

5.3 Lien avec la configuration électronique

5.3.1 Lignes et colonnes

La configuration électronique d'un atome se lit simplement sur la classification périodique des éléments : il suffit d'ajouter progressivement des électrons dans les orbitales atomiques, dans l'ordre donné par la règle de KLECHKOWSKI.

Chaque **ligne** (ou **période**) correspond au nombre quantique principal n : la n -ième ligne débute par le remplissage de l'orbitale ns et finit par le remplissage des orbitales np .

Chaque **colonne** (ou **famille**) regroupe des éléments ayant la même structure électronique de valence : le même nombre d'électrons de valence se situent dans des orbitales atomiques de même nature. Or, les électrons de valence contrôlent le comportement chimique d'un élément, c'est pourquoi les éléments d'une même colonne ont des comportements chimiques voisins.

5.3.2 Structure en blocs

La manière dont est construite la classification périodique des éléments fait apparaître quatre **blocs** d'orbitales atomiques.

- Le **bloc s** regroupe les éléments dont la configuration électronique de valence est s^1 ou s^2 et correspond donc aux deux premières colonnes.
- Le **bloc p** regroupe les éléments dont la configuration électronique de valence contient une sous-couche p . Cela correspond aux six dernières colonnes.
- Le **bloc d** s'insère entre le bloc s et le bloc p et regroupe les éléments dont la configuration électronique de valence contient une sous-couche d en cours de remplissage.
- Le **bloc f** s'insère entre le bloc s et le bloc d , à partir de la sixième période. Il est en général, pour des raisons de facilité de lecture, rejeté en bas de la classification périodique. Il regroupe les éléments dont la configuration électronique de valence contient une sous-couche f en cours de remplissage.

Remarque : À partir de la quatrième période, après les orbitales ns et avant les orbitales np , on voit apparaître des séries de transition $(n-1)d$ puis $(n-2)f$. Ceci est dû au fait que la classification périodique des éléments est construite selon la règle de KLECHKOWSKI.

Un **élément de transition** correspond au remplissage **partiel** d'une orbitale d ou f pour l'atome ou pour un ion usuel de l'élément.

Gaz rares et inertes	Non métaux	Métaux de transition	Métaux
----------------------	------------	----------------------	--------

Éléments artificiels

* Signifie élément radioactif (instable)

6 PROPRIÉTÉS ATOMIQUES : ÉVOLUTION DANS LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

6.1 L'atome polyélectronique, numéro atomique effectif

Nous avons dit précédemment qu'il n'était pas possible de calculer les énergies des orbitales atomiques d'un atome polyélectronique de manière exacte. Cependant, nous pouvons les estimer grâce au modèle de SLATER.

Nous avons vu, dans le cas de l'hydrogène, que l'énergie des orbitales atomiques était quantifiée selon la relation :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2}$$

Dans le cas d'un ion hydrogénoïde (ion ne possédant qu'un seul électron, mais dont le numéro atomique Z est différent de 1), on peut montrer que l'énergie des orbitales atomiques s'écrit :

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$$

En partant de ce résultat, SLATER propose d'introduire un **numéro atomique effectif** qui tient compte du numéro atomique Z de l'élément considéré, et de la présence d'autres électrons autour du noyau.

Considérons un électron i , de l'atome polyélectronique. Cet électron i ressent la charge Z du noyau corrigée d'un **facteur d'écran** σ (aussi appelé **constante d'écran** ou **écranage**) dû à la présence d'autres électrons entre lui et le noyau (électrons des couches inférieures). Ainsi, l'électron i ressent une **charge effective** Z^* :

$$Z^* = Z - \sigma$$

Où σ se calcule en sommant la contribution de tous les autres électrons, en se référant au tableau suivant :

électron étudié	Autres électrons				
	$n - 2, n - 3, \dots$	$n - 1$	n	$n + 1, n + 2, \dots$	
			s, p	d	f
s, p	1	0,85	0,35	0	0
d	1	1	1	0,35	0
f	1	1	1	1	0,35

Pour les mêmes raisons, SLATER introduit un **nombre quantique effectif** n^* : selon la valeur du nombre quantique principal n associé à l'électron considéré il faut utiliser la valeur du nombre quantique effectif n^* correspondant selon le tableau :

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

L'énergie d'une orbitale atomique s'écrit alors simplement :

$$E_{n,l} = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$$

Évolution dans la classification périodique :

- Le long d'une ligne, de gauche à droite, le numéro atomique Z augmente de 1 et la constante d'écran σ augmente d'une valeur inférieure à 1. Donc le numéro effectif Z^* **augmente**.
- Le long d'une colonne, de haut en bas, le numéro atomique effectif Z^* **augmente** globalement.

