

CHAPITRE V

Classification Périodique des éléments

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

I- Introduction:

Pour un atome isolé, l'électron n'a pas de trajectoire ni d'orbite définie, il n'est pas localisé mais on peut représenter des régions de l'espace où cet électron a une forte probabilité de présence: c'est l'orbitale atomique.

Une orbitale atomique est définie par quatre nombres quantiques : **n**, **l**, **m** et **s**, les quatre nombres quantiques qui apparaissent dans la résolution de l'équation de Schrödinger dans l'espace

II- Les nombres quantiques:

1)- Le nombre quantique principal n :

Ce nombre définit les couches ou les niveaux énergétiques. C'est un nombre entier, strictement positif : $n \geq 1$, $n = 1; 2; 3; \dots$

La couche électronique à laquelle appartient l'orbitale atomique considérée, est donnée par le tableau suivant :

n	1	2	3	4	5	6	7
couche	K	L	M	N	O	P	Q

Pour un niveau $n=1$, c'est la couche K

Pour un niveau $n=2$, c'est la couche L, et ainsi de suite.

Ce nombre est lié au volume de l'espace (orbitale) dans lequel il y a une grande probabilité de présence de l'électron.

2)- Le nombre quantique secondaire ou azimutal l :

Il caractérise la sous couche ou sous niveaux énergétiques. Il prend des valeurs positives entières dans cet intervalle : $0 \leq l \leq n-1$: $l = 0; 1; 2; \dots n - 1$

Chaque doublet (n, l) caractérise une sous-couche électronique de l'atome, est associée à une énergie spécifique.

l	0	1	2	3
---	---	---	---	---

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

Sous- couche	S	p	d	f
--------------	---	---	---	---

3)- Le nombre quantique magnétique m :

Il définit les orientations dans l'espace des différentes trajectoires de l'électron dans l'espace.

C'est un entier qui peut prendre toutes les valeurs entre $-\ell$ et $+\ell$: $-\ell \leq m \leq +\ell$

$m = -1; 0; 1; \dots; \ell - 1; \ell$

Pour une sous-couche électronique, définie par (n, ℓ) , il y a $(2\ell + 1)$ valeurs possibles du nombre m , et donc associés $(2\ell + 1)$ orbitales atomiques (OA) associés à cette sous-couche.

Sous- couche	S	p	d	f
Nbr d'O.A	1	3	5	7

4)- Le nombre quantique de spin s :

Pour décrire totalement l'électron d'un atome, il faut lui attribuer un quatrième nombre quantique noté s lié à la rotation autour de lui-même. Le nombre s est aussi dit moment angulaire. Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs : $s = +1/2$ (rotation vers le haut \uparrow) ou $s = -1/2$ (rotation vers le bas \downarrow).

Remarques:

a)- Il est de mise de représenter les orbitales atomiques à l'aide des cases quantiques :

➤ Si $\ell=0, m=0 \rightarrow$ orbitale $ns \rightarrow$

➤ Si $\ell=1, m=-1, 0, 1 \rightarrow$ orbitale $np \rightarrow$

➤ $\ell=2, m=-2, -1, 0, 1, 2 \rightarrow$ orbitale $nd \rightarrow$

➤ $\ell=3, m=-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \rightarrow$ orbitale $nf \rightarrow$

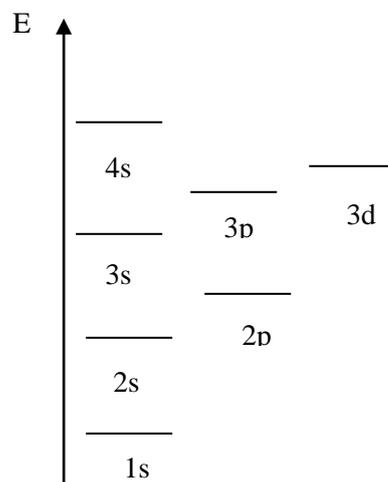
D'une façon générale, pour une **couche n** donnée, on aura **n sous-couches**, **n^2 orbitales** et **$2n^2$ électrons** au maximum. Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 électrons de spin opposés tel que :

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

- ❖ Un électron célibataire est un électron seul dans une case quantique.
- ❖ Electrons appariés: ce sont deux électrons dans une même case quantique (même orbitale) ne diffèrent que par leur nombre quantique s (un électron avec $s = +1/2$ et l'autre avec $s = -1/2$).

b)- L'énergie d'un électron dans une orbitale atomique (n, ℓ, m) dépend des deux nombres quantiques n et ℓ : $E_{n,\ell}$. On en conclut que toutes les orbitales atomiques d'une même sous-couche ont la même énergie : elles sont dites dégénérées.

L'ordre énergétique des sous-couches est quasiment le même pour tous les atomes.



