

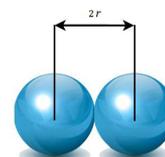
Le troisième cours

Périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments

➤ Périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments

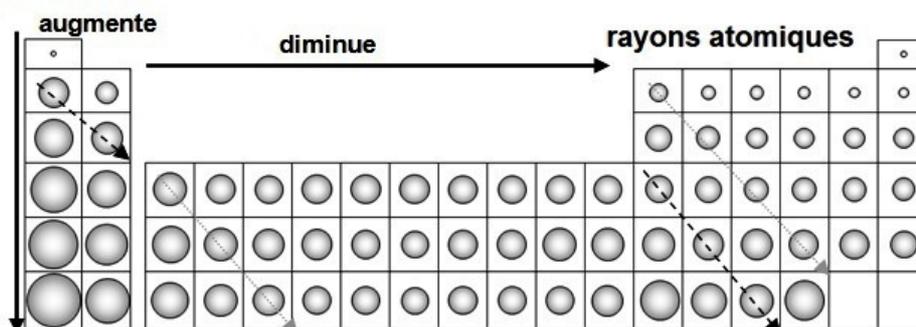
a) Rayon atomique

Le rayon atomique d'un élément est, par définition, la moitié de la distance qui sépare les centres de deux atomes voisins.



Dans une même famille, lorsque la charge du noyau Z augmente le nombre de couche augmente ainsi que la distance noyau-électron externe, par conséquent le rayon atomique augmente par effet de distance.

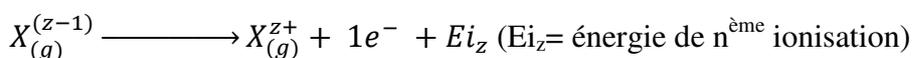
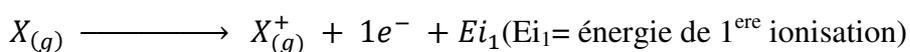
Dans une même période, lorsque la charge du noyau Z augmente le nombre de couche est le même, mais la force d'attraction du noyau-électron externe augmente avec Z , par conséquent le rayon atomique diminue par effet de charge.



Pour un même atome, le rayon de l'anion est plus gros que celui de l'atome neutre, ainsi que le rayon du cation est plus petit que celui de l'atome neutre. Le rayon diminue avec la diminution de nombre d'électrons : $R(X^+) < R(X) < R(X^-)$.

b) Energie d'ionisation E_i

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome pris à l'état gazeux dans son état fondamental. L'atome possède autant d'énergies d'ionisation que d'électrons autour du noyau (E_{i1} , E_{i2} , E_{i3} ...). Sa première énergie d'ionisation E_{i1} correspond à l'arrachement du dernier électron externe. Sa dernière énergie d'ionisation E_{iz} correspond à l'arrachement du premier électron de cœur.



De manière générale, l'énergie d'ionisation est liée directement au rayon de l'atome. Elle est d'autant plus grande que l'électron à arracher est plus proche et attiré par le noyau.

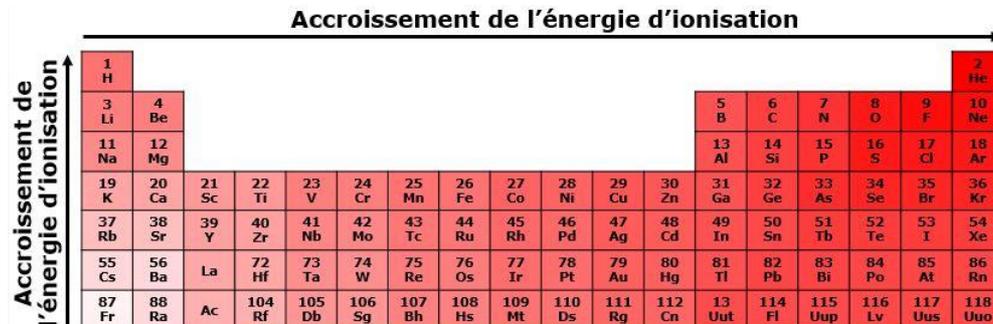
Pour un atome donné, les énergies d'ionisation successives augmentent puisque le rayon de l'atome diminue.

