, à juste titre. Il propose, sans réaliser aucune mesure, une masse 240, au lieu de la masse 120 connue à l'époque. On sait maintenant que la masse exacte est 238. C'est un nouveau succès pour la prédiction de Mendeleïev.

Il a moins de chance quand il corrige la masse du tellure qui était connue, à juste titre, comme supérieure à celle de l'iode, l'élément chimique qui le suit. C'est une des trois cas où la masse d'un atome de n° Z est supérieure à celle d'un atome de n° Z+1. Les autres cas sont Ar et K ; Ar n'était pas connu à l'époque et n'a pas gêné Mendeleïev ; le dernier cas est celui du cobalt (58,93) et du nickel (58,69) dont les deux masses étaient connues comme étant égales (58,7).

Si Mendeleïev n'a pas créé, seul, le concept de classification périodique, il ne peut être question d'imaginer qu'il y a eu des co-découvreurs de sa classification. Il s'est aidé des travaux qui l'avaient précédé, mais qui n'avaient pas franchi certaines barrières fondamentales.

ACTIVITÉ N° 2 - Après les travaux de Mendeleïev entourant la classification périodique, qu'est ce qui permet à un chimiste d'affirmer qu'il a découvert un nouvel élément chimique ?

2.5. La découverte de nouveaux éléments chimiques

De son vivant, Mendeleïev eut le plaisir de savoir que trois des éléments dont il avait prévu l'existence furent découverts, et que les propriétés tant physiques que chimiques qu'il avait annoncé pour le corps simple et certain de ces composés étaient les bonnes. Il avait même, dans certains cas, prédit par quelle méthode ces éléments seraient découverts, et cela fut vérifié.

2.5.1. Le gallium

Mendeleïev avait prédit l'existence de l'ékaaluminium et c'est Lecoq de Boisbaudran (1838-1912) qui en fit la découverte. Ce ne fut pas une découverte fortuite et 15 ans de labeur furent nécessaires pour produire les premiers grammes de gallium.

De Boisbaudran utilisait la spectroscopie pour identifier les éléments chimiques et il s'intéressait à la colonne du bore dont il manquait l'ékaaluminium. De nombreuses ressemblances apparaissant entre les spectres atomiques du bore, de l'aluminium et de l'indium, il voulait vérifier sa propre loi sur les « familles de spectres » en recherchant l'ékaaluminium. Il savait que de nombreux minéraux avaient été analysés et donc que l'ékaaluminium n'en figurerait pas parmi les constituants majeurs. Il savait donc qu'il partait à la recherche d'un élément présent à l'état de traces et que son spectroscopie l'aiderait dans ses recherches.

En février 1874, alors qu'il analysait de la blende dans une mine des Hautes Pyrénées, il découvrit que le spectre de flamme d'une dissolution du minerai de zinc possédait deux lignes qu'il n'avait jamais vues auparavant. Il avait même remarqué que ce spectre n'était visible qu'à la très haute température du chalumeau oxydrique, la flamme du bec Bunsen étant insuffisante. De Boisbaudran entreprit donc de traiter quelques centaines de kilogrammes de minerai de zinc pour extraire ce nouvel élément dont il connaissait le spectre électronique. Le minerai fut traité à l'eau régale et le filtrat fut soumis à l'action réductrice du zinc, ce qui lui permit d'éliminer sous forme métallique Cu, As, Pb, Cd, In, Tl, Hg, Se, Ag,

Bi, Sn, Sb et Au. Après avoir neutralisé l'excès d'acidité par action de zinc métallique, il réduisit le filtrat et pu précipiter les hydroxydes de Zn, Al, Fe, Ga, Co et Cr. Toutes ces opérations étaient suivies par spectroscopie de flamme à 417 nm. Il rencontra quelques difficultés pour éliminer le zinc, très abondant car bien que le sulfure de gallium ne précipite pas à partir de solutions ordinaires, dans ces conditions, il co-précipitait avec le sulfure de zinc. Un contrôle très précis du pH permis de résoudre le problème. L'hydroxyde de gallium fut redissout à la potasse et électrolysé. En novembre 1875, de Boisbaudran isolait son premier gramme de gallium. Un peu plus tard, il répétait l'opération sur quelques tonnes de minerai pour extraire les 65 premiers grammes de ce nouvel élément.

