

Classification périodique des éléments

1) Quantification de l'énergie d'un atome

1) Interactions matière – rayonnement

La quantification de l'énergie a été introduite par Planck en 1900, il a postulé que les échanges d'énergie entre la matière et un rayonnement monochromatique de fréquence ν ne peuvent se faire que par quantités d'énergie **finies** appelées **quanta**.

Un quantum d'énergie correspond à la plus petite énergie qui peut être échangée. En 1905, Einstein a considéré qu'un rayonnement monochromatique de fréquence ν est constitué de particules appelées **photons**.

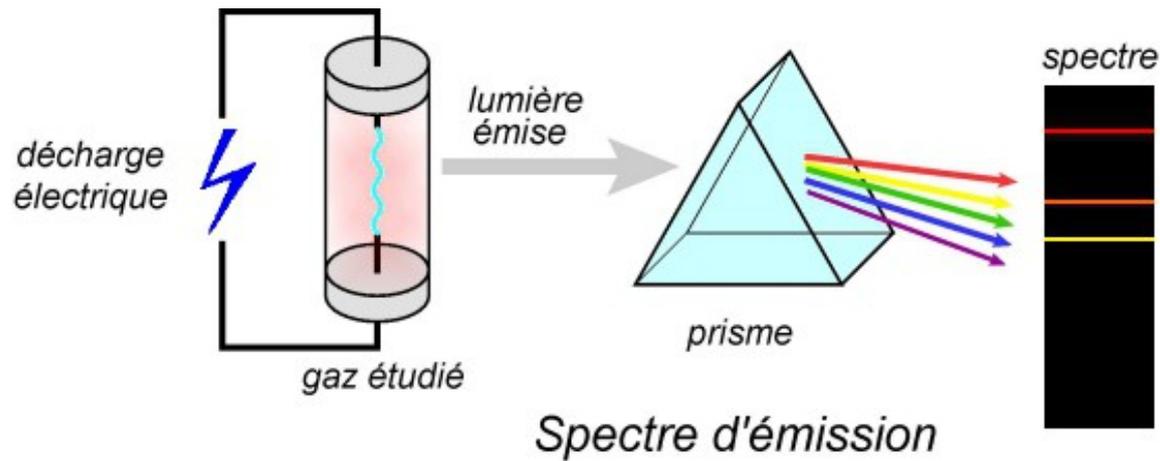
Un photon est une particule de masse nulle.

L'énergie ε de chaque photon de fréquence ν vaut :

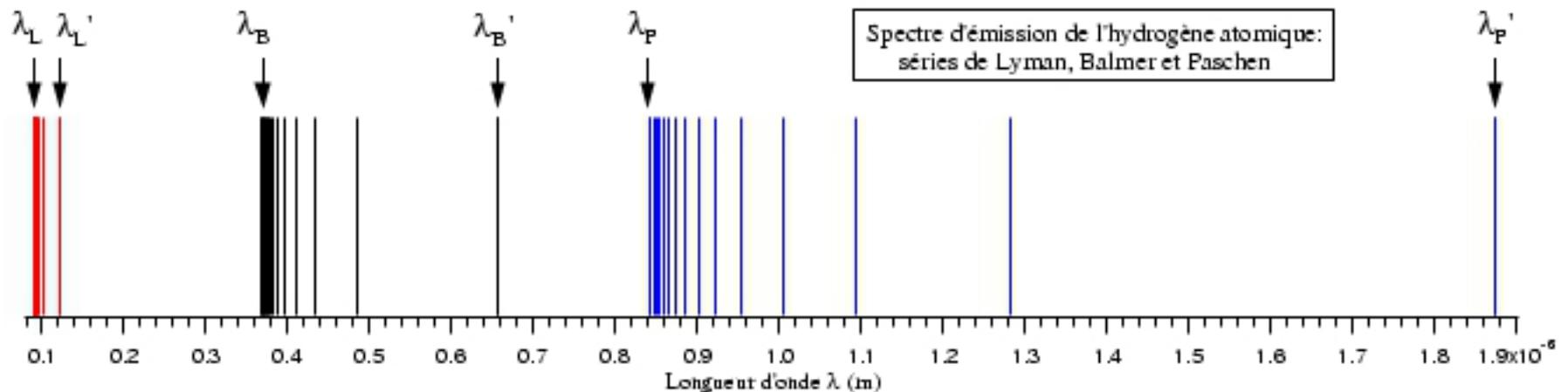
$$E = h \cdot \nu$$

avec h la constante de Planck

2) Spectre des atomes : exemple avec le spectre de l'atome d'hydrogène



On excite du dihydrogène gazeux avec un courant électrique dans un tube à décharge, certaines molécules de dihydrogène se dissocient en atomes d'hydrogène, ces atomes étant excités lors des collisions, vont se désexciter en émettant des radiations électromagnétiques. L'analyse par un réseau de ce rayonnement permet d'obtenir le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène ci-dessous :



On observe donc que c'est un spectre discontinu : c'est un spectre de raies. Les fréquences des radiations monochromatiques émises ne peuvent prendre que certaines valeurs ; elles sont **quantifiées**. Tous les atomes des autres éléments chimiques ont aussi un spectre d'émission constitué de raies. Ces spectres sont caractéristiques de chaque élément, ce qui permet de les identifier.

3) La physique quantique

L'interprétation de ces spectres d'émission n'a pu être faite à l'aide de la mécanique newtonienne. Un nouveau modèle de description de la matière s'est alors avéré nécessaire : la mécanique quantique.

