Chapitre II : Atomes polyélectroniques et Classification Périodique

Plan :

****

IV- EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DES ELEMENTS DANS LA CLASSIFICATION PERIODIQUE 3

1- Energie d'ionisation 3
a- Définition 3
b- Evolution de l'énergie d'ionisation 4
c- Interprétation qualitative 5
d- Interprétation à l'aide de la notion d'orbitale atomique et de son énergie 5

2- Energie d'attachement électronique et affinité électronique 8
a- Définition 8
b- Evolution de l'affinité électronique 9
c- Interprétation qualitative 9
d- Interprétation générale à l'aide de la notion d'orbitale atomique et de son énergie 10

3- Electronégativité 10
a- Définition 10
b- Echelles d'électronégativité 10
c- Evolution de l'électronégativité 11
d- Interprétation de l'évolution de l'électronégativité 11
e- Intérêt de l'électronégativité : notion de charge partielle et de moment dipolaire 11

4- Rayon atomique 13
a- Définition 13
b- Evolution générale 14
c- Interprétation 14

5- Polarisabilité 15
a- Définition 15
b- Evolution 16
c- Intérêt 16

6- Evolution des propriétés physiques des éléments de la classification périodique (résumé) 17

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 17 pages.

Chapitre II : Atomes polyélectroniques et Classification Périodique

Le but de ce paragraphe est d'étudier l'évolution de certaines ***propriétés physiques*** des éléments de la classification périodique telles que :

- ***l'énergie d'ionisation*** :
  - grandeur physique expérimentale permettant de définir une échelle d'***électronégativité*** (***Mulliken***) ;
  - grandeur physique permettant également d'accéder ***avec une bonne approximation*** aux niveaux énergétiques des orbitales atomiques ;
- ***l'affinité électronique*** :
  - grandeur physique expérimentale permettant, avec la précédente, de définir une échelle d'***électronégativité*** (***Mulliken***) ;
  - grandeur physique permettant également d'accéder ***grossièrement*** aux niveaux énergétiques des orbitales atomiques.
- ***l'électronégativité*** :
  - grandeur physique permettant d'interpréter l'existence de ***moment dipolaire permanent*** dans les molécules et donc les interactions électrostatiques attractives intermoléculaires à l'origine de la cohésion de la matière (états physiques solide ou liquide) et des phénomènes mis en jeu lors de la solvatation d'un soluté :
    - Forces de ***Keesom***, forces entre moments dipolaires ***permanents*** et moments dipolaires ***permanents***
  - grandeur physique permettant de prévoir le caractère ionique d'une liaison entre deux atomes ;
  - grandeur physique permettant également de prévoir l'existence de sites ***électrophile/nucléophile***.
- ***le rayon atomique*** :
  - grandeur physique dont l'évolution dans la classification périodique dont l'évolution est interprétée à partir de celle du ***rayon d'orbitale atomique*** ;
  - grandeur physique permettant d'interpréter l'évolution de la ***polarisabilité***.
- ***la polarisabilité*** :
  - grandeur physique permettant d'interpréter l'existence de ***moment dipolaire induit*** dans les molécules et donc les interactions électrostatiques attractives intermoléculaires, ou des phénomènes mis en jeu dans la solvatation d'un soluté :
    - Forces de ***Debye***, forces entre moments dipolaires ***permanents*** et moments dipolaires ***induits*** ;
    - Forces de ***London***, forces entre moments dipolaires ***induits*** et moments dipolaires ***induits***.
  - grandeur physique permettant d'expliquer la rupture possible de liaisons chimiques covalentes.

L'étude porte également sur l'évolution de certaines ***chimiques*** des éléments de la classification périodique exposées en séances de TP-cours :

- ***combustion*** de quelques corps simples dans le dioxygène et obtention d'***oxydes*** à caractère dans l'eau :
  - ***acide*** : dioxyde de carbone, dioxyde de soufre par exemple ;
  - ***basique*** : oxyde de sodium, oxyde de magnésium ;
  - voire ***amphotère*** :oxyde d'aluminium ;
- ***caractère réducteur*** des métaux alcalins ou alcalino-terreux et de la plupart des métaux en général ;
- ***caractère oxydant*** des dihalogènes, du soufre ou du dioxygène ;
- réactions de ***précipitation*** de cations métalliques en milieu basique ou en présence d'anions

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 17 pages.