Les prédictions de Mendeleiev se révélèrent incroyablement précises :

propriétés de l'ékaaluminium prédites par Mendeleiev	propriétés du gallium trouvées par de Boisbaudran
masse molaire 68	masse molaire 69,9 (actuellement 69,72)
le métal	le métal
densité : 5,9	densité 5,94
bas point de fusion	point de fusion 30,15°C
non volatil	non volatil
non affecté par l'air	non affecté par l'air
décompose la vapeur d'eau si porté au rouge	action sur la vapeur d'eau inconnue
lentement attaqué par les acides et les bases	lentement attaqué par les acides et les bases
oxydes	oxydes
formule Ea_2O_3	formule Ga_2O_3
densité 5,5	densité non déterminée (actuellement, $d = 5,904$)
attaqué par les acides -> des sels de formule EaX_3	attaqué par les acides -> des sels de formule GaX_3
l'hydroxyde est soluble en milieu acide et basique	l'hydroxyde est soluble en milieu acide et basique
sels	sels
tendance à former des sels basiques	tendance à former des sels basiques
le sulfate forme des aluns	le sulfate forme des aluns
précipité de sulfure avec H_2S ou $(NH_4)_2S$	précipité de sulfure avec H_2S ou $(NH_4)_2S$
$EaCl_3$ anhydre plus volatile que $ZnCl_2$	$GaCl_3$ anhydre plus volatile que $ZnCl_2$
L'élément sera probablement découvert par analyse	le gallium fut effectivement découvert à l'aide d'un
spectroscopique	spectroscope

2.5.2. le scandium

Mendeleiev avait prédit l'existence de scandium qui avait appelé l'ekabore. C'est Lars Frederik Nilson (1840-1899) qui le découvrit à Upsala en 1879 alors qu'il travaillait sur l'ytterbium, à la recherche de nouveaux lanthanides. Encore une fois, les prédictions de Mendeleiev se révélèrent très exactes.

propriétés de l'ékabore prédites par Mendeleiev

masse molaire 44

Formera l'oxyde Eb_2O_3 de densité 3,5 ; plus basique que l'alumine et moins que la magnésie ou l'oxyde d'yttrium. Insoluble dans l'eau. Ne devrait pas se décomposer dans le chlorure d'ammonium.

Les sels seront incolores et donneront des précipités gélatineux avec la potasse et le carbonate de sodium. Les sels ne cristalliseront pas bien.

Le carbonate sera insoluble dans l'eau et précipitera probablement sous forme d'un sel basique.

Le sel double de sulfate alcalin ne sera probablement pas un alun.

$EbCl_3$ anhydre devrait être moins volatile que $AlCl_3$ et sa solution aqueuse s'hydrolyser plus facilement que celle de $MgCl_2$.

L'ékabore ne sera probablement pas découvert spectroscopiquement.

propriétés du gallium trouvées par de Nilson

masse molaire 44

L'oxyde de scandium a pour formule Sc_2O_3 et a une densité de 3,86. Il est plus basique que l'alumine et moins que la magnésie et l'oxyde d'yttrium. Il n'est pas soluble dans l'eau et n'est pas décomposé par le chlorure d'ammonium.

Les sels de scandium sont incolores et donnent des précipités gélatineux avec la potasse et le carbonate de sodium. Le sulfate cristallise avec difficulté.

Le carbonate de scandium est insoluble dans l'eau et perd facilement CO_2 .

Le sel double de sulfate alcalin n'est pas un alun.

$ScCl_3$ commence à se sublimer vers $850^\circ C$ alors que $AlCl_3$ sublime vers $100^\circ C$. En solution aqueuse, $ScCl_3$ s'hydrolyse.

Le scandium n'a pas été reconnu par spectroscopie.