2) Quantification de l'énergie

1) Les nombres quantiques

En mécanique quantique, l'état d'un électron d'un atome peut être décrit à l'aide de 4 nombres dits quantiques et notés : n , l , m_l , et m_s

- n est appelé nombre quantique principal. C'est un nombre naturel non nul :
$$n \in \mathbf{N}$$
- l est appelé nombre quantique secondaire ou azimutal. C'est un nombre naturel inférieur ou égal à $n - 1$:
$$l \in \mathbf{N} \quad 0 \leq l \leq n - 1$$
- m_l est appelé nombre quantique magnétique. C'est un entier relatif compris entre $-l$ et l :
$$m_l \in \mathbf{Z} \quad -l \leq m_l \leq l$$
- m_s est appelé nombre quantique magnétique de spin. Pour un électron, m_s peut prendre uniquement 2 valeurs :
$$m_s = -\frac{1}{2} \text{ ou } m_s = \frac{1}{2}$$

2) Niveaux d'énergie des électrons dans un atome

L'énergie d'un électron d'un atome est quantifiée.

Ces valeurs ne dépendent que du nombre quantique principal n et du nombre quantique secondaire l .

L'énergie d'un atome est égale à la somme des énergies de ses différents électrons : elle est donc quantifiée.

Les électrons d'un atome se répartissent sur des niveaux d'énergie.

Un niveau d'énergie est caractérisé par un doublet (n, l) .

Ces niveaux sont repérés par des notations systématiques :

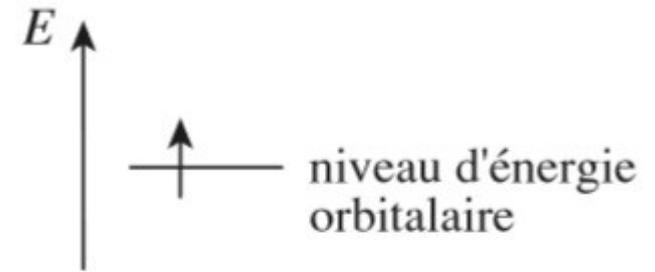
- le niveau **ns** correspond au doublet $(n,0)$
- le niveau **np** correspond au doublet $(n,1)$
- le niveau **nd** correspond au doublet $(n,2)$
- le niveau **nf** correspond au doublet $(n,3)$

Exemple : Si on considère le niveau 2p défini par $n=2$ et $l=1$, on peut trouver 3 valeurs différentes pour m_l : -1, 0 ou 1 ; donnant les 3 triplets (n,l,m_l) correspondant $(2,1,1)$, $(2,1,0)$ et $(2,1,-1)$ qui caractérisent 3 orbitales atomiques d'égale énergie.

Lorsqu'à un même niveau d'énergie correspondent plusieurs orbitales atomiques, ce niveau d'énergie est dit dégénéré.

Le niveau 2p est 3 fois dégénéré.

Donc, l'état d'un électron dans un atome est décrit par une orbitale, associée à un niveau d'énergie orbitale, et par un état de spin, correspondant à l'une des deux valeurs possibles de m_s . On peut dire alors que l'électron «occupe» le niveau d'énergie orbitale ; on le représente schématiquement :



L'électron est représenté par une flèche orientée :

- vers le haut pour $m_s = + 1/2$;
- vers le bas pour $m_s = - 1/2$.

3) Diagramme énergétique

Le diagramme énergétique est constitué par la représentation des différents niveaux d'énergie des électrons dans l'atome classés par ordre croissant d'énergie.

L'état de plus basse énergie de l'atome est son état fondamental ; c'est l'état le plus stable. Les états d'énergie supérieure sont dits excités.

La représentation énergétique de l'atome consiste à figurer les niveaux d'énergie orbitale et les électrons qui les occupent.

Cas avec l'atome d'hydrogène :

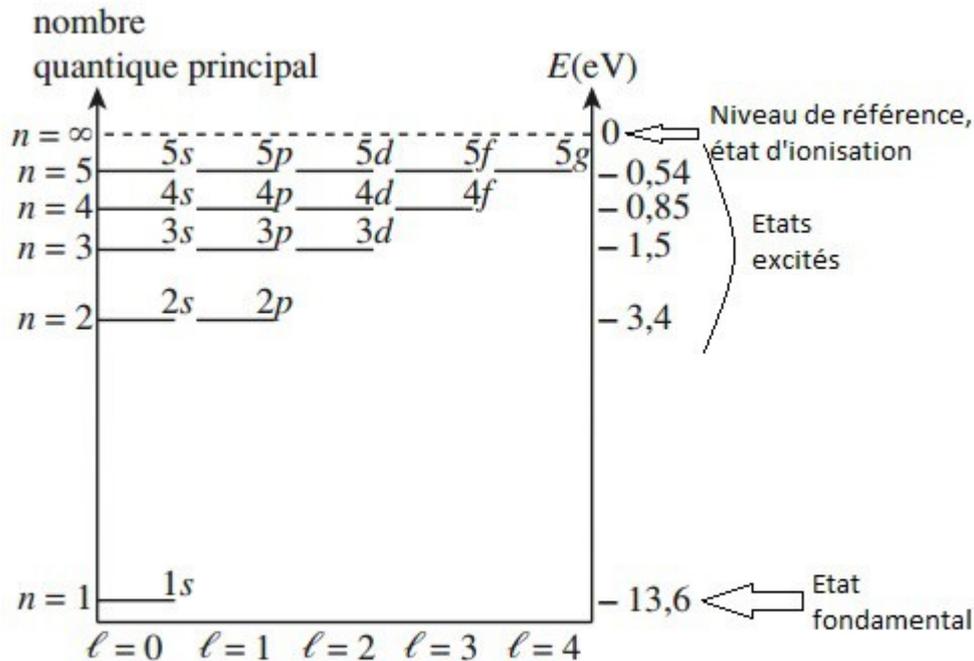


Diagramme énergétique pour un atome d'hydrogène.

Dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène, constitué d'un noyau et d'un électron unique, les différents niveaux d'énergie électronique de l'atome ne dépendent que du nombre quantique principal n .