III- Configuration électronique:

La configuration électronique d'un atome est la répartition des électrons sur les orbitales atomiques.

1)- Règle de remplissage de Klechkowski (principe de stabilité):

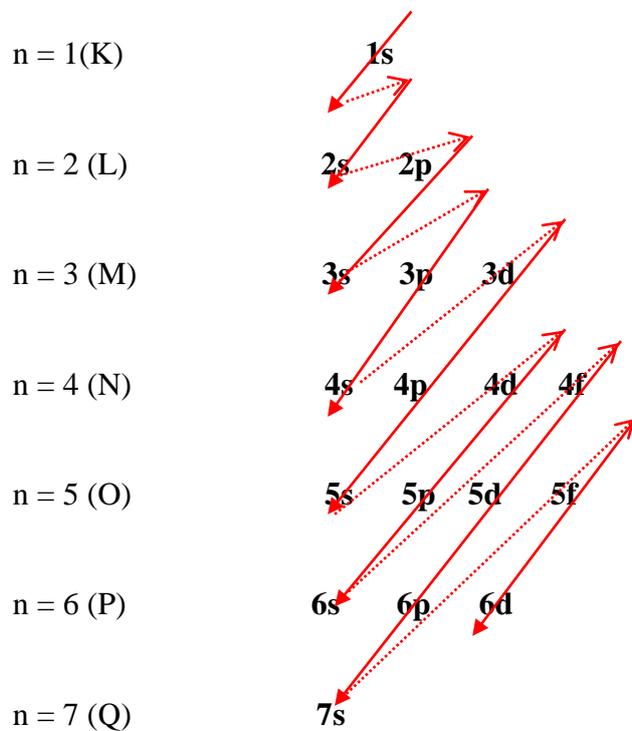
L'état fondamental d'un atome est son état de plus basse énergie. Pour obtenir la structure électronique d'un atome dans son état fondamental on place les électrons sur les niveaux les plus bas possibles en énergie.

- L'ordre des énergies croissantes est l'ordre des valeurs croissantes de la somme $(n+l)$
- Si deux sous-couches correspondent à la même valeur de $(n+l)$, la sous-couche, avec la plus petite valeur de n , a l'énergie la plus basse.

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

- Les orbitales d'une même sous-couche ont la même énergie.

Afin de retenir l'ordre de remplissage, il est commode d'utiliser la règle de Klechkowski.



Remarques:

a)- Le 8^{ème} niveau énergétique n'existe pas. La configuration des éléments du 7^{ème} niveau se terminent par la configuration : **7s 5f 6d**.

b)- Pour indiquer la configuration des éléments, on utilise le symbolisme suivant : $1s^2 2s^2 2p^6 \dots$ ceci jusqu'à épuisement du nombre d'électron de l'élément considéré.

- Les chiffres indiquent le niveau de la couche $n=1,2,3,\dots$
- Les lettres s, p, d, \dots indiquent la nature des sous couches définies par l .
- Le chiffre en exposant indique le nombre d'électron dans la sous-couche considérée.

c)- Il existe des états qui ne sont pas conformes à ce principe : ce sont les états excités

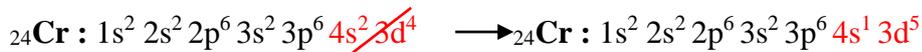
Chapitre V: Classification Périodique des éléments

2)- Exceptions de la règle de Klechkowski :

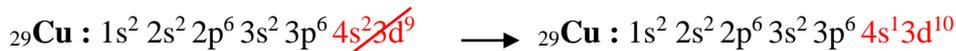
Lorsque le nombre d'électrons augmente, les orbitales **(n-1) d** ont une énergie supérieure à celle de l'orbitale **ns**, qui va donc être occupée avant les orbitales **(n-1) d**. Ces exceptions correspondent au demi-remplissage et au remplissage complet de la couche **(n-1) d**, afin qu'elle soit plus stable.

Exemple :

❖ Orbitale **d** à moitié remplie :



❖ Orbitale **d** complètement remplie:



Le remplissage des orbitales d correspond aux séries des métaux de transition.

La structure électronique d'un élément va conditionner ses propriétés chimiques. Cette structure est **périodique**, les propriétés des éléments vont présenter une périodicité similaire. Pour cette raison les différents éléments sont classés dans un tableau que l'on appelle **tableau périodique des éléments ou tableau de Mendeleïev**.

3)- Règles de remplissage des cases quantiques :

La configuration de l'atome dans l'état fondamental peut être trouvée à l'aide d'un ensemble de règles, appelées règles de l'Aufbau (construction en Allemand).

a)- Principe d'exclusion de Pauli :

Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les quatre nombres quantiques identiques. Ils diffèrent au moins par un nombre quantique. Par conséquent, il peut y avoir au maximum deux électrons par orbitale différant chacun par leur spin (+1/2 pour le premier électron et - 1/2 pour le second). Le jeu (n, l, m, s) caractérise donc un seul électron.