2.5.3. Germanium

Le germanium est le troisième éléments dont l'existence fut prédite par Mendeleiev et dont la découverte eu lieu de son vivant. On doit cette découverte à Clements Winkler (1836-1904) en 1886, un chimiste allemand professeur de technologie chimique (génie chimique dirait-on maintenant) et de chimie analytique à l'école des mines de Freiberg. Winkler était un chimiste méthodique et rigoureux qui ne laissait rien au hasard. Alors qu'on lui demandait d'analyser l'argyrodite, connue comme étant un minéral contenant du soufre de l'argent et des traces de mercure, Winkler s'aperçut qu'il manquait systématiquement 7% de masse lors des analyses de ce minerais. Confiant dans la précision de ses analyses, il en conclut que le minéral contenait un élément inconnu. Il pensait que cet élément devait avoir des caractères analytiques voisins de Sn, As et Sb. Il mit en solution cet élément grâce à une fusion alcaline en présence de sulfure et élimina les résidus insolubles. En milieu légèrement acide, il put ensuite éliminer les sulfures d'arsenic et d'antimoine. Cependant il ne put précipiter le nouvel élément. Un jour cependant, il osa mettre une grande quantité d'acide chlorhydrique dans le filtrat contenant cet élément et il eu la surprise de voir apparaître un précipité. Cet élément était, chose rare, plus soluble en milieu acide dilué qu'en milieu acide concentré. Le germanium métal se révéla moins volatile que l'antimoine, mais la grande volatilité de son chlorure explique pourquoi Winkler n'obtenait rien après évaporation du solvant. Le minéral d'argyrodite se révéla être un sulfure double d'argent et de germanium $GeS_2 \cdot 4Ag_2S$. Sa position dans le tableau périodique posa problème car selon ses premiers caractères analytiques, le germanium aurait dû être un métalloïde et Winkler aurait souhaité le positionner entre l'antimoine et le bismuth (on sait maintenant qu'il ne peut exister de tel élément). Le 26 février, Mendeleiev publia les propriétés chimiques que devraient posséder un tel élément et suggéra qu'il s'agissait plutôt d'un ekacadmium ; on sait maintenant qu'il n'existe pas d'ekacadmium, entre Cd et Hg. C'est Richter qui prédit correctement la position du germanium comme étant l'ekasilicium, ce que Lothar Meyer prédit également. L'intérêt de chimistes de grandes renommées sur ses travaux encouragea Winkler à poursuivre l'étude du germanium. Le minerais d'argyrodite étant rares, Winkler dû extraire le germanium de minéral plus pauvre ce qui retarda l'avancement des découvertes, mais il put finalement établir la preuve que le germanium était bien l'ekasilicium dont Mendeleiev avait prédit l'existence dès 1871. Les prophéties de Mendeleiev se révélèrent à nouveau incroyablement correctes :

	ekasilicium	germanium
masse atomique	72	72,3
densité	5,5	5,47
volume atomique	13	13,22
valence	4	4
chaleur spécifique	0,073	0,076
densité du dioxyde	4,7	4,703
volume moléculaire du dioxyde	22	22,16
point d'ébullition du tétrachlorure	< 100°C	86°C
densité du tétrachlorure	1,9	1,887
volume moléculaire du tétrachlorure	113	113,35

ACTIVITÉ N° 3 - Les travaux qui ont mené à la découverte de l'argon ont été menés par Rayleigh et Ramsay entre 1892 et 1903 ; qu'est ce qui leur a permis d'affirmer qu'ils avaient découvert un nouvel élément chimique ?

2.6. Le problème des gaz rares⁶

2.6.1. Où est le problème ?

Les gaz rares se trouvent naturellement dans la dernière colonne du tableau périodique. Cette mise en place ne se fit pas sans douleur. Quand Mendeleïev met en place sa classification périodique, il se base sur deux principes sur lesquels, sa vie durant il ne reviendra pas :

- le numéro d'ordre dans le tableau augmente avec la masse,
- les éléments d'une même colonne doivent avoir des propriétés chimiques comparables.

Rappelons que la notion d'atome n'est pas fermement établie, a fortiori la structure de l'atome, la composition du noyau l'est encore moins ; le concept de numéro atomique tel que nous le connaissons, en terme de nombre de protons contenus dans le noyau, est donc absent ce en quoi il lui est substitué l'ordre par masse croissante. Bien que faux, ce concept est suffisamment vérifié expérimentalement pour que Mendeleïev arrive à ses fins.