Les niveaux d'énergie possibles pour l'électron de l'atome d'hydrogène valent alors :

$$E_n = -\frac{E}{n^2} \text{ avec } E = 13,6 \text{ eV}$$

À la valeur n du nombre quantique principal correspondent n valeurs du nombre quantique secondaire l ($0, 1, \dots, n-1$) et à chaque valeur de l correspondent $2l+1$ valeurs du nombre quantique magnétique m_l ($-l, \dots, 0, \dots, l$). En conséquence, au niveau d'énergie E_n , caractérisé par le nombre quantique principal n , correspondent n^2 orbitales atomiques de triplets (n, l, m_l) : **un niveau d'énergie E_n est n^2 fois dégénéré.**

L'électron occupe le niveau d'énergie E_n : il peut effectuer une transition vers un niveau d'énergie $E_{n'}$, avec $n' < n$. Lors de cette transition, l'énergie de l'atome diminue : on dit alors qu'il se **désexcite**.

La désexcitation de l'atome du niveau E_n vers le niveau $E_{n'}$, s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie :

$$E = E_n - E_{n'}$$

Or, $E = h \cdot \nu = hc / \lambda$, la longueur d'onde λ de la radiation émise vaut donc :

$$\lambda = h \frac{c}{E_n - E_{n'}}$$

Réciproquement, un photon de cette énergie E peut être absorbé par un atome d'hydrogène dont l'énergie électronique est égale à $E_{n'}$. Son unique électron qui occupait initialement le niveau $E_{n'}$, effectue alors une transition vers le niveau E_n .

Animation : http://rea.declic.qc.ca/dec_virtuel/Chimie/202-NYA-05/Chimie_generale/Modeles_atomiques/Modele_de_Bohr/Atome.swf

Cas avec les atomes polyélectroniques :

Pour les atomes polyélectroniques, c'est-à-dire possédant plus d'un électron, les niveaux d'énergie dépendent de n et de l .

On retrouve la notion de couche électronique qui est définie par le nombre quantique principal n et elle est désignée par une lettre majuscule K, L, M, N.

Le terme de sous-couche désigne un niveau d'énergie (n, l) .

Ainsi, la couche L correspondant à $n = 2$ est constituée des deux sous-couches 2s et 2p. Chaque sous-couche comprend une ou plusieurs orbitales atomiques, une par valeur de m_l possible.

Lorsqu'un électron d'énergie $E_{n,l}$ se désexcite vers le niveau $E_{n',l'}$, il y a émission d'un photon d'énergie E :

$$\underline{E = E_{n,l} - E_{n',l'}}$$

3) Configuration électronique d'un atome

1) Configurations électroniques

Établir la configuration électronique d'un atome, ou d'un ion monoatomique, dans un état donné consiste à indiquer la répartition, dans cet état, des électrons dans les différentes sous-couches ou les différentes orbitales atomiques, 1s, 2s, 2p, 3s,... le nombre d'électrons étant noté en exposant.

Pour un atome ou un ion monoatomique, il existe autant de configurations électroniques que d'états. On s'intéresse généralement à la configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoatomique dans son état fondamental, état le plus stable.

Exemple : la notation $1s^2$ signifie que deux électrons « occupent » l'orbitale atomique 1s.

Pour se faire, trois règles doivent être appliquées : le principe de Pauli, la règle de Klechkowski et la règle de Hund.

2) Le principe de Pauli

Dans un édifice monoatomique, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques (n, l, m_l, m_s) identiques.

Exemple : Pour $1s^2$, les 2 e^- sont décrits par le quadruplet $(1, 0, 0, + 1/2)$ pour l'un et $(1, 0, 0, - 1/2)$ pour l'autre.

Ils ont la même énergie, mais leurs nombres magnétiques de spin sont opposés ; on dit que leurs spins sont antiparallèles ou appariés.

Une orbitale atomique ne peut donc pas décrire plus de deux électrons.

Ainsi, une sous-couche s peut contenir au plus deux électrons, une sous-couche p au plus six électrons, une sous-couche d au plus dix électrons, une sous-couche f au plus quatorze électrons.

Une sous-couche qui contient le maximum d'électrons qu'il lui est permis de contenir est dite saturée.

Chaque couche ne peut contenir qu'un nombre limité d'électrons : la couche de numéro n contient au maximum $2n^2$ électrons.

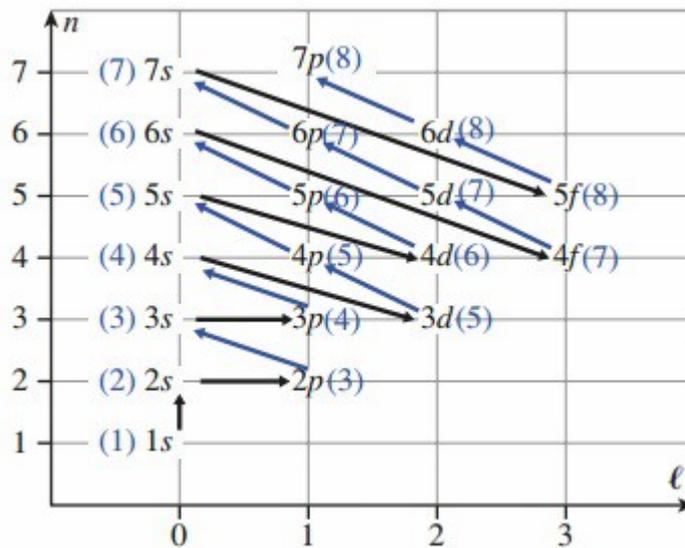
3) Règle de Klechkowski ou principe de construction

À l'état fondamental, l'énergie de l'atome est minimale : cela correspond à une occupation des niveaux d'énergie électronique les plus bas.

Cette règle permet de retrouver l'ordre de remplissage des sous-couches afin d'obtenir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental :

Dans un atome polyélectronique, l'ordre de remplissage des sous-couches (caractérisées par les nombres quantiques n et l) est celui pour lequel la somme $(n + l)$ croît.

Quand deux sous-couches ont la même valeur pour la somme $(n + l)$, la sous-couche qui est occupée la première est celle dont le nombre quantique principal n est le plus petit.



L'ordre de remplissage est établi en suivant les flèches bleues tracées toutes parallèles à celle joignant $2p$ et $3s$, puis les flèches noires tracées de façon à relier les extrémités des flèches bleues. Les valeurs de $(n + l)$ sont indiquées entre parenthèses.