- réaction de ***complexation*** mettant en jeu un métal ou un cation métallique se liant à une molécule ou un anion, nommés ***ligand***. Lorsque le complexe est ionique, il est alors soluble dans l'eau.

Un certain nombre de grandeurs physiques concernant l'atome sont mesurées expérimentalement. Le ***modèle de Slater*** permet d'interpréter l'évolution générale de ces propriétés physiques observée pour les éléments de la classification périodique. Ce modèle n'est plus au programme que des classes de PCSI. Seules la notion de constante d'écran est développée en classe de Spéciale PC.

IV-Evolution des propriétés physiques des éléments dans la classification périodique

1- Energie d'ionisation

a- *Définition*

i- *Energie de première ionisation*

L'***énergie de première ionisation ou potentiel d'ionisation*** est l'***énergie minimale*** nécessaire à fournir à un atome M dans l'état gazeux (et dans son état fondamental) pour lui arracher un électron et obtenir le cation M^+ dans l'état gazeux (et dans son état fondamental).

La température est donc fixée à 0 K (***énergie minimale***). Les énergies cinétiques de l'atome, de son ion et de l'électron éjecté sont alors nulles.

L'***énergie de première ionisation ou potentiel d'ionisation*** est donc liée à la transformation suivante :

$$M_{(g)} \xrightarrow[0K]{E_{1\text{ière ionisation}}} M^+_{(g)} + e^-$$

L'***énergie d'ionisation*** est égale à la différence des ***énergies électroniques*** des électrons de valence de $M^+_{(g)}$ et $M_{(g)}$.

En effet :
- les noyaux sont supposés être immobiles et de même énergie (température fixée à 0 K) ;
- l'énergie cinétique de l'électron éjecté est nulle (température fixée à 0K) ;
- les électrons de cœur ont la même énergie.

L'***énergie d'ionisation*** est une grandeur positive : la transformation est donc ***endothermique*** car le cation M^+ est moins stable que l'atome M (moins d'électrons).

On montre dans le ***cours de thermochimie*** que l'énergie de première ionisation dépend peu de la température (***approximation d'Ellingham***). Ainsi la valeur expérimentale mesurée à 298 K est peu différente de celle définie à 0 K.

Expérimentalement, on mesure cette énergie à partir de l'énergie de photons incidents et de la ***mesure*** de l'énergie cinétique de l'électron éjecté selon la relation :

$$h\upsilon_{abs} = \frac{hc}{\lambda_{abs}} = E_{1\text{ière ionisation}} + \varepsilon_{\text{cinétique } e^- \text{ éjecté}}$$

L'***énergie de première ionisation*** donne avec une « bonne » approximation une valeur expérimentale de l'énergie de l'orbitale atomique sur laquelle se situait initialement l'électron éjecté.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 17 pages.

ii- Energie de n^ième ionisation

Pour les atomes, hormis l'hydrogène, possédant plusieurs électrons, on définit des ***énergies de n^ième ionisation*** correspondant à la transformation suivante :

$$M_{(g)}^{(n-1)+} \xrightarrow[0K]{E_{n\text{ième}_{\text{ionisation}}}} M_{(g)}^{n+} + e^-$$

L'***énergie de n^ième ionisation*** est donc l'énergie ***minimale*** à fournir à l'ion $M_{(g)}^{(n-1)+}$ dans l'état gazeux (et dans son état fondamental) pour lui arracher un électron et obtenir ainsi l'ion M^{n+} dans l'état gazeux (et dans son état fondamental).

L'***énergie de n^ième ionisation*** est donc, elle aussi, définie à 0 K.

Les ***énergies de n^ième ionisation*** augmentent lorsque n augmente car le nombre d'électrons « arrachés » étant de plus en plus grand, il est alors de plus en plus difficile d'arracher un électron à une espèce cationique $M_{(g)}^{(n-1)+}$, chargée positivement.

Les ***énergies de n^ième ionisation*** permettent d'obtenir avec une « bonne » approximation une valeur expérimentale de l'énergie d'orbitale atomique décrivant des électrons d'énergie de plus en plus basse.