Les gaz rares, tels que nous les connaissons maintenant ont très peu d'affinité chimique ; leur réactivité est quasiment nulle ce qui fait que :

- il n'existe pas de composé des gaz rares dans la nature,
- ils sont tous gazeux à température ambiante ce qui ne facilite pas leur manipulation.

2.6.2. Une pré-découverte des gaz rares : l'hélium solaire

La spectroscopie des protubérances du soleil lors de l'éclipse de 1868 permis à Frankland et à Lockyer d'identifier un nouvel élément chimique qu'ils nommèrent hélium. La spectroscopie était une technique purement empirique et permettait de reconnaître un élément chimique par son spectre, considéré alors comme une empreinte digitale. Le spectre de l'hélium n'ayant pas été répertorié, on ne put qu'affirmer qu'il existait un élément chimique identifié par son spectre. Même la probabilité de le découvrir sur terre était une inconnue. L'absence de théorie de la spectroscopie ne permis pas d'obtenir le moindre renseignement sur cet élément. Nous ne pouvons pas considérer que le concept de gaz rare soit né avec cette découverte.

2.6.3. La découverte de l'argon

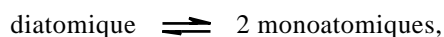
On doit la première activité scientifique sur l'argon à Rayleigh. Ce chimiste s'intéressait à mesurer précisément la densité des gaz. Il arriva au douloureux résultat que le diazote de l'atmosphère (privé de O₂) avait une densité significativement différente de celle de le diazote obtenu par oxydation de l'ammoniac. Il annonça son résultat dans la revue Nature (29 septembre 1892) et conclut sans explication, mais en soumettant le problème à la communauté scientifique. Il travailla seul sur cette énigme pendant deux ans. En Avril 1894, Ramsay lui demanda la permission de travailler sur l'azote atmosphérique ; c'est le début d'une fructueuse collaboration. Rayleigh enlève le diazote de l'air par la méthode de l'étincelle (qui produit des oxydes d'azote) en présence de base (qui fixe l'oxyde d'azote) pendant que Ramsay élimine le diazote par la technique du magnésium chaud (formation de nitrure de magnésium). L'un comme l'autre arrivent à la conclusion que 1% de l'atmosphère est constitué ni de diazote, ni de dioxygène. L'argon isolé est identifié par son spectre. A ce moment, ils seraient en mesure de déclarer avoir isolé un nouvel élément ; ce qu'ils ne firent pas. En effet, ils ne peuvent (comment le pourraient-ils) annoncer aucune propriété chimique de ce nouveau corps qui, de ce fait, est inclassable.

Les hypothèses fusent de toute la communauté scientifique. Dewar postule qu'il s'agit d'un allotrope du diazote, N₃, de même qu'il existe O₃. C'est une hypothèse plausible puisque la masse correspond ; 39,9 annoncé par Ramsay contre 42 pour le triazote. Il est annoncé que ce gaz pourrait également être diatomique, d'un nouvel élément de masse 20. On dira également qu'il peut s'agir d'une combinaison d'éléments situés entre H et Li (infra-béryllium, infra-bore...

Ramsay et Rayleigh vont accumuler les données expérimentales sur leur nouveau corps simple. Sa chaleur spécifique est trouvé égale à 1,6 ce qui tend à prouver, avec la théorie connue à l'époque qu'il s'agit d'un

⁶ J. H. Wolfenden, J. Chem. Educ. 1969, 46, 569 : « The noble Gases and the Periodic Table ».

gaz monoatomique. Des études de densité à différentes températures montrent qu'il ne s'agit pas d'un système du type



du moins pas avec plus que 5% de dimère.

Plusieurs problèmes empêchent la communauté de trancher en faveur d'un nouvel élément :

- il n'appartient à aucune famille d'éléments connus,
- sa masse atomique tendrait à le placer entre K et Ca, ce qui n'a aucune raison d'être, ou alors, il faut accepter une inversion de masse dans la classification périodique, ce qui n'avait déjà pas été accepté par Mendeleïev entre Te et I.

On ira jusqu'à dire qu'un élément chimique qui ne réagit avec rien n'a pas besoin d'avoir une place dans la classification.