Exemples de répartition des e⁻ dans les orbitales atomiques des sous-couches :

* **Lithium (Z = 3) : 1s² 2s¹**

Les deux électrons de l'orbitale atomique 1s ont leurs spins appariés. Quel est le spin du troisième électron ? En l'absence de champ extérieur, les deux valeurs de m_s sont équiprobables et les deux configurations correspondantes ont même énergie. L'électron non apparié est dit célibataire.

* **Béryllium (Z = 4) : 1s² 2s²**

Les deux sous-couches 1s et 2s sont saturées ; leurs électrons ont des spins appariés.

* **Bore (Z = 5) : 1s² 2s² 2p¹**

Les trois orbitales atomiques composant la sous-couche 2p ont la même énergie. En l'absence d'un champ extérieur, l'électron peut être décrit par n'importe laquelle de ces trois orbitales atomiques ; les configurations correspondantes ont même énergie et sont équiprobables. De plus, les deux valeurs de m_s sont équiprobables dans ces conditions.

4) Règle de Hund

Quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour saturer ce niveau, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant le maximum d'orbitales atomiques, les spins des électrons non appariés étant parallèles.

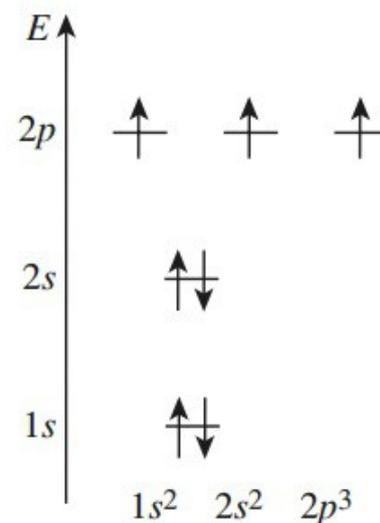
Exemple avec le carbone ($Z = 6$) : Sa configuration électronique dans son état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^2$. Conformément à la règle de Hund, elle correspond à un état comportant deux électrons célibataires à spins parallèles sur la couche 2p.

Avec l'azote ($Z = 7$) :

configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^3$. (ci-contre)

Remarque : La règle de Hund traduit la tendance naturelle des spins à être parallèles.

Pour obliger deux électrons à avoir deux spins opposés, il est nécessaire de leur fournir de l'énergie ; c'est pourquoi l'état le plus stable est celui où les spins sont parallèles.



Doc. 17 Représentation énergétique de l'atome d'azote à l'état fondamental ; il possède trois électrons célibataires.

Il est possible de vérifier expérimentalement la règle de Hund car la présence d'électrons célibataires dans un atome ou un édifice polyatomique lui confère des propriétés magnétiques particulières : il est paramagnétique (s'aimante dans le même sens que le fer mais de façon beaucoup plus faible) alors qu'en l'absence d'électrons célibataires, il est diamagnétique.

5) Une conséquence de la règle de Klechkowski

À l'état fondamental, les 18 e⁻ de l'atome d'argon (Z = 18) permettent de saturer les niveaux énergétiques jusqu'au niveau 3p inclus ; sa configuration électronique est alors : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

L'atome de potassium (Z = 19) a un électron de plus que celui d'argon.

Quelle orbitale décrit le 18^{ème} électron ?

À partir de $n = 3$, existent des O.A. de type d caractérisées par un nombre quantique azimutal l égal à 2. Pour une O.A. 3d, la somme $(n + l)$ est égale à 5 ; pour une O.A. 4s, la somme $(n + l)$ est égale à $(4 + 0)$, soit 4. Conformément à la règle de Klechkowski, le niveau 4s est occupé avant le niveau 3d et l'état fondamental de l'atome de potassium correspond donc à la configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

Donc attention : L'occupation du niveau 3d ne commence qu'après saturation du niveau 4s. Le même phénomène se produit avec les niveaux 5s et 4d, puis 6s et 5d ...

Exemple : L'atome de praséodyme de numéro atomique $Z = 59$ possède 59 électrons ; sa configuration électronique dans l'état fondamental s'en déduit : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^3$. D'après la règle de Hund, les 3 électrons 4f occupent trois niveaux d'énergie orbitale avec des spins parallèles.

6) Électrons de cœur et électrons de valence

Pour un atome, les électrons dont l'énergie est la plus grande occupent les dernières sous-couches remplies ; ce sont ceux qui sont les moins liés au noyau. Ces électrons sont donc plus sensibles aux perturbations extérieures : ils sont appelés électrons de valence. Ce sont les électrons de valence qui sont mis en jeu dans les réactions chimiques.

Les électrons de valence sont ceux dont le nombre quantique principal est le plus élevé et ceux qui appartiennent à des sous-couches en cours de remplissage.

Les autres électrons de l'atome sont appelés électrons de cœur : ils occupent les sous-couches de plus basse énergie ; ce sont les électrons les plus liés au noyau.

Pour alléger l'écriture des configurations électroniques, on remplace la totalité ou une partie des électrons de cœur par le symbole chimique du gaz noble qui possède ce nombre d'électrons.

Pour trouver la configuration de cœur, on considère la configuration directement issue de l'application de la règle de Klechkowski et on y repère la sous couche saturée np^6 de n le plus élevé.

Exemple : la configuration électronique de l'aluminium ($Z = 13$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ peut s'écrire de façon simplifiée $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ puisque la configuration électronique du néon dans son état fondamental s'écrit : $1s^2 2s^2 2p^6$.

La configuration $3s^2 3p^1$ est appelée configuration électronique de valence.

7) Configuration électronique d'un ion

La configuration électronique d'un ion dans son état fondamental se déduit de la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

Pour obtenir un cation monoatomique à partir d'un atome, il faut arracher à cet atome un ou plusieurs électrons. Les électrons de valence de la sous-couche d'énergie la plus élevée sont les plus faciles à arracher. Leur départ conduit à l'ion correspondant dans son état fondamental.

Exemple : L'atome de fer ($Z = 26$) a pour configuration électronique dans son état fondamental : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$.

