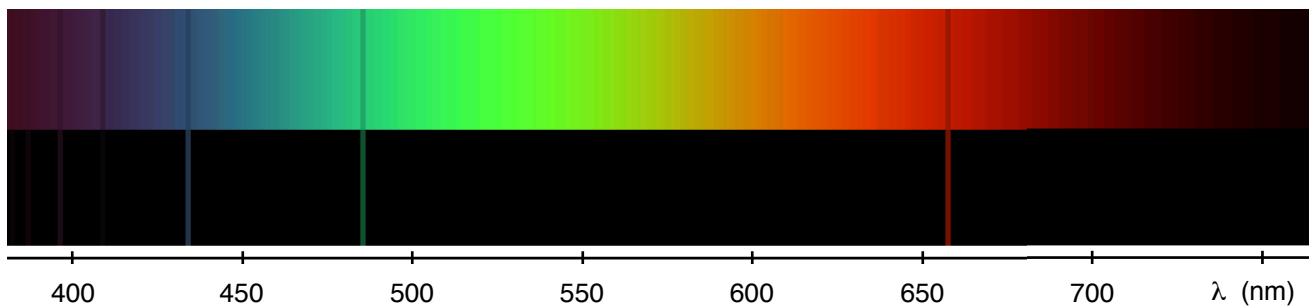


A.I - CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

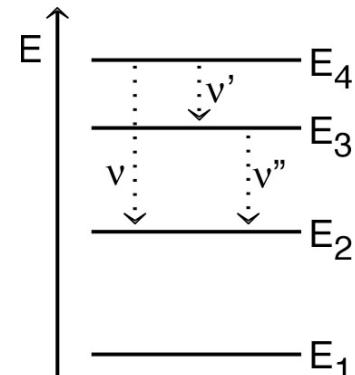
1. Niveaux d'énergie et périodicité des propriétés

- Les spectres lumineux des atomes isolés (gaz) sont constitués de raies dont les fréquences sont caractéristiques des propriétés de ces atomes.



Or, l'énergie lumineuse est quantifiée : une onde lumineuse de fréquence ν ne peut être émise que par "paquets" (photons) d'énergie $E_\gamma = h\nu$ (avec la constante de Planck : $h \approx 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s).

Ainsi, la quantification des spectres lumineux découle de celle des énergies des électrons dans les atomes.



◊ remarque : précédemment, l'unité d'énergie se déduisait de celle de masse (précision relative 10^{-9}) d'après $E = mc^2$; depuis mai 2019, elle se déduit de celle de temps par la relation $E = h\nu$ avec $h = 6,62607015 \cdot 10^{-34}$ J.s considérée comme une valeur exacte (précision relative 10^{-14}).

• Seuls les électrons de valence (c'est-à-dire du plus haut niveau occupé) jouent un rôle en chimie : ils sont plus "accessibles" énergétiquement (moins liés) et spatialement (plus souvent à la périphérie).

Le remplissage des niveaux d'énergie successifs fait réapparaître "périodiquement" des propriétés chimiques analogues, permettant un classement des éléments en fonction du numéro atomique Z (nombre de protons du noyau).

◊ remarque : le tableau de Mendéléiev était approximatif et n'utilisait que 8 colonnes ; le tableau périodique normalisé comporte 18 colonnes.