2.6.4. Une famille pour l'argon

Cette même année 1895, Ramsay annonce la découverte d'un autre élément semblable à l'argon : l'hélium. Connu par son spectre de l'analyse de la lumière du soleil, Ramsay isole l'hélium terrestre à partir de cleveïte, un minerai d'uranium. Ce n'est plus 1 élément qu'il faut classer, mais 2. L'hélium possède une propriété encore plus intrigante, par diffusion gazeuse, deux hélium sont séparés : tout deux sont identifiés par le même spectre atomique, mais avec masses densités différentes (1,874 et 2,133 par rapport à H₂). Il s'agit bien sûr de ⁴He et d'un mélange de ³He et de ⁴He, mais la notion d'isotopie n'est pas encore présente et le mystère renforce le mystère.

Ramsay et son collaborateur entreprennent de chercher d'autres gaz rares dans l'air. Il leur aura fallu seulement 2 litre d'air liquide pour découvrir le krypton le néon et le métargon. En septembre 1898 Ramsay annonce la découverte du reste de la famille : Kr Ne et Xe sont découverts simultanément. Le métargon est abandonné car c'est un composé du carbone (C₂O), de même masse molaire que Ar, ce qui a pu prêter un moment à confusion.

La conclusion revient au grand Mendeleïev qui, dans sa troisième et dernière version de ses « Principes de chimie » (1905) ajoutera une colonne 0 (avant les alcalins, et non après les halogènes comme on la positionne actuellement) pour loger les gaz rares. Il reconnaît même dans ce livre qu'il s'était trompé en pensant que l'argon pût être du triazote ; « borné » il attribue à l'argon une masse de 38 ; il n'est pas possible qu'il puisse y avoir inversion pense-t-il ; il meurt en 1907 sans connaître la vérité. La polémique est close, les gaz rares sont acceptés. On ne peut dater précisément l'acceptation de l'existence des gaz rares, mais il semble qu'avant 1898 il y avait peu de convaincus, et que vers 1902, tout le monde était tombé d'accord.

ACTIVITÉ N° 4 - De nombreux formats ont été proposés pour la classification périodique ; quel est le format le plus adapté à l'enseignement ?

2.7. Les formats de la classification périodique

2.7.1. Classification officielle (IUPAC)

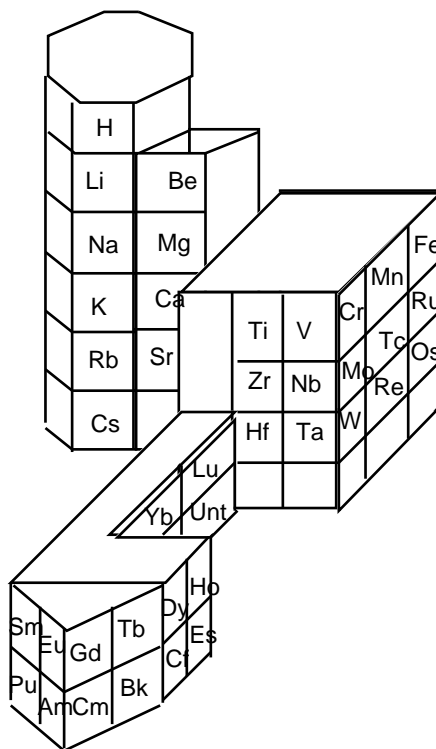
Il existe une classification officielle, proposée par l'IUPAC. Cette dernière est mise à jour périodiquement. La classification actuelle possède 18 colonnes numérotés de 1 à 18 (et non de IA à VIIA et de IB à VIIB comme cela a été longuement le cas). Cette appellation des colonnes ne fait pas l'unanimité, les détracteurs n'acceptant pas que l'azote, de numéro atomique 7 et qui possède 5 électrons de valence puissent être dans la 15e colonne. Ils fustigent par là, la non correspondance entre la caractéristique fondamentale d'un élément chimique, à savoir son nombre d'électrons de valence, et son appartenance à une colonne.

Les masses atomiques sont également normalisées ; les masses acceptés avec la précision reconnue sont consignées dans la classification périodique de l'IUPAC.