Exemple:

n=1 (couche K, 2 électrons)

Nombres quantiques du 1^{ier} électron : n=1, l=0, m=0, s=+1/2

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

Nombres quantiques du 2^{ème} électron : $n=1, l=0, m=0, s=-1/2$

b)- Règle de Hund :

Dans l'état fondamental, lorsque plusieurs orbitales atomiques « dégénérées » (de même énergie) sont libres, les électrons se placent de façon à en occuper le plus grand nombre possible. Les électrons occupent ces orbitales dégénérées avec des spins identiques (ou parallèles) pour avoir des électrons célibataires, avant de se placer avec des spins contraires et former des électrons appariés.

VI- Classification périodique des éléments :

1)- Classification des éléments dans le tableau périodique:

Les atomes dans le tableau périodique sont placés par numéro atomique Z croissant. On distingue des colonnes ou groupe et des lignes ou période. **Figure 1.**

Les éléments chimiques ont des propriétés qui sont liées à leur structure électronique, certains ont des propriétés communes : on les classera par famille. Les colonnes comportant l'indice A représentent les familles principales tandis que celles avec l'indice B représentent les éléments de transition.

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

Tableau périodique des éléments

Groupe → 1 2 13 14 15 16 17 18
 IA IIA IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA
 Période ↓ 1 2 3 4 5 6 7

← nom de l'élément (gaz, liquide ou solide à 0°C et 101,3 kPa)
 ← numéro atomique
 ← symbole chimique
 ← masse atomique relative ou [celle de l'isotope le plus stable]

hydrogène 1 H 1,00794											hélium 2 He 4,002602							
lithium 3 Li 6,941	béryllium 4 Be 9,012182											boré 5 B 10,811	carbone 6 C 12,0107	azote 7 N 14,00674	oxygène 8 O 15,9994	fluor 9 F 18,9984032	néon 10 Ne 20,1797	
sodium 11 Na 22,98976928	magnésium 12 Mg 24,3050											aluminium 13 Al 26,9815386	silicium 14 Si 28,0855	phosphore 15 P 30,973762	soufre 16 S 32,06	chlore 17 Cl 35,4527	argon 18 Ar 39,948	
potassium 19 K 39,0983	calcium 20 Ca 40,078	scandium 21 Sc 44,955912	titane 22 Ti 47,867	vanadium 23 V 50,9415	chrome 24 Cr 51,9961	manganèse 25 Mn 54,938045	fer 26 Fe 55,845	cobalt 27 Co 58,933195	nickel 28 Ni 58,6934	cuivre 29 Cu 63,546	zinc 30 Zn 65,39	gallium 31 Ga 69,723	germanium 32 Ge 72,61	arsenic 33 As 74,9216	sélénium 34 Se 78,96	brome 35 Br 79,904	krypton 36 Kr 83,80	
rubidium 37 Rb 85,4678	strontium 38 Sr 87,62	yttrium 39 Y 88,90585	zirconium 40 Zr 91,224	niobium 41 Nb 92,90638	molybdène 42 Mo 95,94	technétium 43 Tc 97,9072	ruthénium 44 Ru 101,07	rhodium 45 Rh 102,90550	paladium 46 Pd 106,42	argent 47 Ag 107,8682	cadmium 48 Cd 112,411	indium 49 In 114,818	étain 50 Sn 118,710	antimoine 51 Sb 121,760	tellure 52 Te 127,60	iode 53 I 126,90447	xénon 54 Xe 131,29	
césium 55 Cs 132,9054519	barium 56 Ba 137,327	lanthanides 57-71		hafnium 72 Hf 178,49	tantalum 73 Ta 180,94788	tungstène 74 W 183,84	rénium 75 Re 186,207	osmium 76 Os 190,23	iridium 77 Ir 192,217	platine 78 Pt 195,084	or 79 Au 196,966569	mercure 80 Hg 200,59	thallium 81 Tl 204,3833	plomb 82 Pb 207,2	bismuth 83 Bi 208,98040	polonium 84 Po [208,9824]	astate 85 At [208,9824]	radon 86 Rn [222,0176]
francium 87 Fr [223,0197]	radium 88 Ra [226,0254]	actinides 89-103		rutherfordium 104 Rf [261,103]	dubnium 105 Db [262,1144]	seaborgium 106 Sg [266,1219]	bohrium 107 Bh [264,1247]	hassium 108 Hs [269,1341]	meitnérium 109 Mt [268,1388]	darmstadtium 110 Ds [272,1463]	roentgenium 111 Rg [272,1535]	copernicium 112 Cn [277]	ununtrium 113 Uut [284]	flérovium 114 Fl [289]	unpentium 115 Uup [288]	livermorium 116 Lv [292]	unseptium 117 Uus [292]	unoctium 118 Uuo [294]
		lanthane 57 La 138,90547	cérium 58 Ce 140,116	praseodyme 59 Pr 140,90765	néodyme 60 Nd 144,242	prométhium 61 Pm [144,9127]	samarium 62 Sm 150,36	europium 63 Eu 151,964	gadolinium 64 Gd 157,25	terbium 65 Tb 158,92535	dysprosium 66 Dy 162,500	holmium 67 Ho 164,93032	erbium 68 Er 167,259	thulium 69 Tm 168,93421	ytterbium 70 Yb 173,04	lutécium 71 Lu 174,967		
		actinium 89 Ac [227,0277]	thorium 90 Th 232,03806	protactinium 91 Pa 231,03688	uranium 92 U 238,02891	neptunium 93 Np [237,0482]	plutonium 94 Pu [244,0642]	américium 95 Am [243,0614]	curium 96 Cm [247,0703]	berkélium 97 Bk [247,0703]	californium 98 Cf [251,0796]	einsteinium 99 Es [252,0830]	fermium 100 Fm [257,0951]	mendélévium 101 Md [258,0984]	nobelium 102 No [259,1011]	lawrencium 103 Lr [262,110]		

