

Évolution des propriétés atomiques dans la classification périodique des éléments

Historiquement, la classification périodique des éléments émerge du constat des analogies entre les propriétés chimiques des éléments (cf. TP Evolution des propriétés chimiques dans la classification périodique). Dans ce TP, nous allons présenter l'évolution de quelques propriétés atomiques (énergie d'ionisation, affinité électronique, électronégativité) dans la classification périodique. On s'appuie pour cela sur l'utilisation d'une banque de données sur les éléments chimiques présente sur le site suivant : <http://www.elementschimiques.fr/>

I. Energie d'ionisation

1) Première ionisation

a) Définition

L'énergie de première ionisation, notée EI_1 , est l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome gazeux dans son état fondamental pour lui arracher un électron selon le processus : $X \rightarrow X^+ + e^-$ avec $EI_1 = E(X^+) - E(X)$ en considérant l'électron (e^-) à l'infini sans énergie cinétique.

Cette énergie s'exprime à l'échelle atomique en eV. Pour l'atome d'hydrogène, par exemple, l'énergie d'ionisation vaut 13,6 eV. A l'échelle macroscopique, elle s'exprime pour une mole d'atomes en kJ/mol à l'aide du nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ molécules dans une mole.

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad \xrightarrow{\times N_A} \quad \equiv 96,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'énergie de première ionisation est toujours positive : le cation isolé (X^+) est toujours moins stable que l'atome isolé (X). Elle est d'autant plus grande que l'électron arraché est plus fortement lié au noyau.

b) Analyse selon une ligne

☞ A l'aide de la banque de données, compléter le tableau ci-dessous correspondant aux atomes de la seconde période.

Atomes	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
EI_1 (kJ / mol)								

☞ Quelle est l'évolution de l'énergie de première ionisation au sein d'une ligne ?

.....
.....

Il est logique de constater que le gaz noble (Ne), de configuration électronique saturée stable, perd difficilement un électron (EI_1 élevée); tandis que l'alcalin (Li) au contraire cède facilement un électron (EI_1 faible) afin d'avoir la configuration électronique stable du gaz noble le plus proche (He).

c) Analyse selon une colonne

☞ A l'aide de la banque de données, compléter le tableau ci-dessous correspondant aux atomes de la 17^{ème} colonne (famille des halogènes).

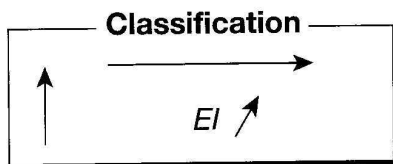
Atomes	EI_1 (kJ / mol)
F	
Cl	
Br	
I	
At	

☞ Quelle est l'évolution de l'énergie de première ionisation au sein d'une colonne ?

.....
.....

Il est logique de constater que plus l'atome est volumineux (Z élevé), plus les électrons externes (plus grand nombre quantique principal) sont éloignés du noyau et donc moins liés à celui-ci (EI_1 plus faible).

d) Evolution



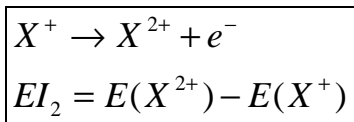
L'énergie de première ionisation augmente de gauche à droite au sein d'une ligne et de bas en haut au sein d'une colonne.

2) Autres ionisations

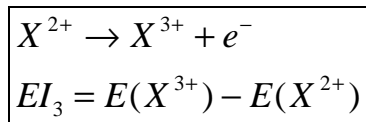
a) Définition

A part l'atome d'hydrogène, tous les atomes possèdent un nombre d'électrons supérieur à un : il est donc possible de leur arracher plus d'un électron. On définit alors des énergies d'ionisation successives :

- seconde ionisation, notée EI_2 , selon le processus :



- troisième ionisation, notée EI_3 , selon le processus :



- etc.

b) Evolution

- ☞ A l'aide de la banque de données, compléter le tableau ci-dessous correspondant à l'atome de carbone (en kJ/mol).

