

Chapitre 4: Classification périodique des éléments: Evolution de propriétés atomiques dans le tableau périodique

- **Connaissances indispensables :**
- Éléments des trois premières lignes de la classification périodique
- Principe de construction du tableau périodique
- Familles classiques
- Définition et évolution des propriétés : charge nucléaire effective, rayon covalent, de van der Waals, énergie d'ionisation, affinité électronique.
- **Savoir faire :**
- Savoir interpréter l'évolution des propriétés
- Comparer des rayons ioniques entre eux
- Comparer des rayons ioniques et des rayons atomiques

1. Présentation du tableau périodique

- La construction du tableau périodique est le fruit du travail de Mendeleïev (1869). Il a rangé les éléments (à l'époque 66) par masse atomique croissante (Z) de façon à mettre en colonne les éléments de propriétés chimiques similaires.
- Def: **période**: ligne du tableau
- Def: **famille**: colonne du tableau : il y a 18+14 familles
- Lorsqu'on se déplace le long des périodes, on constate une évolution progressive des propriétés qui conduit à définir 3 grandes familles d'éléments:
- Les gaz rares (colonne 18), gaz chimiquement inertes et très peu réactifs, monoatomiques, inodores, incolores.
- Les métaux: à gauche du tableau périodique, c'est la plus grande famille. Ils forment pour la plupart des solides monoatomiques à éclat métallique, ils sont conducteurs. Les atomes donnent facilement des cations.
- Les non-métaux: à droite du tableau périodique, ils sont non conducteurs et forment des anions.

Corps purs simples

Métaux et Non-métaux



Localisation

Ils sont séparés par une limite conventionnelle¹ dans le tableau périodique

¹Il s'agit d'une limite conventionnelle, en effet, la transition entre des éléments ayant des caractéristiques métalliques et ceux ayant des caractéristiques non métalliques est progressive. De part et d'autre de cette limite se trouvent des « métalloïdes » qui possèdent des caractéristiques propre aux deux catégories. Définie par convention, par choix. Elle ne reflète pas nécessairement la réalité, mais a été fixée par les chimistes pour des raisons de facilité.

1	<u>H</u>																				
2	<u>Li</u>	<u>Be</u>																			
3	<u>Na</u>	<u>Mg</u>																			
4	<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>			
5	<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>			
6	<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	<u>La</u>	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>			
7	<u>Fr</u>	<u>Ra</u>	<u>Ac</u>	<u>Unq</u>	<u>Unp</u>	<u>Unh</u>	<u>Uns</u>														
6	<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>							
7	<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>							

Métaux (M)

Non-Métaux (X)

2. Configuration électronique et tableau périodique

- Il existe une correspondance entre la disposition du tableau périodique et l'organisation de la couche de valence des atomes.
- Une période est caractérisée par un n qui est le numéro de la dernière couche occupée par les électrons des atomes de la période, soit les électrons de valence.
- Une famille est constituée d'éléments dont les atomes ont la même organisation de la couche de valence.

- On regroupe les familles en différents blocs :
- Bloc s :

colonne 1	alcalins	ns^1
colonne 2	alcalino-terreux	ns^2
- Bloc p :

colonne 13		ns^2np^1
colonne 17	halogènes	ns^2np^5
colonne 18	gaz rares	ns^2np^6
- Bloc d :

colonne 3	métaux de transition	$ns^2(n-1)d^1$
colonne 12	métaux de transition	$ns^2(n-1)d^{10}$
- Bloc f:

entre col 2 et col 4	lanthanide, actinides	orb f
----------------------	-----------------------	-------

PERIODIC TABLE

Atomic Properties of the Elements

NIST

National Institute of Standards and Technology
Technology Administration, U.S. Department of Commerce