métaux alcalins alcalino-terreux lanthanides actinides métaux de transition métaux pauvres métalloïdes non-métaux halogènes gaz nobles

primordial désintégration d'autres éléments synthétique

Figure V-1 : Tableau périodique des éléments (mis à jour 2017).

Le tableau périodique chaque élément est représenté par une case, dans laquelle on met le symbole de l'élément ainsi que sa position dans le tableau. **Figure 2**

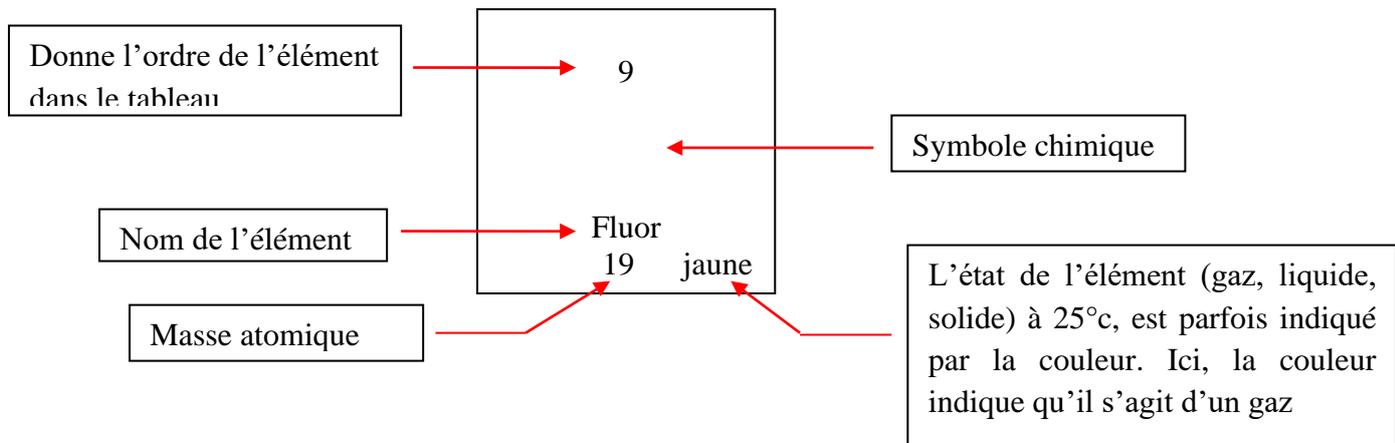


Figure V-2: Représentation d'un élément dans le tableau périodique

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

- ❖ Le tableau périodique est constitué de 4 blocs : s, p, d et f. Ces blocs correspondent respectivement au remplissage des sous-couches s, p, d et f.
- ❖ Il y a 7 lignes dans le tableau périodique; correspondant à $n=1,2,3\dots$. Les éléments d'une même ligne constituent une même période.
- ❖ Les éléments d'une même colonne ayant la même configuration électronique de la couche externe constituent une famille ou groupe. Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes ou groupes.
- ❖ Les colonnes sont réparties en 8 groupes, ces derniers sont regroupés en 8 sous-groupe A et 8 sous-groupe B
 - **Sous-groupe A** : contient les éléments dont la couche externe est **ns** (ns^1 ou ns^2) ou **ns np** ($ns^2 np^1 \rightarrow^6$)
 - **Sous-groupe B** : contient les éléments dont la couche externe est **ns (n-1)d** [$ns^1 \rightarrow^2$ (n-1) $d^1 \rightarrow^{10}$]
- ❖ Un groupe ou une famille doit être écrit en chiffre romain représentant le nombre d'électrons de la couche externe en précisant le sous-groupe A ou B.