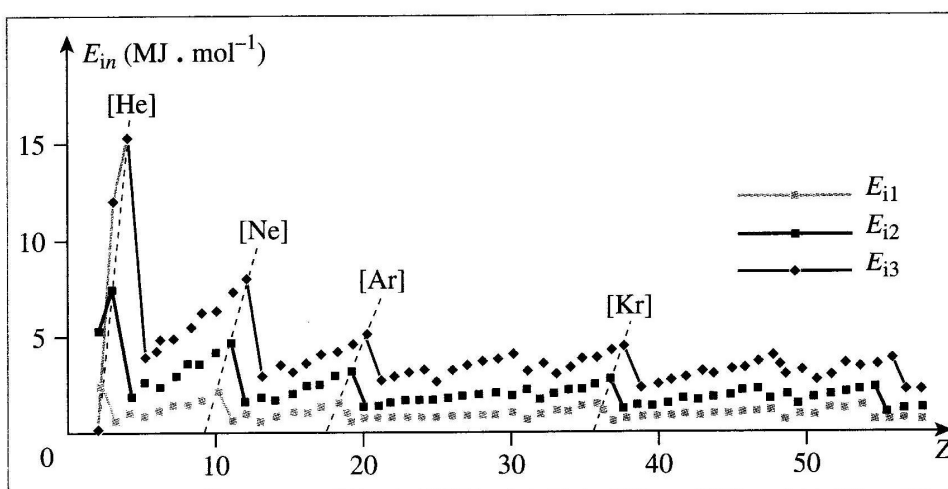
EI_1	EI_2	EI_3	EI_4	EI_5

- ☞ Expliquer l'évolution des énergies d'ionisation successives pour cet atome

.....

.....

Au sein de la classification périodique ces énergies d'ionisation successives suivent la même évolution que l'énergie de première ionisation.



3) Applications

- Rappeler la définition de l'énergie de première ionisation.
- L'énergie de première ionisation du néon vaut : $EI_1 = 21,5eV$. Donner sa valeur en kJ/mol.
- Le cation obtenu est-il plus stable que l'atome initial ? Justifier.
- L'énergie de première ionisation du néon est la plus élevée des énergies de première ionisation des atomes de la seconde période. Proposer une justification simple.

Données : $1 eV = 1,6 \times 10^{-19} J$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} mol^{-1}$.

II. Affinité électronique

1) Energie d'attachement électronique

L'énergie de premier attachement électronique, notée E_{att1} , est l'énergie mise en jeu lors de la capture d'un électron par un atome gazeux selon le processus : $X + e^- \rightarrow X^-$ avec $E_{att1} = E(X^-) - E(X)$.

Cette réaction peut être endothermique ($E_{att1} > 0$) ou exothermique ($E_{att1} < 0$) et l'énergie associée est très difficile à mesurer contrairement aux énergies d'ionisations.

D'autres électrons peuvent ensuite être captés selon les processus :



- etc.

On constate que ces énergies d'attachement électronique successives (E_{atti} avec $i > 1$) sont toujours positives.

☞ Proposer une explication.

.....
.....

2) Affinité électronique

Parmi les diverses énergies d'attachement électronique, la première (E_{att1}) a été retenue pour définir la capacité d'un atome à fixer un électron.

L'affinité électronique, notée $A.E.$, est définie par la relation : $A.E. = -E_{att1}$.

Ce choix de signe se traduit par la volonté de trouver une affinité électronique positive pour des atomes qui captent facilement un électron.

L'évolution de l'affinité électronique est plus difficile à interpréter que celle de l'énergie d'ionisation. On peut cependant remarquer que les halogènes (17^{ème} colonne) sont les atomes qui fixent le plus facilement un électron supplémentaire ($A.E. > 0$ élevée) pour donner des ions halogénures (F^- , Cl^- , Br^- , I^-). Par contre les gaz nobles (18^{ème} colonne) et les alcalino-terreux (2^{ème} colonne) fixent difficilement un nouvel électron ($A.E. < 0$ faible).

☞ Proposer une explication.

.....
.....

3) Applications

a) Rappeler les définitions de l'énergie de premier attachement électronique et de l'affinité électronique.

b) L'affinité électronique du chlore vaut : $A.E. = 3,5 \times 10^2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En déduire l'énergie de premier attachement électronique du chlore et l'exprimer en eV.

c) L'anion obtenu est-il plus stable que l'atome initial ? Justifier.

d) L'énergie de premier attachement électronique du chlore est la plus négative des énergies de premier attachement électronique des atomes de la 3^{ème} période. Proposer une justification simple.