Un atome de fer a donc 8 électrons de valence : 6 électrons 3d et 2 e⁻ 4s. L'expérience montre que, lors de l'ionisation, ce sont les électrons 4s qui sont arrachés en premier : l'ion fer (II) a donc pour configuration électronique dans son état fondamental : **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$** .

Conclusion : Lorsque, dans un atome, la dernière sous-couche occupée est une sous-couche $(n - 1)d$ ou $(n - 2)f$, ce sont les électrons occupant la sous-couche ns qui sont arrachés en premier lors de la formation des cations correspondants.

4) Classification périodique des éléments

1) Notion d'élément chimique

Un atome est une entité électriquement neutre constituée :

- d'un noyau chargé positivement ; il est composé de nucléons : protons, porteurs de la charge électrique $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, et neutrons non chargés
- d'électrons, porteurs de la charge électrique $-e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, en mouvement autour du noyau.

Le nombre de protons que contient un noyau est appelé numéro atomique ou nombre atomique et est noté Z .

Le nombre de nucléons d'un noyau est appelé nombre de masse et noté A .

La charge du noyau est donc égale à $Z \cdot e$, c'est pourquoi le numéro atomique est aussi appelé nombre de charge.

Le nombre de neutrons est égal à $A - Z$.

C'est le numéro atomique Z qui caractérise un élément chimique.

Tous les représentants d'un élément chimique ont le même nombre de protons dans leur noyau. Au cours des réactions chimiques, les différents éléments chimiques se conservent.

Un corps simple est constitué d'un seul élément chimique.

2) La classification périodique

La classification périodique de D. MENDELEÏEV date de 1869.

a) Structure du tableau périodique

Dans le tableau périodique, les éléments sont rangés de gauche à droite par ordre croissant de leur numéro atomique Z.

La classification actuelle se présente sous la forme d'un tableau de 7 lignes numérotées de haut en bas, appelées périodes, et 18 colonnes numérotées de gauche à droite.

Tableau périodique des éléments chimiques

groupe 1 1 2 18

1 H Hydrogène 1.00794 1 He Hélium 4.002602

2 Li Lithium 6.941 3 Be Béryllium 9.012182

3 Na Sodium 22.98976 4 Mg Magnésium 24.3050

4 K Potassium 39.0983 5 Ca Calcium 40.078 6 Sc Scandium 44.95591 7 Ti Titane 47.867 8 V Vanadium 50.9415 9 Cr Chrome 51.9962 10 Mn Manganèse 54.93804 11 Fe Fer 55.845 12 Co Cobalt 58.93319 13 Ni Nickel 58.6934 14 Cu Cuivre 63.546 15 Zn Zinc 65.38 16 Ga Gallium 69.723 17 Ge Germanium 72.64 18 As Arsenic 74.92160 19 Se Sélénium 78.96 20 Br Brome 79.904 21 Kr Krypton 83.798

5 Rb Rubidium 85.4678 6 Sr Strontium 87.62 7 Y Yttrium 88.90585 8 Zr Zirconium 91.224 9 Nb Niobium 92.90638 10 Mo Molybdène 95.96 11 Tc Technétium 98 12 Ru Ruthénium 101.07 13 Rh Rhodium 102.9055 14 Pd Palladium 106.42 15 Ag Argent 107.8682 16 Cd Cadmium 112.411 17 In Indium 114.818 18 Sn Étain 118.710 19 Sb Bismuth 121.760 20 Te Tellure 127.60 21 I Iode 126.9044 22 Xe Xénon 131.293

6 Cs Césium 132.9054 7 Ba Barium 137.327 8 La Lanthane 174.9668 9 Hf Hafnium 178.49 10 Ta Tantale 180.9478 11 W Tungstène 183.84 12 Re Rhenium 186.207 13 Os Osmium 190.23 14 Ir Iridium 192.217 15 Pt Platine 195.084 16 Au Or 196.9665 17 Hg Mercure 200.59 18 Tl Thallium 204.3833 19 Pb Plomb 207.2 20 Bi Bismuth 208.9804 21 Po Polonium (210) 208 22 At Astatine (210) 209 23 Rn Radon (222) 222

7 Fr Francium (223) 223 8 Ra Radium (226) 226 9 Lr Lawrencium (262) 262 10 Rf Rutherfordium (261) 261 11 Db Dubnium (262) 262 12 Sg Seaborgium (266) 266 13 Bh Bohrium (277) 277 14 Hs Hassium (285) 285 15 Mt Meitnerium (288) 288 16 Ds Darmstadtium (291) 291 17 Rg Roentgenium (272) 272 18 Cn Copernicium (285) 285 19 Uut Ununseptium (284) 284 20 Fl Flerovium (289) 289 21 Uup Ununpentium (288) 288 22 Lv Livermorium (292) 292 23 Uus Ununseptium (294) 294 24 Uuo Ununoctium (294) 294

masse atomique ou nombre de masse le plus stable
numéro atomique
électronégativité
symbole chimique
nom
configuration électronique

Fe
Fer
[Ar] 3d⁶ 4s²
états d'oxydation most common are bold

☐ métaux alcalins
☐ métaux alcalino-terreux
☐ autres métaux
☐ métaux de transition
☐ lanthanides
☐ actinides

☐ métalloïdes
☐ non-métaux
☐ halogènes
☐ gaz nobles
☐ éléments inconnus

☠ Les éléments radioactifs ont leurs masses entre parenthèses

blois de configuration électroniques

s p d f

notes
• pour l'instant, les éléments 113, 115, 117 et 118 n'ont pas de nom officiel désigné par l'IUPAC
• 1 kg/mol = 96.485 eV
• tous les éléments sont impliqués dans des états d'oxydation de 0.

* Une nouvelle période est utilisée chaque fois que la configuration électronique de l'atome correspondant à l'élément considéré fait intervenir une nouvelle valeur du nombre quantique principal n .

Pour $n > 1$, la n -ième période débute avec le remplissage de la sous-couche ns et s'achève avec le remplissage de la sous-couche np correspondante. Lorsque cette configuration est atteinte, la période est complète, le dernier élément ainsi décrit est un gaz noble.