- ❖ A l'exception de la première ligne, chaque ligne commence par un alcalin (Na, K...) et se termine par un gaz rare (Ne, Ar...)

2)- Exemples de quelques grandes familles dans le tableau périodique:

- ❖ **La 1^{ère} colonne** : la famille des alcalins contient des éléments de structure électronique externe **ns¹** et sont du groupe **IA**. Ils possèdent un seul électron dans leur couche périphérique, leur oxydation est aisée et se trouvent généralement dans l'état d'oxydation **+1** : Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.

- ❖ **La 17^{ème} colonne** : la famille des halogènes contient des éléments de structure électronique externe **ns²np⁵** et sont du groupe **VIIA**. Il leur manque un électron sur la couche périphérique pour avoir la configuration du gaz rare le plus proche, leur réduction est aisée et se trouvent généralement dans l'état d'oxydation **-1**: F, Cl, Br, I. Ils forment des sels avec un alcalin : NaCl.

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

- ❖ **La 18^{ème} colonne:** la famille des gaz rares (ou gaz nobles ou gaz inertes) sont des éléments en ns^2np^6 et du groupe **0**, avec une couche périphérique saturée. Ils sont très inertes (pas de réactivité chimique) : He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

- ❖ **Famille des éléments de transition :** ce sont des métaux qui présentent une **sous couche d** incomplète soit à l'état fondamental, soit au cours d'une réaction chimique (formation de liaison).
 - Ce sont les éléments du bloc d (colonnes 3,4,5,6,7,11,12, et les triades 8,9,10). Ces éléments ne diffèrent dans leur structure que par le remplissage de leur sous-couche d.
 - Leur configuration électronique se termine par $ns^2 (n-1) d^x$ (x varie d'un élément à un autre).
 - Ils sont de bons conducteurs électroniques avec l'existence de multiples états d'oxydation.
 - L'ionisation des éléments de transition se fait par le départ des électrons de la couche **s** ensuite **d**.

- ❖ **Famille des triades :** Ces éléments constituent le groupe **VIII**. On distingue trois types de triades :
 - Triade du Fer (Fe, Co, Ni).
 - Triade du palladium (Ru, Rh, Pd)
 - Triade du platine (Os, Ir, Pt).

V- Propriétés des éléments du tableau périodique :

1)-Électrons de valence :

Les propriétés chimiques des atomes dépendent essentiellement des électrons les plus externes de l'atome, appelés électrons de valence. La sous-couche de valence de l'atome correspond à:

- ❖ Celle dont le nombre quantique principal est le plus grand.
- ❖ Eventuellement, celle qui est partiellement remplie. Par exemple, les métaux de transition qui possèdent des propriétés intermédiaires entre les métaux du bloc s et

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

ceux du bloc p, forment des cations dans plusieurs états d'oxydation. Exemple : Cu^+ et Cu^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} .

2)- Le rayon atomique r_a :

On peut définir le rayon d'un atome comme étant la distance entre le noyau et le dernier électron dans la couche de valence. Il est difficile de déterminer le rayon atomique avec exactitude car les électrons n'ont pas d'orbite bien définie. En plus, l'électron subit la répulsion des autres électrons : ceux dans le même niveau que lui (n), ceux de niveaux inférieurs (n-1, n-2) et ceux de niveaux supérieurs (n+1, n+2). Donc il est très difficile de déterminer de manière exacte l'influence des autres électrons sur un électron donné. On utilise un modèle approché, appelé **modèle de Slater**, dans lequel, on considère l'effet moyen de l'ensemble des électrons sur un électron donné.

Le calcul du rayon dans l'approximation de Slater est donné par la formule suivante :

$$R = a_0 \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}}$$

Avec $a_0=0.53\text{Å}$, le rayon de l'atome de Bohr ; n le nombre quantique principal ; Z_{eff} la charge effective du noyau ressentie par les électrons.

a)- Le calcul de la charge effective :

On considère l'attraction entre les Z protons du noyau et un électron (e) quelconque de l'atome. L'attraction est perturbée par les électrons situés entre le noyau et l'électron (e). Ces électrons forment un écran. On définit alors une constante d'écran qui dépendra de la position des électrons de l'atome par rapport à l'électron (e). La charge Z du noyau de l'atome devient alors une charge effective Z^* relative à l'électron (e) :

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

σ est appelée la constante d'écran. La charge effective Z_{eff} dépend de l'électron pour lequel on fait les calculs. Le tableau suivant donne les valeurs de σ selon le niveau de l'électron considéré et des électrons qui l'entourent.