6.2 Rayon atomique et rayon ionique

D'après le modèle de SLATER, le rayon ρ d'une orbitale atomique s'écrit :

$$\rho = \frac{n^{*2}}{Z^{*2}} a_0$$

où a_0 est le rayon de la première orbite de BOHR.

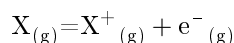
Évolution dans la classification périodique :

- Le long d'une ligne, de gauche à droite, la valeur de n^* reste constante, tandis que la valeur de Z^* augmente. Donc le rayon atomique ρ **diminue**.
- Le long d'une colonne, de haut en bas, le rayon atomique ρ **augmente** régulièrement.

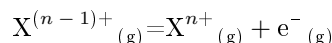
6.3 Énergie d'ionisation et affinité électronique

6.3.1 Énergie d'ionisation

L'énergie de **première ionisation** est notée I_1 (ou EI_1). Elle est définie comme l'énergie à apporter à un atome X **gazeux** pour lui arracher un **premier** électron. Cette énergie d'ionisation est **positive** (il faut apporter de l'énergie à l'atome pour l'ioniser). Elle correspond au processus suivant :



L'énergie de n -ième ionisation, notée I_n (ou EI_n), est l'énergie nécessaire à l'arrachement du n -ième électron à l'atome gazeux. Elle correspond au processus suivant :

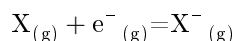


Évolution dans la classification périodique :

- Le long d'une ligne, de gauche à droite, la charge effective Z^* augmente, les électrons sont donc de plus en plus liés au noyau. Par conséquent, l'énergie de première ionisation **augmente**.
- Le long d'une colonne, de haut en bas, l'énergie de première ionisation est constante.
- Les éléments à gauche du tableau périodique, sont donc des réducteurs puissants (ils cèdent facilement un électron) comme c'est le cas du sodium par exemple (réduction de l'eau en dihydrogène).

6.3.2 Affinité électronique

L'énergie d'**attachement électronique**, notée E_{att} , est l'énergie à fournir à l'atome X gazeux pour lui fixer un électron. Elle est généralement **négative**. Cela correspond au processus suivant :



On définit l'**affinité électronique** AE par l'opposé de l'énergie d'attachement électronique $AE = -E_{att}$. L'affinité électronique est donc généralement **positive**.

Évolution dans la classification périodique :

- Le long d'une ligne, de gauche à droite, l'affinité électronique AE augmente entre les colonnes 13 et 18. Cela signifie que les éléments captent de plus en plus facilement les électrons.
- Le long d'une colonne, de haut en bas, l'affinité électronique n'évolue presque pas.
- Les éléments à droite du tableau périodique, et surtout les halogènes, ont une affinité électronique très élevée, ils sont donc des oxydants puissants (ils captent facilement un électron).

6.4 Électronégativité

L'**électronégativité**, notée χ , est une grandeur définie arbitrairement qui cherche à traduire quantitativement la capacité d'un atome à attirer les électrons à l'intérieur d'une molécule. On rencontre, trois définitions différentes de l'électronégativité, appelées **échelles d'électronégativité**.

L'**échelle d'électronégativité de MULLIKEN** est basée sur l'idée qu'une forte tendance d'un atome à attirer les électrons est liée à une forte énergie d'ionisation (il est difficile de lui enlever un électron) et une forte affinité électronique (il est facile de lui rajouter un électron) :

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

L'**échelle d'électronégativité d'ALLRED-ROCHOW** est basée sur l'idée qu'un atome est d'autant plus électro-négatif que la charge effective Z^* ressentie par les électrons est grande. L'interaction électromagnétique entre les électrons et le noyau est ainsi plus grande :

$$\chi_{AR} = k' \frac{Z^*}{r^2} + C$$

L'**échelle d'électronégativité de PAULING** est la plus utilisée en chimie organique. Elle est basée sur les énergies de liaisons D (énergie à fournir pour rompre la liaison à l'état gazeux) entre les atomes A et B (AB), entre deux atomes A (AA) et entre deux atomes B (BB) :

$$(\chi_P(A) - \chi_P(B))^2 = k''(D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \times D_{BB}})$$

Remarque : Les constantes k'' , k' , C et k sont choisies de façon à obtenir $\chi = 2,2$ pour l'hydrogène (élément de référence).

Évolution dans la classification périodique :

- Le long d'une ligne, de gauche à droite, l'électronégativité **augmente**.
- Le long d'une colonne, de haut en bas, l'électronégativité **diminue**.
- L'élément le plus électro-négatif de la classification périodique est le **fluor** (F), suivi par l'**oxygène** (O). L'élément le moins électro-négatif de la classification est le **césium** (Cs).