* Les atomes des éléments chimiques d'une même colonne ont la même configuration électronique de valence ; ces éléments constituent une famille chimique et ont des propriétés chimiques voisines.

* On distingue également des blocs. Chaque bloc correspond au remplissage d'un type de sous-couche :

- le bloc s correspond au remplissage des sous-couches s (colonnes 1 et 2)
- le bloc p à celui des sous-couches p (colonnes 13 à 18) ;
- le bloc d à celui des sous-couches d (colonnes 3 à 12) ;
- le bloc f à celui des sous-couches f (les deux lignes sous le tableau).

Tout élément chimique, hormis ceux du bloc f , est donc repérable dans le tableau périodique par la donnée de la période et de la colonne auxquelles il appartient.

b) Analyse par colonnes ou familles

* La dernière colonne correspond aux éléments dont les atomes ont une configuration électronique à l'état fondamental de la forme $ns^2 np^6$ (hormis l'hélium $1s^2$). Ce sont les gaz nobles.

La saturation des sous-couches ns et np confère aux atomes de gaz nobles une stabilité particulière. Ces atomes présentent une grande inertie chimique : quel que soit leur état physique, les corps simples correspondants sont monoatomiques et ne réagissent pratiquement pas avec les autres espèces chimiques, même si on peut synthétiser quelques édifices polyatomiques contenant du xénon ou du krypton.

* La première colonne (on exclut l'hydrogène qui correspond à un cas très particulier) regroupe les alcalins. La configuration électronique de valence des atomes correspondants s'écrit ns^1 . Les corps simples correspondants sont des métaux, dits métaux alcalins. L'unique électron de ces atomes peut facilement être arraché pour former un cation isoélectronique du gaz noble qui le précède. Ces cations ont en effet une stabilité particulière. Les métaux alcalins sont donc de bons réducteurs. Ainsi, ils réagissent violemment avec l'eau à froid pour donner des hydroxydes MOH et un dégagement de dihydrogène.

* L'avant-dernière colonne regroupe les halogènes. La configuration des atomes correspondants dans leur état fondamental s'écrit : $ns^2 np^5$. Les corps simples correspondants sont constitués de molécules diatomiques comme le difluor F_2 et le dichlore Cl_2 gazeux. Les halogènes captent facilement un électron pour donner un anion isoélectronique du gaz noble qui les suit : ces anions ont une stabilité particulière. Les dihalogènes sont de bons oxydants. Ainsi, les dihalogènes Cl_2 et I_2 oxydent l'aluminium pour donner respectivement du chlorure d'aluminium $AlCl_3$ et de l'iodure d'aluminium AlI_3 .

5) Évolution de quelques propriétés atomiques

1) Énergie d'ionisation

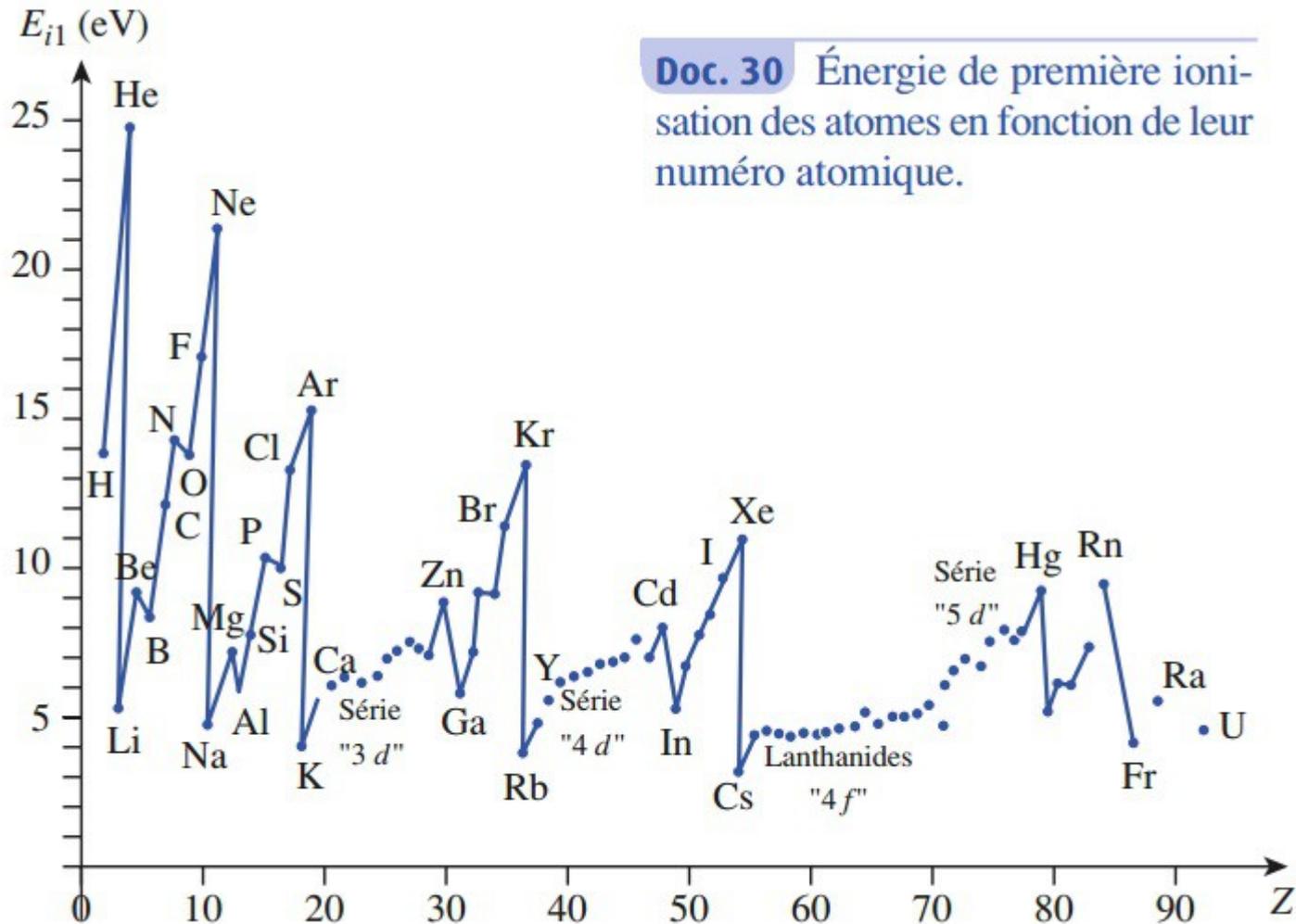
a) Énergie de première ionisation

L'énergie de première ionisation est l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome gazeux dans son état fondamental pour lui arracher un électron. Elle correspond à l'énergie E_{i1} mise en jeu lors du processus :