électron j/électron i	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d
1s	0,30					
2s 2p	0,85	0,35				
3s 3p	1	0,85	0,35			
3d	1	1	1	0,35		
4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	
4d	1	1	1	1	1	0,35

Figure V-3: Constantes d'écran dans l'approximation de Slater

Exemple: Calcul de la Charge effective d'un électron 4s du zinc et de son rayon.

La configuration du ${}_{30}\text{Zn}$ est : $1s^2 (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (4s^2) (3d^{10})$

Pour un électron 4s ($n=4$), l'effet d'écran est dû à :

- 1 électron s de la couche n : $\sigma = 0,35$
- 10 électrons d de la couche n-1 : $\sigma = 0,85$
- 8 électrons (s, p) de la couche n-1 : $\sigma = 0,85$
- 8 électrons (s, p) de la couche n-2 : $\sigma = 1$
- 2 électrons s de la couche n-3, $\sigma = 1$.

On calcule :

$$\sigma = (1 \times 0,35) + (18 \times 0,85) + (10 \times 1) = 25,65$$

On en déduit :

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma = 30 - 25,65 = 4,35$$

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

On sait que :

$$R = a_0 \frac{n^2}{Z_{eff}} \Rightarrow R_{4s} = 0,53 \frac{(4)^2}{4,35} = 1,95 \text{ \AA}$$

b)- Evolution du rayon dans le tableau périodique :

1)- Dans une même période, plus le (Z) augmente sur une même couche, plus l'énergie de d'attraction électron- noyau augmente, ce qui tend à diminuer le rayon car il se rétracte sous l'effet de cette attraction.

2)- Dans un même groupe, on ajoute les électrons par couche, ce qui tend à augmenter le rayon car on s'éloigne du noyau.

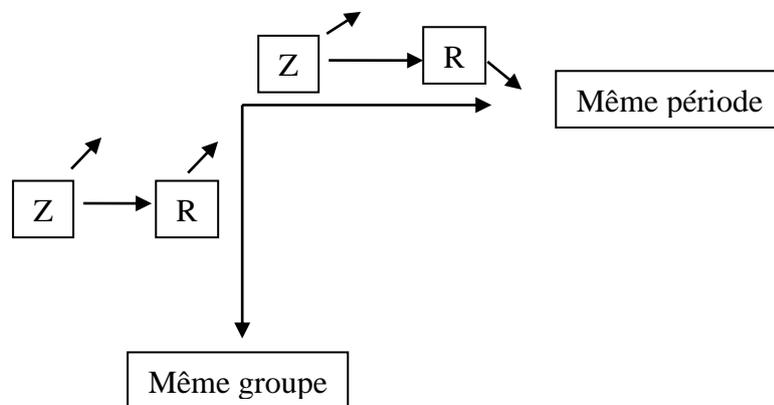


Figure V-4: Evolution du rayon dans le tableau périodique

c)- Rayon ionique r_i :

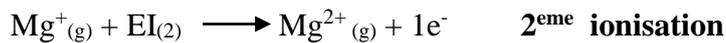
D'une manière générale :

- ❖ Les cations sont plus petits que leurs atomes parents : r_i (cation) < r_a
- ❖ Les rayons des anions sont plus grands que leurs atomes parents : r_i (anion) > r_a
- ❖ Pour les ions ayant la même configuration électronique (S^{2-} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Ti^{4+} ,...):
si Z augmente alors r_i diminue.
- ❖ A charge égale, le rayon ionique varie dans le même sens que le rayon atomique : si Z augmente alors r_i diminue.

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

3)- Energie d'ionisation (**E.I**) :

C'est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un ou plusieurs électrons à un atome à l'état gazeux. Elle est toujours **positive**. Cette énergie est calculée en KJ/mol.



Le potentiel d'ionisation **PI** est une grandeur liée à la tension nécessaire à cet arrachement, soit à la mesure en **eV** de l'énergie d'ionisation. Il évolue dans le même sens que **EI**.

On sait d'après Bohr que $E_T = \left(\frac{Z^2}{n^2}\right) E_H = -13,6 \left(\frac{Z^2}{n^2}\right)$

De la $\text{EI} = E(X^+) - E(X) = \left[-13,6 \left(\frac{Z_{\text{eff}}(X^+)^2}{n^2(X^+)}\right) \right] - \left[-13,6 \left(\frac{Z_{\text{eff}}(X)^2}{n^2(X)}\right) \right]$

Il suffira donc de calculer le Z_{eff} de l'atome et de son cation pour avoir l'énergie d'ionisation.

a)- Evolution de **E.I** dans le tableau périodique :

1)- Dans une même période plus (Z) augmente plus le nombre de proton augmente ce qui augmente l'énergie d'attraction électrons-noyau et donc il sera plus difficile d'arracher un (e^-) et de ce fait l'énergie qu'il faudra fournir sera plus grande.