Les symboles sont pour la plupart arrêtés depuis longtemps, sauf pour les éléments lourds pour lesquels des querelles de paternités rendent peu lisibles la nomenclature acceptée. Pour l'instant, l'IUPAC propose une nomenclature systématique pour les éléments de numéro atomique supérieur à 100. Cette nomenclature est doublée d'une symbolique à 3 lettres (Une capitale et deux minuscules). A chaque chiffre (de 0 à 9) du numéro atomique est attribué une lettre (0 = N comme Nil, 1 = U comme Un, ...). A élément 103 est ainsi attribué le symbole Unt et le nom unniltrium.

2.7.2. Classification pédagogique

De nombreuses formes ont été proposées ; la plus originale et probablement la moins utile, est en trois dimensions ; elle a été proposée dès 1925 par Courtine⁷ ; elle sera encore proposée encore en 1997, comme une originalité... par des Chinois⁸ :



2.8. Les grandes questions soulevées par le tableau périodique

2.8.1. Comment placer les éléments de transition

Mendeleiev a présenté son tableau en 1871 avec l'hydrogène, puis avec 2 rangées de 7 éléments puis une troisième de K à Ni, et une 4e rangée de 10 éléments du cuivre au brome. De cette façon, il découpe notre 4e période en 2 sous rangées de 10 et 7 éléments ; il aligne ainsi le potassium avec les alcalins qui le précède et avec le cuivre ; cela correspond à la possible valence I du cuivre ; il aligne ensuite Zn sous Ca et Mg, qui ont également de nombreux points communs. Cette concordance entre certains élément comme

⁷ J. Chem. Educ, 1925 107.

⁸ Fu-cheng He, J. Chem. Educ. 1997, 792.

K et Cu, Ca et Zn ... est justifiée du point de vue de Mendeleiev, mais ne correspond pas à notre perception moderne de la classification périodique. En 1924 non plus, on se pose des questions et G.W.Sears⁹ propose, tout en respectant la présentation compacte de Mendeleiev, de marquer la différence entre K et Cu, Ca et Zn ... La classification qui en résulte est la suivante :

O	IA	IB	IIA	IIB	IIIA	IIIB	IVA	IVB	VA	VB	VIA	VIB	VIIA	VIIB	VIII
	H														
He	Li		Be		B		C		N		O		F		
Ne	Na		Mg		Al		Si			P	S		Cl		
Ar	K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		FeCoNi
		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br	
Kr	Rb		Sr		Y		Zr		Cb		Mo		-		RuRhPd
		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I	
Xe	Cs		Ba		La		Ce								
					terre	rares	Hf		Ta		W		-		OsIrPt
					s										
		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		-	
Rd	-		Ra		Ac		Th		Ux		U				

On voit la filiation très fidèle à la présentation de Mendeleiev, mais le refus de mettre dans la même colonne K et Cu, Ca et Zn permet de proposer une solution simple. C'est le début des éléments A et B.

Dans cette disposition, les lanthanides posent également un problème qui n'est pas abordée, mais qui oblige Sears à un artifice. On remarque également que le cérium qui est un lanthanide, n'est pas traité comme tel dans cette table. On note également que Re et 4 éléments artificiels (Tc, At, Fr et Pm) ne sont toujours pas présents.

L'année suivante, W.H.Rodebush¹⁰ accentue encore la différence entre les éléments A et B et propose la première table périodique éclatée, précurseur de la table en 18 colonnes actuelle. La coupure proposée n'est pas, comme on la connaît actuellement entre les éléments du bloc S et du bloc P, ce qui n'avait aucun sens à l'époque, mais Rodebush coupe entre le carbone et l'azote ; il mets ainsi 4 colonnes (Li, Be, B, C), puis les 10 éléments de transition, et 4 colonnes (N, O, F, Ne). Pour Rodebush, une « bonne » table périodique doit respecter 6 conditions :

- 1) être ordonnée suivant les n° atomiques,
- 2) respecter les périodes de Rydberg,
- 3) montrer le regroupement des électrons autour du noyau,
- 4) faire apparaître le nombre d'électrons de valence,
- 5) faire apparaître les réels ressemblances chimiques,
- 6) faire apparaître l'électronégativité.