Exemple :

Eléments	Z	Energie d'ionisation (eV)			
		EI1	EI2	EI3	EI4
Li	3	5,37	75,3	121,8	--
Be	4	9,50	18,1	155	217
B	5	8,30	24,2	37,8	258

Dans le tableau périodique :

- Au cours d'une même période, l'énergie d'ionisation EI augmente lorsque la charge du noyau Z augmente à cause de la diminution du rayon atomique par effet de charge.
- Au cours d'une même colonne, l'énergie d'ionisation EI diminue lorsque la charge du noyau Z augmente à cause de l'augmentation du rayon atomique par effet de distance.



c) Affinité électronique

C'est l'énergie mise en jeu pendant la fixation d'un électron à l'atome gazeux.

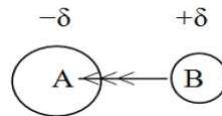


Dans le tableau périodique, au cours d'une même période, l'affinité électronique augmente avec la charge du noyau de l'atome. Ainsi pour la même raison, elle diminue au cours d'une même colonne.

d) l'électronégativité X

C'est une grandeur qui mesure l'aptitude d'un atome à attirer vers lui les électrons au sein d'une liaison de covalence. Dans une molécule de type AB, si A est plus l'électronégatif que

B, le doublet de liaison sera tiré vers A qui portera un volume électronique plus grand de charge partielle ($-\delta$) :



Dans le tableau périodique, au cours d'une même période, l'électronégativité augmente avec la charge du noyau et au cours d'une même colonne elle diminue avec la charge du noyau par effet de distance.

Accroissement de l'électronégativité

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

Calcul de l'électronégativité EN :

L'électronégativité d'un atome peut être estimée suivant plusieurs échelles. Les plus utilisées : échelle de MILLIKEN, échelle de PAULING et échelle d'ALLRED et ROCHOW.

- Échelle de MILLIKEN : l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique sont deux notions qui peuvent être rassemblées dans le concept d'électronégativité. Sur ce principe, MILLIKEN l'exprime en fonction de ces deux grandeurs AE et EI :

$$\chi = 0,317 \times \frac{AE + EI}{2}$$

- Échelle de PAULING : cette échelle donne la différence d'électronégativité entre deux atomes (A et B) formant une liaison. Elle s'exprime en fonction des énergies de liaisons des molécules de ces atomes (E_{AA} , E_{BB} , E_{AB}) :

$$\Delta\chi = 0,102 \sqrt{E_{AB} - (E_{AA} \times E_{BB})^{1/2}}$$

- Échelle d'ALLRED et ROCHOW : cette échelle exprime en fonction de la charge du noyau de l'atome (Z), de la charge de l'électron e et du rayon covalent (r_{cov}) :

$$\chi = \frac{Z \cdot e^2}{r_{cov}}$$

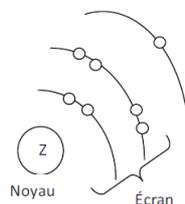
➤ Effet écran des électrons internes

La variation des propriétés périodiques des atomes dans le tableau périodique était basée sur deux critères : la charge du noyau (Z) et la distance entre l'électron de valence et le noyau. Ce

raisonnement reste valable uniquement dans le cas des atomes mono-électronique. Tandis qu'avec les atomes poly-électroniques, il y a un troisième critère qui peut aussi influencer les propriétés périodiques des atomes : ce sont les électrons de cœur qui se placent entre le noyau et l'électron de valence. Ces électrons font un écran entre cet électron de valence et le noyau, ce qui réduit les forces d'attractions exercées entre ces deux derniers. Ce cas d'atomes poly-électroniques était étudié par SLATER.

Approche de SLATER :

Dans les atomes poly-électroniques, la charge du noyau est écrantée par les électrons de cœur. Par conséquent le noyau vu par l'électron de valence ne possède plus sa charge réelle Z , mais une charge inférieure dite charge effective (Z^*). Cette nouvelle charge dépend du nombre d'électrons et leur position dans l'atome.