2)- Dans un même groupe, on s'éloigne de la périphérie du noyau, donc l'énergie d'attraction électron-noyau sera plus faible, et de ce fait on fournira une petite énergie pour arracher l'électron.

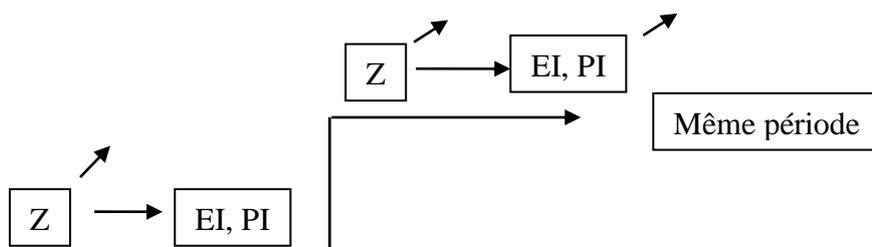
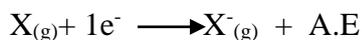


Figure V-5: Evolution du potentiel et de l'énergie d'ionisation.

4)- Affinité électronique (A.E) :

Lorsqu'un atome gazeux capte un électron pour former un anion, l'énergie libérée est appelée énergie de fixation électronique ou A.E. Elle est exprimée en KJ/mol. Plus l'affinité électronique est grande plus la capture d'un électron par l'atome dégage de l'énergie et plus il est stable. Cette énergie peut être positive ou négative.



Exemples :



De même, le calcul de l'affinité revient à un calcul de Z_{eff}

$$AE = E(X) - E(X^{-}) = \left[-13,6 \left(\frac{Z_{\text{eff}}(X)^2}{n^2(X)} \right) \right] - \left[-13,6 \left(\frac{Z_{\text{eff}}(X^{-})^2}{n^2(X^{-})} \right) \right]$$

Il est difficile de tirer des évolutions périodiques généralisées pour cette propriété car il existe plusieurs irrégularités. Cependant, l'affinité électronique est généralement grande en valeur

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

absolue pour les petits atomes car les électrons sont plus près du noyau et donc l'attraction avec ce dernier est plus forte.

5)- Electronégativité (E.N) :

L'électronégativité représente la tendance d'un atome à attirer vers lui les électrons lors de la formation d'un composé. Un élément qui perd facilement un ou plusieurs électrons est dit électropositif. Par opposition, un élément qui gagne facilement un ou plusieurs électrons est dit électronégatif.

Il existe plusieurs définitions de l'électronégativité (Mulliken, Pauling, Allred et Rochow) ce qui a conduit à construire plusieurs échelles.

a)- L'échelle de Mulliken:

Cette échelle se base sur les valeurs de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique.

L'électronégativité χ_M , dans cette échelle, est alors définie comme le produit de la moyenne de ces deux grandeurs avec un coefficient $\alpha=0.317\text{eV}^{-1}$

$$\chi_M = 0.317 \frac{AE + EI}{2}$$

b)- L'échelle de Pauling:

Cette échelle s'appuie sur les valeurs des énergies de liaisons simples. Dans une molécule de type AB, l'énergie de liaison E_{AB} n'est pas la moyenne des énergies de liaison des molécules

E_{AA} et E_{BB} respectivement). Cette différence est attribuée à la différence d'électronégativité des atomes A et B. La différence d'électronégativité entre ces deux atomes à pour expression :

$$\Delta\chi_{AB} = 0.102 \left[\left(E_{AB} - (E_{AA} * E_{BB}) \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

Le coefficient 0,102 provient de l'unité utilisée pour les valeurs d'énergies (initialement en eV) qui doivent, dans cette formule, être exprimées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette définition ne donne que la différence entre deux électronégativités. On a donc besoin d'une origine qui a été fixée arbitrairement en donnant la valeur de 4 à l'électronégativité du fluor (élément le plus électronégatif de la classification) : $\chi(F) = 4$

Remarques:

1)- L'intérêt de l'échelle de Mulliken, par rapport à celle de Pauling, est d'utiliser des grandeurs atomiques, indépendantes de l'environnement chimique. Elle permet ainsi de déterminer l'électronégativité des gaz nobles, ce que Pauling n'avait pu faire.