Frequently used fundamental physical constants																		Physics Laboratory physics.nist.gov		Standard Reference Data Group www.nist.gov/srd		2																															
For the most accurate values of these and other constants, visit physics.nist.gov/constants																																																					
1 second = 9 192 631 770 periods of radiation corresponding to the transition between the two hyperfine levels of the ground state of ¹³³ Cs																																																					
speed of light in vacuum Planck constant elementary charge electron mass proton mass fine-structure constant Rydberg constant Boltzmann constant																		c h e m _e m _p α R _∞ R _∞ hc k		299 792 458 m s ⁻¹ 6.6261 × 10 ⁻³⁴ J s 1.6022 × 10 ⁻¹⁹ C 9.1094 × 10 ⁻³¹ kg 0.5110 MeV 1.6726 × 10 ⁻²⁷ kg 1/137.036 10 973 732 m ⁻¹ 3.289 842 × 10 ¹⁵ Hz 13.6057 eV 1.3807 × 10 ⁻²³ J K ⁻¹		(exact) (h = h/2π)																															
																		Solids Liquids Gases Artificially Prepared																																			
																		13 IIIA		14 IVA		15 VA		16 VIA		17 VIIA																											
																		5 B		6 C		7 N		8 O		9 F		10 Ne																									
																		Boron 10 811 1s ² 2s ² 2p ¹ 8 2980		Carbon 12 0107 1s ² 2s ² 2p ² 11 2603		Nitrogen 14 0067 1s ² 2s ² 2p ³ 14 5341		Oxygen 15 9994 1s ² 2s ² 2p ⁴ 13 6181		Fluorine 18 9984032 1s ² 2s ² 2p ⁵ 17 4228		Neon 20 1797 1s ² 2s ² 2p ⁶ 21 5645																									
																		11 Al		12 Si		13 P		14 S		15 Cl		16 Ar																									
																		Aluminum 26 981538 [Ne]3s ² 3p ¹ 5 9858		Silicon 28 0855 [Ne]3s ² 3p ² 8 1517		Phosphorus 30 973761 [Ne]3s ² 3p ³ 10 4867		Sulfur 32 065 [Ne]3s ² 3p ⁴ 10 3600		Chlorine 35 453 [Ne]3s ² 3p ⁵ 12 9676		Argon 39 948 [Ne]3s ² 3p ⁶ 15 7596																									
																		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	
																		Potassium 39 0983 [Ar]4s ¹ 4 3407		Calcium 40 078 [Ar]4s ² 6 1132		Scandium 44 955910 [Ar]3d ¹ 4s ² 6 5615		Titanium 47 887 [Ar]3d ² 4s ² 6 8281		Vanadium 50 9415 [Ar]3d ³ 4s ² 6 7462		Chromium 51 9961 [Ar]3d ⁵ 4s ¹ 6 7665		Manganese 54 938049 [Ar]3d ⁵ 4s ² 7 4340		Iron 55 845 [Ar]3d ⁶ 4s ² 7 9024		Cobalt 58 933200 [Ar]3d ⁷ 4s ² 7 8810		Nickel 58 6934 [Ar]3d ⁸ 4s ² 7 6398		Copper 63 546 [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ 7 7264		Zinc 65 409 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 9 3942		Gallium 69 723 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ 5 9993		Germanium 72 64 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ² 7 8994		Arsenic 74 92160 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ 9 7886		Selenium 78 96 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ 9 7524		Bromine 79 904 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ 11 8138		Krypton 83 798 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 13 9996	
																		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	
																		Rubidium 85 4678 [Kr]5s ¹ 4 1771		Strontium 87 62 [Kr]5s ² 5 6949		Yttrium 88 90585 [Kr]4d ⁵ 5s ² 6 2173		Zirconium 91 224 [Kr]4d ⁵ 5s ² 6 6339		Niobium 92 90638 [Kr]4d ⁵ 5s ² 6 7589		Molybdenum 95 94 [Kr]4d ⁵ 5s ² 7 0924		Technetium (98) [Kr]4d ⁵ 5s ² 7 28		Ruthenium 101 07 [Kr]4d ⁷ 5s ¹ 7 3605		Rhodium 102 90550 [Kr]4d ⁸ 5s ¹ 7 4589		Palladium 106 42 [Kr]4d ¹⁰ 5s ⁰ 8 3369		Silver 107 8682 [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹ 7 5762		Cadmium 112 411 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 8 9938		Indium 114 818 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹ 5 7864		Tin 118 710 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ² 7 3439		Antimony 121 760 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ 8 6084		Tellurium 127 60 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ 9 0096		Iodine 126 90447 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ 10 4513		Xenon 131 293 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 12 1296	
																		55 Cs		56 Ba		57 La		58 Ce		59 Pr		60 Nd		61 Pm		62 Sm		63 Eu		64 Gd		65 Tb		66 Dy		67 Ho		68 Er		69 Tm		70 Yb		71 Lu			