Par exemple l'***énergie de 3^ième ionisation*** des éléments de transition du bloc d, de configuration électronique générale dans leur état fondamental, $[GR]ns^2\ (n-1)d^x$ avec $1 \leq x \leq 10$ permet d'obtenir donne une valeur expérimentale de l'énergie des orbitale atomique (n-1)d.

En effet, l'énergie de 3ième ionisation de ces éléments correspond à la transformation :

$$M^{2+\circ}: [GR]ns^0\ (n-1)d^x \rightarrow M^{3+\circ}: [GR]ns^0\ (n-1)d^{x-1}$$

On a alors :

$$E_{1\text{ière}_{\text{ionisation}}} \approx -\varepsilon_{OA\ d}$$

b- Evolution de l'énergie d'ionisation

L'***énergie de première ionisation*** augmente de façon générale :

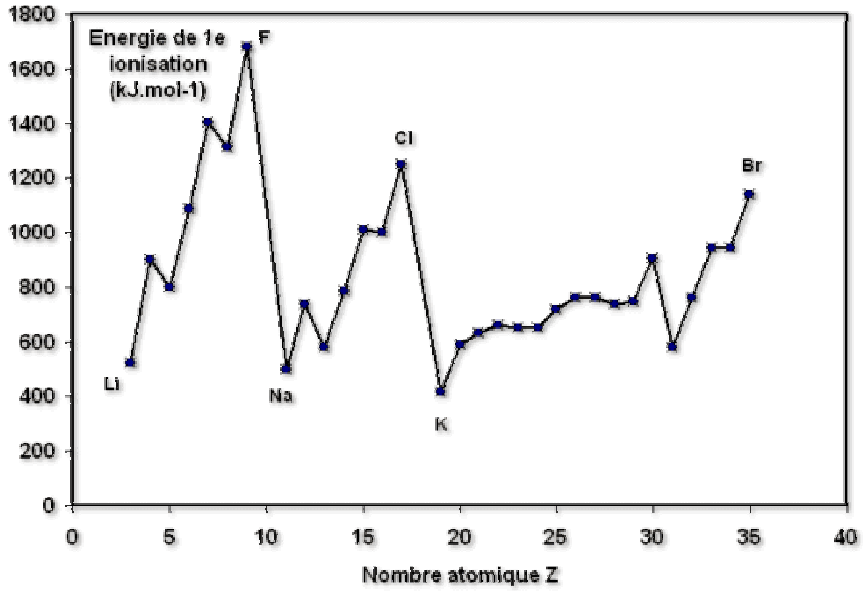
- dans une ***période*** de la classification périodique de la gauche vers la droite,
- et dans une ***colonne*** de bas en haut.

On note cependant, par rapport à cette évolution générale, des irrégularités et une ***diminution*** de l'énergie de première ionisation lors :

- du passage de la ***seconde*** à la ***troisième*** colonne (par exemple passage du béryllium au bore) ;
- ainsi que lors du passage de la ***cinquième*** à la ***sixième*** colonne (par exemple passage de l'azote à l'oxygène).

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 17 pages.



Evolution de l'énergie d'ionisation
des premières périodes la classification périodique

c- *Interprétation qualitative*

Les éléments situés à « gauche » de la classification périodique sont des ***métaux réducteurs*** et s'ionisent très facilement. Leurs cations sont alors ***iso-électroniques*** du gaz rare le plus proche qui les précède.

Des éléments situés à « droite » de la classification sont au contraire des ***oxydants***. Ils ont donc tendance à se réduire, en captant des électrons et devenant ainsi ***iso-électroniques*** du gaz rare qui les suit. Il est donc difficile d'arracher à ce type d'élément un électron, d'où leur énergie d'ionisation élevée.

Dans une même colonne, les éléments situés en bas de la colonne s'ionisent plus facilement que les éléments en haut de la colonne. En effet, la variation de charge électronique reste minime pour un atome de numéro atomique élevé.

d- *Interprétation à l'aide de la notion d'orbitale atomique et de son énergie*

i- *Théorème de Koopmans*

On démontre dans le ***théorème de Koopmans*** que l'énergie de première ionisation est peu différente de l'opposé de l'énergie de l'orbitale atomique la plus haute occupée par un électron de valence :

$$E_{1\text{ière ionisation}} \approx -\varepsilon_{\text{OA la plus haute occupée}}$$

Le ***théorème de Koopmans*** se démontre en supposant que :

- les énergies des électrons de cœur de l'atome et de son cation sont égales ;
- les énergies des électrons de valence de l'atome et de son cation sont peu différentes.
- les noyaux de l'atome M et du cation M^+ étant immobiles ont même énergie.