Dans la classification proposée, la triade du fer (Fe, Co Ni) est toujours présente, et les lanthanides, pour la première fois, sont regroupés de Ce à Lu, ce qui est la définition actuelle des lanthanides, sous le tableau périodique, ce qui est également la présentation actuelle. Bien que d'autres propositions suivront cette table contient tout de la présentation moderne.

Rodebush fait de plus un commentaire très astucieux sur le modèle de Bohr pour lequel il partage le concept de regroupement des électrons, mais pas la notion de mouvement des électrons. Il insiste également sur la nécessité de bien distinguer la valence et le nombre d'électrons de valence. Il regrette seulement que sa présentation ait éloigné le magnésium et le zinc qui ont pourtant une chimie si proche.

La table périodique en 18 colonnes sera proposée sous plusieurs forme par R.H.LeRoy (J. Chem. Educ, 1931 p 2052). Plusieurs propositions sont fournies , une très voisine de celle de Rodebush, mais avec la coupure entre B et C, une autre avec les éléments de transition sur la gauche, la 4e ligne étant :

Ti V Cr Mn Fe Co Ni C Zn Ga Ge As Se Br Kr Rb Sr Y

⁹ J. Chem. Educ, p 173.

¹⁰ J. Chem. Educ 1925, p 381.

Les gaz rares ne sont pas en bout de ligne, et la période n'est pas homogène à notre sens moderne de couche électronique, ce que Rodebush avait déjà senti, voir sa 2^o condition.

LeRoy a même obtenu que sa classification périodique soit publiée en couleur ; rappelons que l'on est en 1931 !

2.8.2. Comment placer les lanthanides

La place des lanthanides a été longtemps esquivée dans les discussions sur la classification périodique. On les groupait dans une case à part, où on leur laissait un petit coin pour eux. Comment intégrer cette famille de 14 éléments (plus de 15% de la classification) dans la logique de l'ensemble ? J.E.Stareck¹¹ propose une table qui se soucie de cette intégration globale. Même si l'arrangement proposé diffère considérablement de l'arrangement moderne, le problème a le mérite d'être posé. Il crée des familles en « V » ; V comme la forme des deux lignes brisées qui la constitue.

figure 2 p 1623

La première famille en « V » est constituée de Cr Mn Fe Co Ni Cu ; de nombreuses raisons expérimentales permettent de grouper ces éléments ; tous existent sous forme de complexes carbonyles à 18 électrons, ils présentent de nombreux complexes diamagnétiques. Les familles analogues en « V » sont proposées (Mo, Ma, Ru, Rh, Pd) et (W, Re, Os, Ir Pt). La famille des lanthanides, pour la première fois bien énoncée, c'est-à-dire de Ce à Lu est également proposée en « V ». Ce regroupement a une justification expérimentale, comme la présence de sels isomorphes de formule $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et d'autres. Le lanthane est rejeté de cette famille car, comme Sc et Y, ne donne pas ces sels isomorphes, pas plus qu'il n'a de composés paramagnétiques ou de complexes colorés. Enfin, pour la première fois encore, on trouve la proposition de considérer Th, Pa et U comme le commencement d'une famille en « V » similaire à celle des lanthanides. Ce qui deviendra la famille des actinides, ou éléments 5f, est enfin reconnu comme l'analogue des lanthanides, ou éléments 4f.

Sans l'aide de la mécanique quantique, les seules connaissances expérimentales ont donc permis de mettre en place la totalité des attributs de la classification périodique moderne.

2.8.3. Information devant être présentes dans une classification périodique

Mendeleiev a posé sa table comme une simple mise en ordre des éléments chimiques ; petit à petit, la table périodique est devenue l'élément central d'informations du chimiste. Dès 1926,¹² de nombreuses informations sont présentes dans la classification périodique. Le symbole chimique, le nom, le numéro atomique, la masse molaire, les principales valences, la masse spécifique, les températures de fusion et d'ébullition du corps simple, et le nombre d'électrons dans les différentes couches et, s'il y a lieu, le nombre d'atomes dans la molécule de corps simple (2 pour le brome par exemple).

Le nombre et la variété d'informations va s'accroître et l'on trouve de nos jours des tableaux spécifiques contenant de nombreuses autres informations, comme par exemple les structures cristallographiques des corps simples.

ACTIVITÉ N° 5 - Quels grandes découvertes physico-chimiques ont failli remettre en question la classification périodique ?