2. Électronégativité

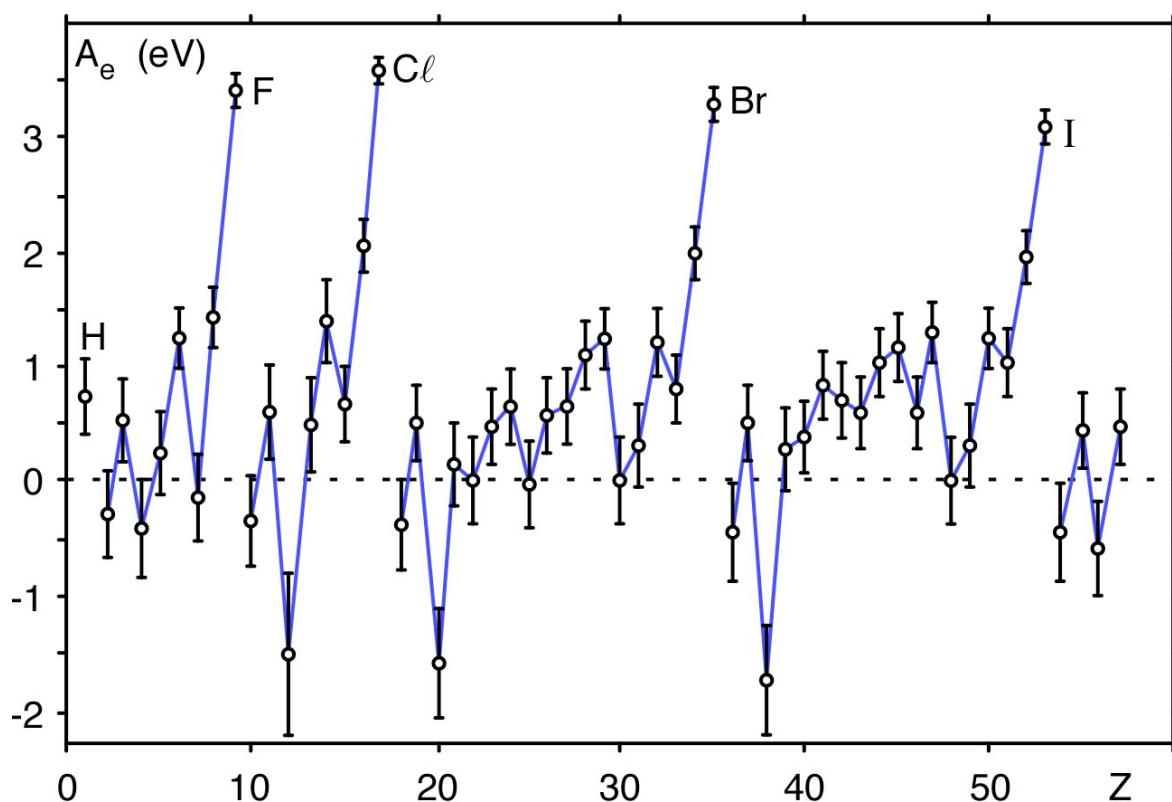
- Les atomes ont plus ou moins “tendance” à attirer/retenir les électrons, cette propriété chimique caractéristique est appelée “électronégativité”.

◊ remarque : cette propriété est liée aux propriétés oxydo-réductrices, et n'est pas indépendante de l'acido-basicité.