Calcul de la charge effective Z^* :

Le calcul de Z^* est donnée par la relation suivante :

$$Z^* = Z - \sum \delta_{ij}$$

δ_{ij} = constante d'écran : elle est égale à la somme des contributions de ces électrons multipliées par leur nombre suivant la table des constantes d'écran d'un électron (j) sur un électron (i) :

$i \backslash j$	1s	2s ou 2p	3s ou 3p	3d	4s ou 4p	4d
1s	0,3	0	0	0	0	0
2s ou 2p	0,85	0,35	0	0	0	0
3s ou 3p	1	0,85	0,35	0	0	0
3d	1	1	1	0,35	0	0
4s ou 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	0
4d	1	1	1	1	1	0,35

Pour calculer Z^* , nous suivant les étapes suivantes :

- Ecrire la configuration électronique de l'atome et l'ordonner selon : (1s) (2s2p) (3s3p) (3d) (4s4p) (4d) (4f) (5s5p).....
- Choisir l'écran (i) pour lequel on cherche la charge effective. Tous les autres électrons apporteront une contribution partielle (δ_{ij}).

Cette contribution dépend du type d'orbitale (s,p) ou (d) ou (f) de l'électron (j).

Exemple

1) Pour un électron de la couche 1s du Bore (B, Z=5) :

- Configuration électronique : $(1s^2)(2s^22p^1)$
- L'électron (i) pour le quel on cherche Z^* est sur la couche (1s).
- Les électrons qui font écran : 1é de la couche (1s)
- Contribution de ces électrons :
 - 1é de la couche (1s) : $\delta_{ij} = 0,3 \times 1$
- Les é sur 2s2p ne font pas écran car ils sont plus externes.
- En on déduit $\sum \delta_{ij} = (0,3 \times 1) = 0,3$
- $Z^* = 5 - 0,3 = 4,7$

2) Pour un électron de valence de l'azote (N, Z=7) :

- Configuration électronique : $(1s^2)(2s^22p^3)$
- L'électron (i) pour le quel on cherche Z^* est sur la couche (2s2p).
- Les électrons qui font écran : 4é de la couche (2s2p) et 2é de la couche (1s)
- Contribution de ces électrons :
 - 4é de la couche (2s2p) $\delta_{ij} = 0,35 \times 4$
 - 2é de la couche (1s): $\delta_{ij} = 0,85 \times 2$
- En on déduit $\sum \delta_{ij} = (0,35 \times 4) + (0,85 \times 2) = 3,10$
- $Z^* = 7 - 3,10 = 3,9$

Calcul de l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique :

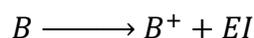
Suivant le modèle de SLATER, l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique sont données par les relations suivantes :

- L'énergie d'ionisation (EI): $EI = E(A^+) - E(A)$
- L'affinité électronique (AE): $AE = E(A) - E(A^-)$

E est l'énergie électronique totale des orbitales atomiques de A, A^+ , A^- .

Exemple

Soit la réaction d'ionisation de l'atome de bore (B, Z=5) :



- La configuration électronique de B : $1s^2 2s^2 2p^1$
- La configuration électronique de B^+ : $1s^2 2s^2 2p^0$
- L'énergie atomique de B est l'énergie de ses électrons sur leurs orbitales :

$$E(B) = 2E(1s) + 3E(2s2p)$$

$$E(B^+) = 2E(1s) + 2E^+(2s2p)$$

- L'énergie d'ionisation de B se calcul comme suit :

$$EI(B) = E(B^+) - E(B)$$

$$EI(B) = 2E^+(2s2p) - 3E(2s2p) = -2 \times \frac{13,6}{2^2} Z_+^{*2} + 3 \times \frac{13,6}{2^2} Z^{*2}$$

$$EI(B) = \frac{13,6}{2^2} \times [-2 \times (5 - 1 \times 0,35 + 2 \times 0,85)^2 + 3 \times (5 - 2 \times 0,35 + 2 \times 0,85)^2]$$

$$EI(B) = 9,8 \text{ eV}$$