																		Cesium 132 90545 [Xe]6s ¹ 3 8939		Barium 137 327 [Xe]6s ² 5 2117		Lanthanides		Lanthanum 138 9055 [Xe]4f ¹ 5d ⁰ 6s ² 5 5769		Cerium 140 116 [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ² 5 3387		Praseodymium 140 90765 [Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ² 5 473		Neodymium 144 24 [Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ² 5 5250		Promethium (145) [Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ² 5 582		Samarium 150 36 [Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ² 5 6437		Europium 151 964 [Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ² 5 6704		Gadolinium 157 25 [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 6 1498		Terbium 158 92534 [Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ² 5 8638		Dysprosium 162 500 [Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ² 5 9389		Holmium 164 93032 [Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ² 6 0215		Erbium 167 259 [Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ² 6 1077		Thulium 168 93421 [Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ² 6 1843		Ytterbium 173 04 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ² 6 2542		Lutetium 174 967 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 5 4259	
																		87 Fr		88 Ra		89 Ac		90 Th		91 Pa		92 U		93 Np		94 Pu		95 Am		96 Cm		97 Bk		98 Cf		99 Es		100 Fm		101 Md		102 No		103 Lr			
																		Francium (223) [Rn]7s ¹ 4 0727		Radium (226) [Rn]7s ² 5 2784		Actinides		Actinium (227) [Rn]5f ¹ 7s ² 5 17		Thorium 232 0381 [Rn]6d ² 7s ² 6 3067		Protactinium 231 03588 [Rn]5f ² 6d ¹ 7s ² 5 89		Uranium 238 02891 [Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ² 6 1941		Neptunium (237) [Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ² 6 2657		Plutonium (244) [Rn]5f ⁶ 7s ² 5 9914		Americium (243) [Rn]5f ⁷ 7s ² 5 9738		Curium (247) [Rn]5f ⁸ 7s ² 6 1979		Berkelium (247) [Rn]5f ⁹ 7s ² 6 42		Californium (251) [Rn]5f ¹⁰ 7s ² 6 2817		Einsteinium (252) [Rn]5f ¹¹ 7s ² 6 42		Fermium (257) [Rn]5f ¹² 7s ² 6 50		Mendelevium (257) [Rn]5f ¹³ 7s ² 6 58		Nobelium (259) [Rn]5f ¹⁴ 7s ² 6 65		Lawrencium (262) [Rn]5f ¹⁴ 7s ² 4 9 7	
																		57 La		58 Ce		59 Pr		60 Nd		61 Pm		62 Sm		63 Eu		64 Gd		65 Tb		66 Dy		67 Ho		68 Er		69 Tm		70 Yb		71 Lu							
																		Lanthanum 138 9055 [Xe]5d ¹ 6s ² 5 5769		Cerium 140 116 [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ² 5 3387		Praseodymium 140 90765 [Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ² 5 473		Neodymium 144 24 [Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ² 5 5250		Promethium (145) [Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ² 5 582		Samarium 150 36 [Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ² 5 6437		Europium 151 964 [Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ² 5 6704		Gadolinium 157 25 [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 6 1498		Terbium 158 92534 [Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ² 5 8638		Dysprosium 162 500 [Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ² 5 9389		Holmium 164 93032 [Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ² 6 0215		Erbium 167 259 [Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ² 6 1077		Thulium 168 93421 [Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ² 6 1843		Ytterbium 173 04 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ² 6 2542		Lutetium 174 967 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 5 4259							
																		89 Ac		90 Th		91 Pa		92 U		93 Np		94 Pu		95 Am		96 Cm		97 Bk		98 Cf		99 Es		100 Fm		101 Md		102 No		103 Lr							
																		Actinium (227) [Rn]5f ¹ 7s ² 5 17		Thorium 232 0381 [Rn]6d ² 7s ² 6 3067		Protactinium 231 03588 [Rn]5f ² 6d ¹ 7s ² 5 89		Uranium 238 02891 [Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ² 6 1941		Neptunium (237) [Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ² 6 2657		Plutonium (244) [Rn]5f ⁶ 7s ² 5 9914		Americium (243) [Rn]5f ⁷ 7s ² 5 9738		Curium (247) [Rn]5f ⁸ 7s ² 6 1979		Berkelium (247) [Rn]5f ⁹ 7s ² 6 42		Californium (251) [Rn]5f ¹⁰ 7s ² 6 2817		Einsteinium (252) [Rn]5f ¹¹ 7s ² 6 42		Fermium (257) [Rn]5f ¹² 7s ² 6 50		Mendelevium (257) [Rn]5f ¹³ 7s ² 6 58		Nobelium (259) [Rn]5f ¹⁴ 7s ² 6 65		Lawrencium (262) [Rn]5f ¹⁴ 7s ² 4 9 7							
																		Atomic Number		Ground-state Level		Symbol		Name		Atomic Weight		Ground-state Configuration		Ionization Energy (eV)																							
																		58		1G ₄		Ce		Cerium		140.116		[Xe]4f5d6s ²		5.5387																							