Considérons l'exemple de l'atome de lithium de configuration électronique $1s^2 2s^1$ dans son état fondamental. Le cation lithium, Li^+, obtenu après ionisation est de configuration électronique : $1s^2 2s^0$.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 17 pages.

L'énergie de première ionisation du lithium est égale à l'écart énergétique suivant :

$$E_{1^{ière}\,ionisation} = E\left(Li^+_{(g)} + e^-\right) - E\left(Li_{(g)}\right)$$

L'énergie de première ionisation étant l'énergie minimale à apporter à l'atome pour lui « arracher » un électron, les noyaux sont immobiles ainsi que l'électron éjecté. L'énergie cinétique de l'électron éjecté est donc nulle. Les noyaux ont même énergie nucléaire.

L'énergie du lithium et de son cation correspondent donc aux énergies électroniques :

$$E_{1^{ière}\,ionisation} = E_{e^-}\left(Li^+_{(g)}\right) - E_{e^-}\left(Li_{(g)}\right)$$
$$\text{avec } E_{e^-}\left(Li^+_{(g)}\right) = 2\times\varepsilon_{1s}\left(Li^+_{(g)}\right) + 0\times\varepsilon_{2s}\left(Li^+_{(g)}\right)$$
$$\text{et } E_{e^-}\left(Li_{(g)}\right) = 2\times\varepsilon_{1s}\left(Li_{(g)}\right) + 1\times\varepsilon_{2s}\left(Li_{(g)}\right)$$

On peut supposer que les électrons de cœur du lithium et de son cation ont même énergie car étant très « proches » du noyau, leur énergie n'est pas affectée par la présence ou l'absence de l'électron 2s de valence.
Soit :

$$\varepsilon_{1s}\left(Li^+_{(g)}\right) = \varepsilon_{1s}\left(Li_{(g)}\right)$$

On en déduit donc sur l'exemple du lithium :

$$\boxed{E_{1^{ière}\,ionisation} = -\varepsilon_{2s}\left(Li_{(g)}\right)}$$

Remarque :

On a dans le cas des alcalins une égalité « stricte » entre l'énergie de première ionisation et celle de l'orbitale atomique la plus haute occupée par l'électron de valence.

Considérons maintenant l'exemple de l'atome de béryllium de configuration électronique : $1s^2 2s^2$ dans son état fondamental.
Le cation béryllium, Be^+, obtenu après ionisation est de configuration électronique : $1s^2 2s^1$.
L'énergie d'ionisation est donc égale à l'écart énergétique suivant :

$$E_{1^{ière}\,ionisation} = E\left(Be^+_{(g)} + e^-\right) - E\left(Be_{(g)}\right)$$

L'énergie de première ionisation étant l'énergie minimale à apporter à l'atome pour lui « arracher » un électron, les noyaux sont immobiles ainsi que l'électron éjecté. Son énergie cinétique est donc nulle. L'énergie du lithium et de son cation sont donc les énergies électroniques :

$$E_{1^{ière}\,ionisation} = E_{e^-}\left(Be^+_{(g)}\right) - E_{e^-}\left(Be_{(g)}\right)$$
$$\text{avec } E_{e^-}\left(Be^+_{(g)}\right) = 2\times\varepsilon_{1s}\left(Be^+_{(g)}\right) + 1\times\varepsilon_{2s}\left(Be^+_{(g)}\right)$$
$$\text{et } E_{e^-}\left(Be_{(g)}\right) = 2\times\varepsilon_{1s}\left(Be_{(g)}\right) + 2\times\varepsilon_{2s}\left(Be_{(g)}\right)$$

On peut supposer que les électrons de cœur du béryllium et de son cation ont même énergie car étant très « proches » du noyau, leur énergie n'est pas affectée par la présence ou l'absence du nombre d'électron de valence.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 17 pages.