Données : $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

III. Electronégativité

L'électronégativité, notée χ , est une grandeur sans dimension qui traduit la capacité d'un atome à attirer vers lui le doublet d'électrons qui le lie à un autre atome.

Il existe plusieurs échelles d'électronégativité. Les valeurs numériques des constantes qu'elles font intervenir peuvent être ajustées pour que chaque atome ait une électronégativité du même ordre de grandeur dans les différentes échelles.

1) Echelle de Mulliken

L'électronégativité de Mulliken est définie par :
$$\chi_M = k_M \left(\frac{EI_1 + A.E.}{2} \right)$$

La constante k_M s'exprime en eV^{-1} ou en $\text{kJ}^{-1}.\text{mol}$ (unité opposée aux unités de EI_1 et $A.E.$). A l'origine, Mulliken a proposé $k_M = 1\text{eV}^{-1}$ (échelle absolue).

L'électronégativité de Mulliken peut-être reliée à l'aptitude d'un atome à céder ou à capter des électrons et donc à son caractère réducteur ou oxydant.

- Un atome au caractère réducteur marqué cède facilement un électron (EI_1 faible) mais accepte difficilement un électron ($A.E. < 0$ faible). Par conséquent son électronégativité est faible.
- Un atome au caractère oxydant marqué cède difficilement un électron (EI_1 élevée) mais accepte facilement un électron ($A.E. > 0$ élevée). Par conséquent son électronégativité est forte.

2) Echelle de Pauling

Pauling a exprimé l'électronégativité à partir des propriétés énergétiques des molécules diatomiques. Son modèle repose sur la connaissance de leurs énergies de dissociation (cf. encadré ci-contre).

Cette échelle, qui n'est pas à votre programme, est la plus couramment utilisée par les chimistes.

Dans l'échelle de Pauling, la différence d'électronégativité entre deux éléments A et B :

$$\Delta\chi_P = \chi_P(A) - \chi_P(B)$$

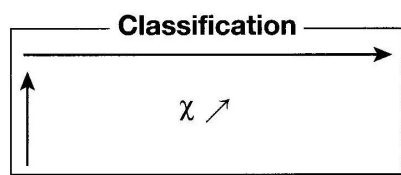
dépend des énergies de dissociation D_{ij} des molécules diatomiques correspondantes :

$$|\Delta\chi_P| = 0,102 \cdot \sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}}$$

lorsque les D_{ij} sont en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3) Evolution

Les variations des différentes électronégativités dans la classification périodique sont très semblables quelle que soit l'échelle utilisée.



L'électronégativité croît lorsqu'on se déplace de la gauche vers la droite et du bas vers le haut de la classification périodique.

4) Applications

- **Electronégativité de Mulliken de l'oxygène**

- Rappeler la définition de l'électronégativité et donner l'expression de l'électronégativité de Mulliken.
- Mulliken propose pour l'oxygène une électronégativité égale à $\chi = 7,54$ associée à une énergie de première ionisation valant $13,6\text{eV}$ avec $k_M = 1\text{eV}^{-1}$. En déduire la valeur de l'énergie de premier attachement électronique de l'oxygène en eV puis en kJ/mol.
- L'électronégativité de Mulliken a été ajustée afin d'avoir le même ordre de grandeur que celle de l'échelle de Pauling soit $\chi' = 3,44$. En déduire la valeur de k_M' retenue en eV^{-1} .

- **Evolution de l'électronégativité**

- A l'aide de la banque de données, compléter le tableau ci-dessous correspondant aux atomes de sodium et de chlore :

Atomes	$EI_1(\text{kJ/mol})$	$EI_1(\text{eV})$	$A.E.(\text{kJ/mol})$	$A.E.(\text{eV})$
Na				
Cl				

- A quelles familles appartiennent ces deux atomes ?
- Déterminer leur électronégativité de Mulliken ($k_M = 1\text{eV}^{-1}$).
- Le chlore est-il plus ou moins électronégatif que le sodium ? Justifier.
- Quel est l'atome dont le caractère réducteur est le plus marqué ? Justifier.