Le tableau suivant, donne les valeurs de l'électronégativité calculée selon l'échelle de Pauling (hors actinides et lanthanides):

<u>H</u> 2,2																			<u>He</u>
<u>Li</u> 0,98	<u>Be</u> 1,57										<u>B</u> 2,04	<u>C</u> 2,55	<u>N</u> 3,04	<u>O</u> 3,44	<u>F</u> 3,98				<u>Ne</u>
<u>Na</u> 0,93	<u>Mg</u> 1,31										<u>Al</u> 1,61	<u>Si</u> 1,9	<u>P</u> 2,19	<u>S</u> 2,58	<u>Cl</u> 3,16				<u>Ar</u>
<u>K</u> 0,82	<u>Ca</u> 1	<u>Sc</u> 1,36	<u>Ti</u> 1,54	<u>V</u> 1,63	<u>Cr</u> 1,66	<u>Mn</u> 1,55	<u>Fe</u> 1,83	<u>Co</u> 1,88	<u>Ni</u> 1,91	<u>Cu</u> 1,9	<u>Zn</u> 1,65	<u>Ga</u> 1,81	<u>Ge</u> 2,01	<u>As</u> 2,18	<u>Se</u> 2,55	<u>Br</u> 2,96			<u>Kr</u>

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

<u>Rb</u> 0,82	<u>Sr</u> 0,95	<u>Y</u> 1,22	<u>Zr</u> 1,33	<u>Nb</u> 1,6	<u>Mo</u> 2,16	<u>Tc</u> 2,1	<u>Ru</u> 2,2	<u>Rh</u> 2,28	<u>Pd</u> 2,2	<u>Ag</u> 1,93	<u>Cd</u> 1,69	<u>In</u> 1,78	<u>Sn</u> 1,96	<u>Sb</u> 2,05	<u>Te</u> 2,1	<u>I</u> 2,66	<u>Xe</u> 2,6
<u>Cs</u> 0,79	<u>Ba</u> 0,89	*	<u>Hf</u> 1,3	<u>Ta</u> 1,5	<u>W</u> 1,7	<u>Re</u> 1,9	<u>Os</u> 2,2	<u>Ir</u> 2,2	<u>Pt</u> 2,2	<u>Au</u> 2,4	<u>Hg</u> 1,9	<u>Tl</u> 1,8	<u>Pb</u> 1,8	<u>Bi</u> 1,9	<u>Po</u> 2	<u>At</u> 2,2	<u>Rn</u>
<u>Fr</u> 0,7	<u>Ra</u> 0,9	**	<u>Rf</u>	<u>Db</u>	<u>Sg</u>	<u>Bh</u>	<u>Hs</u>	<u>Mt</u>	<u>Ds</u>	<u>Rg</u>	<u>Cn</u>	<u>Uut</u>	<u>Fl</u>	<u>Uup</u>	<u>Lv</u>	<u>Uus</u>	<u>Uuo</u>
*	<u>La</u> 1,1	<u>Ce</u> 1,12	<u>Pr</u> 1,13	<u>Nd</u> 1,14	<u>Pm</u> 1,13	<u>Sm</u> 1,17	<u>Eu</u> 1,2	<u>Gd</u> 1,2	<u>Tb</u> 1,2	<u>Dy</u> 1,22	<u>Ho</u> 1,23	<u>Er</u> 1,24	<u>Tm</u> 1,25	<u>Yb</u> 1,1	<u>Lu</u> 1,27		
**	<u>Ac</u> 1,1	<u>Th</u> 1,3	<u>Pa</u> 1,5	<u>U</u> 1,7	<u>Np</u> 1,3	<u>Pu</u> 1,3	<u>Am</u> 1,3	<u>Cm</u> 1,3	<u>Bk</u> 1,3	<u>Cf</u> 1,3	<u>Es</u> 1,3	<u>Fm</u> 1,3	<u>Md</u> 1,3	<u>No</u> 1,3	<u>Lr</u> 1,3		

Figure V-6: Tableau périodique des éléments utilisant l'échelle d'électronégativité de Pauling^[3]

c)- L'échelle d'Alfred et Rochow :

Cette échelle est basée sur l'attraction effective que subissent les électrons périphériques de l'atome. Elle fait appel aux charges effectives Z_{eff} de la couche externe:

$$\chi = \frac{(Z_{\text{eff}})^2}{r_{\text{cov}}^2} e^2$$

- Z_{eff} est la charge effective du noyau.

- r_{cov} est le rayon covalent de l'atome exprimé en Angström (Å).

- e la charge élémentaire.

d)- Evolution de l'électronégativité:

1)- L'électronégativité des éléments chimiques d'un même groupe du tableau périodique (c'est-à-dire d'une même colonne du tableau périodique) a tendance à *décroître* lorsque le numéro atomique croît, car le noyau atomique tend alors à « s'éloigner » des électrons de valence, qui sont davantage écrantés par les électrons de cœur.

2)- En revanche, l'électronégativité des éléments d'une même période du tableau périodique a tendance à croître avec le numéro atomique, car la charge électrique du noyau atomique

Chapitre V: Classification Périodique des éléments

(nombre de protons) augmente et interagit davantage avec les électrons de valence. Le minimum est donc à rechercher en bas à gauche du tableau (au niveau du francium) tandis que le maximum se trouve en haut à droite (au niveau du fluor).