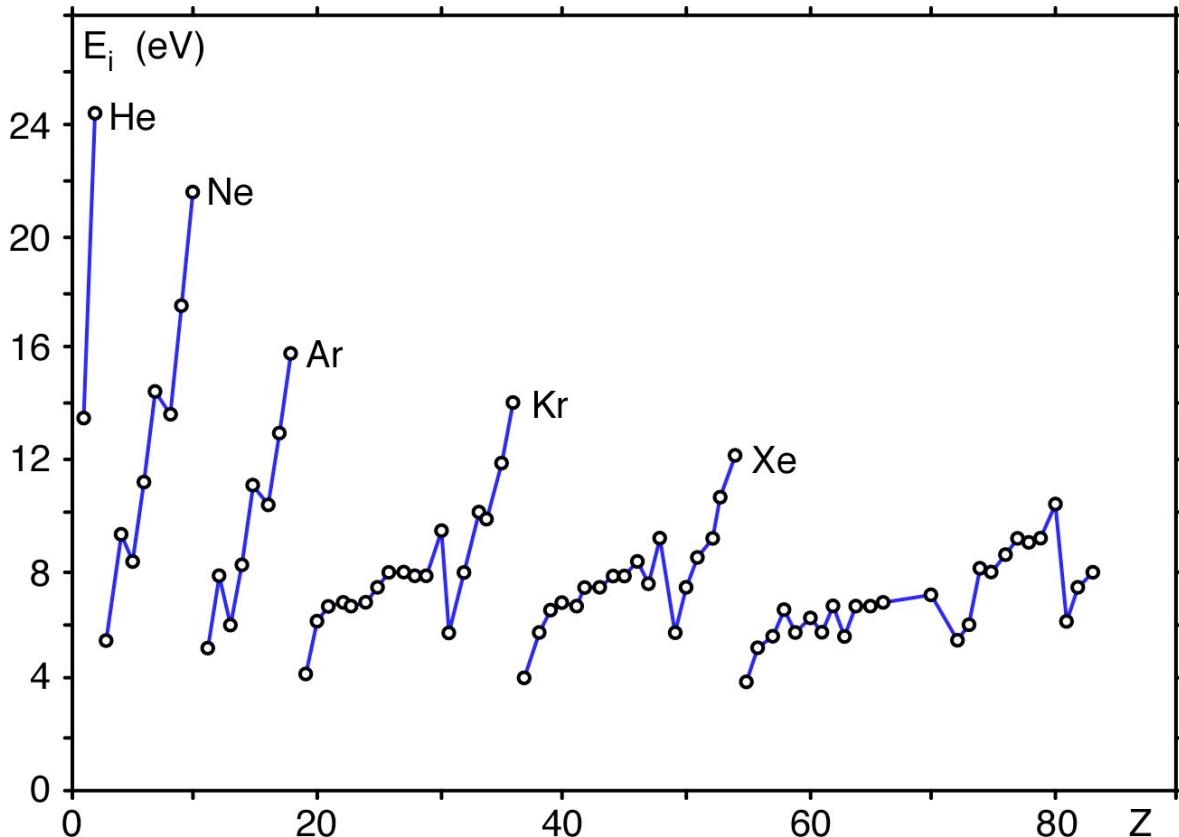
- Pour définir plus clairement la notion d'électronégativité, on peut étudier les énergies intervenant dans les transferts d'électrons, et en particulier :

l'affinité électronique A_e : énergie libérée lors de la captation d'un électron.

On constate sur le graphique suivant la périodicité des propriétés : une plus forte “électronégativité” des atomes pour lesquels la captation d'un électron permet de vérifier la règle de l'octet (huit électrons au niveau de valence) :



- De façon symétrique, on peut aussi étudier :
l'énergie d'ionisation E_i : énergie nécessaire pour arracher un électron.



On constate ici encore la périodicité des propriétés : une plus forte “électronégativité” des structures pour lesquelles la perte d'un électron impose de ne plus vérifier la règle de l'octet.

- Plusieurs échelles d'électronégativité existent. Elles diffèrent par des coefficients de normalisation arbitraires, mais ne diffèrent que de 5 % en valeurs relatives ; ainsi elles conduisent aux mêmes raisonnements et permettent de comprendre au moins qualitativement un grand nombre de situations.

- La plus simple est l'échelle de Mulliken : $\chi = \frac{E_i + A_e}{E_r}$ où $E_r = 2,00$ eV est une énergie de référence arbitraire.

◊ remarque : l'électronégativité dépend un peu de l'état précis de l'élément considéré ; elle diffère légèrement pour l'élément Cl dans Cl_2 et Cl^- , et de même pour l'élément C dans C_2H_6 , C_2H_4 et C_2H_2 .

- L'échelle d'électronégativité la plus utilisée est celle de Pauling :
 - ◊ on pose par définition $\chi_F = 4,0$ pour le fluor ;
 - ◊ on définit le signe des écarts par la polarisation des liaisons : le côté de l'élément plus électronégatif est polarisé négativement ;
 - ◊ on définit la valeur absolue des écarts selon les énergies de liaison :

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\frac{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}}{E_0}} \quad \text{avec } E_0 = 96500 \text{ J.mol}^{-1} \text{ (1 eV par atome).}$$

- ◊ remarque : selon Pauling l'électronégativité n'est généralement pas définie pour les "gaz rares" puisqu'ils ne forment pas (ou peu) de liaisons covalentes.
 - ◊ remarque : on peut obtenir des valeurs numériques voisines pour les deux échelles précédentes en prenant $E_r \approx 5,4$ eV pour référence dans la formule de Mulliken (ceci consiste à changer de coefficient de normalisation).

- Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau ci-après ; on constate ici encore la périodicité des propriétés, avec une plus forte “électro-négativité” des structures pour lesquelles la captation d'un électron permet de vérifier la règle de l'octet.

3. Évolution des propriétés chimiques et classification

3.1. Oxydants et réducteurs

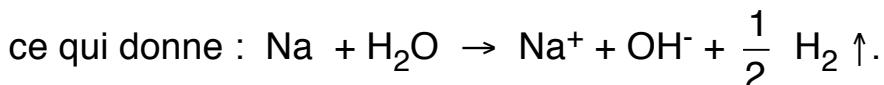
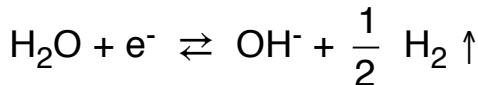
- D'une façon générale, les éléments à gauche du tableau (métaux) sont réducteurs, les éléments à droite (non-métaux) sont oxydants.

Ainsi, le métal sodium chauffé réagit vivement dans le gaz O_2 ou Cl_2 .

De même Mg et C sont oxydés par O_2 ; Al est oxydé par Cl_2 ou I_2 ; Fe^{2+} est oxydé par Cl_{2aq} ; $S_2O_3^{2-}$ est oxydé par I_{2aq} ...

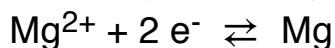
3.2. Évolution des propriétés dans une période

- Le sodium (très réducteur) réagit vivement sur l'eau, par oxydoréduction :



On obtient ainsi une solution d'hydroxyde de sodium ($NaOH$), aux propriétés nettement basiques.

- Le magnésium, plus à droite donc plus électronégatif et moins réducteur, réagit d'une façon analogue, mais très lentement :



On obtient ainsi une solution d'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$), aux propriétés basiques.

- L'aluminium, encore un peu moins réducteur, ne réagit qu'à chaud (incandescent dans la vapeur d'eau) ou dans une solution acide.

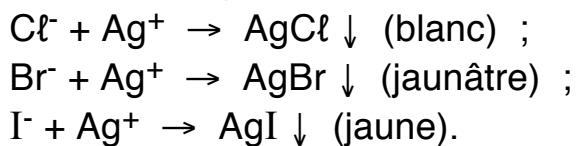
- À l'autre extrémité du tableau, les non métaux d'électronégativité modérée (par exemple C ou S) peuvent aussi être oxydés par O_2 . Contrairement à ceux des métaux, les oxydes ainsi formés (CO_2 ou SO_2) donnent dans l'eau des composés acides (H_2CO_3 ou H_2SO_3).

3.3. Analyses entre éléments d'une même colonne

- Au contraire on observe une analogie de propriétés quand on passe aux périodes suivantes de la classification :
 - ◊ le potassium (K) réagit de façon semblable au sodium ;
 - ◊ le brome (Br) et l'iode (I) réagissent de façon semblable au chlore.

L'analogie des propriétés se retrouve dans la charge électrique des ions les plus usuels : $[Na^+, K^+...]$; $[Mg^{2+}, Ca^{2+}...]$; $[Cl^-, Br^-, I^-...]$; $[O^{2-}, S^{2-}...]$.

- Il y a tout de même une évolution dans chaque colonne. Par exemple pour les halogénures, en plus des variations de masse, on observe une évolution des propriétés d'interaction avec la lumière (propriété physique dépendant des niveaux d'énergie) :



On observe aussi une évolution des propriétés chimiques (liées à l'évolution des électronégativités) :