$$E_{i1} = E(M^+(g)) - E(M(g))$$

Elle peut se déterminer expérimentalement et correspond à l'énergie à fournir à l'atome gazeux pour enlever un électron de la dernière sous-couche occupée dans le cortège électronique de l'atome et envoyer cet électron à l'infini et sans énergie cinétique. Sa valeur dépend donc de l'énergie de la sous-couche mise en jeu.



L'énergie de première ionisation est toujours positive. Elle est d'autant plus grande que l'électron arraché est plus fortement lié au noyau.

L'énergie de première ionisation évolue de façon périodique : elle augmente de la gauche vers la droite au cours d'une même période et du bas vers le haut dans une colonne.

Remarques :

Les énergies d'ionisation des atomes des gaz nobles sont les plus élevées, ce qui est en accord avec leur grande stabilité et traduit le fait que leurs électrons de valence sont très fortement liés à leur noyau. Viennent ensuite les énergies de première ionisation des atomes d'halogènes.

Les atomes qui présentent la plus faible énergie de première ionisation sont les alcalins, cela traduit le fait que leur unique électron de valence est assez faiblement lié à leur noyau et que son arrachement conduit à un ion de structure électronique stable puisqu'analogue à celle d'un gaz noble.

Le sens d'évolution au sein d'une période comporte des irrégularités. L'irrégularité, qui existe toujours entre les éléments des colonnes 2 et ceux des colonnes 13 (passage du bloc s au bloc p) correspond au fait

que l'ionisation résulte du départ d'un électron d'une sous-couche ns pour les premiers et d'une sous-couche np, énergétiquement moins stable, pour les seconds.

Une autre anomalie se rencontre entre les éléments de la colonne 15 et ceux de la colonne 16. Elle peut s'interpréter par la stabilisation particulière des sous-couches à demi remplies. Il faut donc fournir moins d'énergie pour arracher un électron externe à l'atome d'oxygène qu'à l'atome d'azote.

b) Autres ionisations

À part l'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'ionisations successives.

On définit l'énergie de seconde ionisation E_{i2} pour le processus :



Ces énergies d'ionisation ont également des variations périodiques. Pour un atome donné, les énergies d'ionisation successives sont toujours positives et augmentent au fur et à mesure que le nombre d'électrons arrachés s'accroît. En effet, Les électrons successivement arrachés sont de plus en plus liés au noyau.

2) Énergie d'attachement et affinité électronique

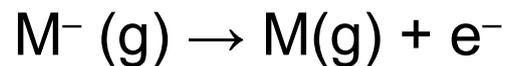
a) Premier attachement électronique

L'énergie de premier attachement électronique d'un atome M est l'énergie E_{att} mise en jeu pour apporter à cet atome gazeux un électron supplémentaire selon le processus :



À l'inverse de l'énergie de première ionisation, c'est une grandeur très difficile à mesurer. En général, c'est une grandeur négative.

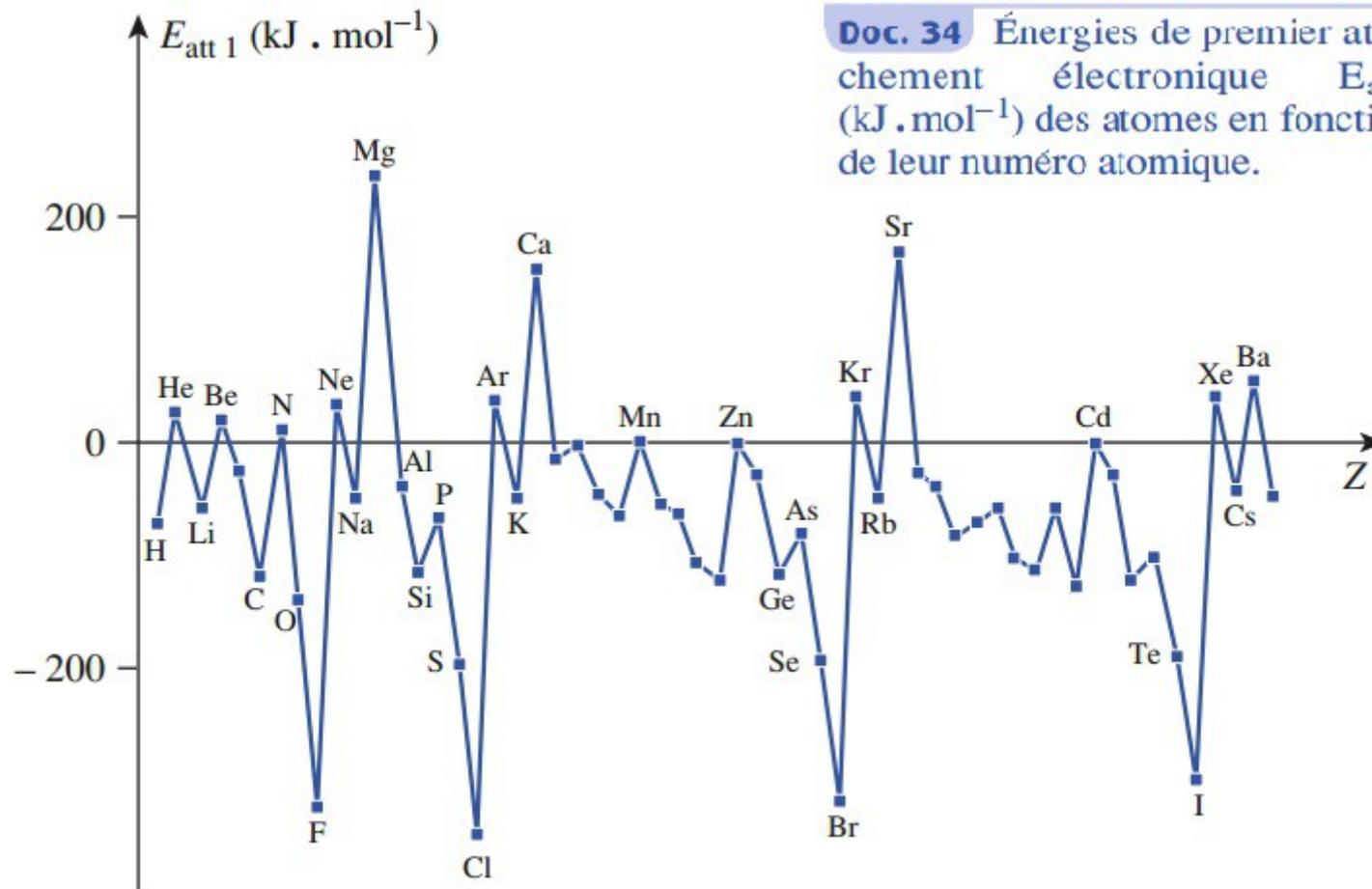
On définit également l'affinité électronique A.E. qui correspond à l'énergie mise en jeu dans le processus inverse de celui d'attachement d'un électron :