2.9. Le numéro atomique vient supplanter la masse atomique

Moseley en 1912 - 1914 fera une démonstration expérimentale, par la technique des rayons X, du bien fondé du classement de Mendeleiev. Moseley est capable, grâce à cette nouvelle technique, d'attribuer

¹¹ J. Chem. Educ. 1932, 1625-35.

¹² J. Chem. Educ, 1926, 553.

expérimentalement un numéro atomique aux éléments chimiques. Il montre qu'il y a linéarité entre le carré des numéros atomiques des atomes et l'émission X des éléments chimiques.

Mendeleïv n'a pas vécu assez longtemps pour suivre l'introduction du concept de numéro atomique qui vint supplanter l'ordre par les masses molaires dans le tableau périodique. Ainsi, les trois inversions de masses (Ar/K ; Co/Ni ; Te/I) restituent-elles une cohérence complète à cet ordre empirique des masses molaires.

2.10. Le problème des isotopes et de la radioactivité¹³

C'est la fin du XIXe siècle, la classification périodique s'est affirmée et sa forme va encore longtemps évoluer. Une nouvelle découverte va profondément secouer cette classification : Henri Becquerel (1852-1908) découvre que les sels d'uranium émettent un rayonnement (1896). Cette propriété de ce que nous appelons aujourd'hui l'élément chimique uranium est fondamentale puisque l'élément chimique uranium, quelque soit la combinaison chimique dans laquelle il est engagé, se comporte de façon identique vis-à-vis de la radioactivité. C'est la première fois qu'une telle remarque est effectuée ; c'est une propriété indépendante de la combinaison chimique : cette propriété est également invariante avec la température, la dissolution, et ne dépend que de la quantité d'uranium présent dans l'échantillon (Marie Curie, Paris 1898). La radioactivité est donc une propriété de l'élément chimique uranium, et non de l'atome ou du corps simple.

La chimie, et avec elle une partie de la physique, sont prêts pour affronter le XXe siècle. Les cinq points suivants témoignent de la profonde révolution scientifique qui s'annonce :

- (1) L'élément chimique qui se décompose se transmute-t-il ? Sommes-nous revenu au temps des alchimistes.
- (2) Il va apparaître des familles d'isotopes : où les mettre dans la classification périodique.
- (3) Ces découvertes fondamentales appellent à elles seules toute les questions sur la constitution de l'atome.
- (4) L'atome est-il « a-tome », c'est-à-dire insécable ?
- (5) La radioactivité et la désintégration des atomes auront-elle une utilité ?

Découvert en 1828 par Berzelius, le thorium est étudié, du point de vue de la radioactivité, au Canada en 1902 par Ernest Rutherford (1871-1937) et par Frederik Soddy (1877-1956). Ils montrent que d'un échantillon « ordinaire » de thorium, on peut extraire du « thorium X » radioactif et qu'il reste du thorium non radioactif. Au bout de quelques jours, ce thorium non radioactif devient à nouveau radioactif ; une conclusion s'impose : le thorium non radioactif se transforme en thorium radioactif. On montrera que le thorium est à la tête d'une famille de 40 substances nouvelles, toutes répondant à la définition d'élément chimique. Où mettre tous ces éléments dans la classification périodique. Le travail de Mendeleïev ne va-t-il pas voler en éclat ? On finira par mettre le « thorium X » dans la case du radium (caractérisé depuis 1902 par Marie Curie), ainsi que le « mésothorium I ». Les « thorium » A et C' vont dans la case du Plomb... Soddy forge en 1913 le nom isotope, ce qui signifie : « qui est au même endroit ». Chaque case du tableau périodique est donc habitée par plusieurs substances qui ont les mêmes propriétés chimiques, mais des masses différentes. C'est un concept complètement révolutionnaire puisque, avec Mendeleïev, l'élément chimique était défini et classé par sa masse. De plus, il est étonnant que ce travail ait pu être mener à bien en quelques années puisque, par nature, aucune de ces substances ne peut être pure car, sitôt isolée, elles se contaminent des substances filles issues d'elle-même par désintégration radioactive.

¹³ O. U. Anders, J. Chem. Educ 1964, 41, 522.