L'affinité électronique est égale à l'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'anion M^- gazeux.

$$A.E. = - E_{\text{att}1}$$

Doc. 34 Énergies de premier attachement électronique $E_{\text{att}1}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) des atomes en fonction de leur numéro atomique.



On peut constater que les éléments hélium, béryllium, néon, magnésium, argon, calcium, zinc, krypton ont des énergies de premier attachement électronique positives ou nulles. Or toutes les sous-couches ces éléments sont saturées. L'électron supplémentaire doit alors se placer sur un niveau d'énergie supérieure, de sorte que l'anion formé sera moins stable que l'atome correspondant.

L'énergie de premier attachement électronique des éléments du bloc p devient de plus en plus négative lorsqu'on passe de la treizième à la dix-septième colonne : cette diminution est due à la diminution de l'énergie des niveaux np correspondants.

Les éléments dont les énergies de premier attachement électronique sont les plus négatives sont les halogènes. En effet, en captant un électron, ils acquièrent la structure électronique particulièrement stable du gaz noble qui les suit.

Une irrégularité dans le sens global d'évolution peut être observée entre les colonnes 14 et 15. Elle est due à la stabilisation particulière des sous-couches à demi remplies.

b) Attachements électroniques successifs

D'autres électrons peuvent, éventuellement, être ensuite captés par l'anion M^- obtenu lors du premier attachement électronique.

Les énergies d'attachement électronique $E_{\text{att } i}$ pour $i > 1$ sont toujours des grandeurs positives par suite de la répulsion coulombienne entre l'anion et l'électron que l'on veut lui attacher.

3) Électronégativité

L'électronégativité est une grandeur relative qui traduit l'aptitude d'un atome B à attirer vers lui le doublet électronique qui l'associe à un autre atome A.

Il existe plusieurs échelles d'électronégativité comme l'échelle de Pauling et l'échelle de Mulliken.

L'échelle de Mulliken :

L'électronégativité $\chi_M (X)$ d'un élément X a été définie par R. MULLIKEN comme la moyenne arithmétique de l'énergie de première ionisation E_{i1} et de l'affinité électronique A.E. :

$$\chi_M (X) = k_M \left(\frac{E_{i1}(X) + A.E. (X)}{2} \right)$$

L'électronégativité est une grandeur sans dimension, la constante k_M s'exprime donc en eV^{-1} si l'énergie de première ionisation E_{i1} et l'affinité électronique A.E. sont exprimées en eV. À l'origine, R. MULLIKEN a proposé $k_M = 1 eV^{-1}$. Mais k_M peut prendre d'autres valeurs pour ajuster l'échelle des χ_M à d'autres échelles d'électronégativité.

L'électronégativité de MULLIKEN d'un élément peut être reliée à l'aptitude des atomes correspondants à céder ou capter des électrons, et donc au caractère réducteur ou oxydant de ces atomes.

• Un atome au caractère réducteur marqué :

- cède facilement un électron, ce qui se traduit par une énergie de première ionisation faible ;
- n'accepte pas facilement un électron excédentaire, ce qui se traduit par une énergie de premier attachement électronique positive ou nulle, et donc une affinité électronique négative ou nulle.

L'électronégativité de Mulliken de cet atome est donc faible.

• Un atome au caractère oxydant marqué :

- ne cède pas facilement un électron, ce qui se traduit par une énergie de première ionisation élevée ;
- accepte facilement un électron excédentaire, ce qui se traduit par une énergie de premier attachement électronique négative, et donc une affinité électronique positive.

L'électronégativité de Mulliken de cet atome est donc élevée.

Échelle de Pauling :

L. PAULING a exprimé l'électronégativité à partir des propriétés énergétiques des molécules diatomiques. Son modèle repose sur la connaissance de leurs énergies de dissociation, l'énergie de dissociation D_{AB} d'une molécule hétéronucléaire AB étant supérieure aux énergies de dissociation D_{AA} et D_{BB} des molécules homonucléaires A_2 et B_2 .

L'échelle de Pauling est la plus couramment utilisée par les chimistes.

Évolution de l'électronégativité dans la classification :

Les variations de l'électronégativité 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.

Bien qu'elle ne soit déterminée qu'empiriquement, l'électronégativité constitue une notion fondamentale en chimie, en particulier pour l'étude de la réactivité des composés.