Exo TD

- **Exercice 1**

Un élément a moins de 18 électrons et 2 électrons célibataires dans sa configuration électronique fondamentale. Quelles sont les configurations électroniques possibles ?

Identifier cet élément sachant qu'il appartient à la famille du plomb et à la période du magnésium.

4. Evolution des propriétés dans le tableau périodique

- On va s'intéresser à un certain nombre de propriétés atomiques et regarder leurs évolutions le long de la classification périodique.
- Nous allons aborder ces propriétés sous forme d'exercice
- L'ensemble des documents du TD sont ci-dessous:

QUELQUES DEFINITIONS

Charge nucléaire effective "vue" par un électron

La charge nucléaire effective "vue" par un électron, c'est la charge du noyau fictif qui exercerait, seul, sur l'électron étudié, la même attraction, que celle résultant de la superposition de l'attraction du noyau réel et des répulsions des autres électrons. Cette charge est notée $Z^*.e$ avec Z^* , numéro atomique effectif ($Z_i^* = Z - \sigma_i$ où σ_i est la constante d'écran vue par l'électron étudié i)

σ_i est calculé à l'aide des règles de Slater.

Rayon de covalence

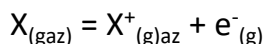
Dans une molécule diatomique A_2 , on définit le rayon de covalence comme la moitié de la distance entre les noyaux des deux atomes (d = longueur de la liaison = distance internucléaire) : $R_c = d/2$

Rayon de van der Waals

Le rayon de van der Waals est égal à la moitié de la plus courte distance à laquelle peuvent s'approcher les noyaux de 2 atomes identiques appartenant à 2 molécules différentes.

Energie d'ionisation (E_i)

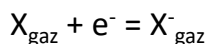
L'énergie d'ionisation représente l'énergie minimale qu'il faut fournir pour arracher un électron de valence à un atome gazeux pris dans son état fondamental.



X, X^+ et e^- sont nécessairement à l'état gazeux.

Affinité électronique (AE)

C'est l'énergie libérée par ou à apporter pour la réaction de capture d'un électron par un atome pris à l'état gazeux dans son état fondamental.

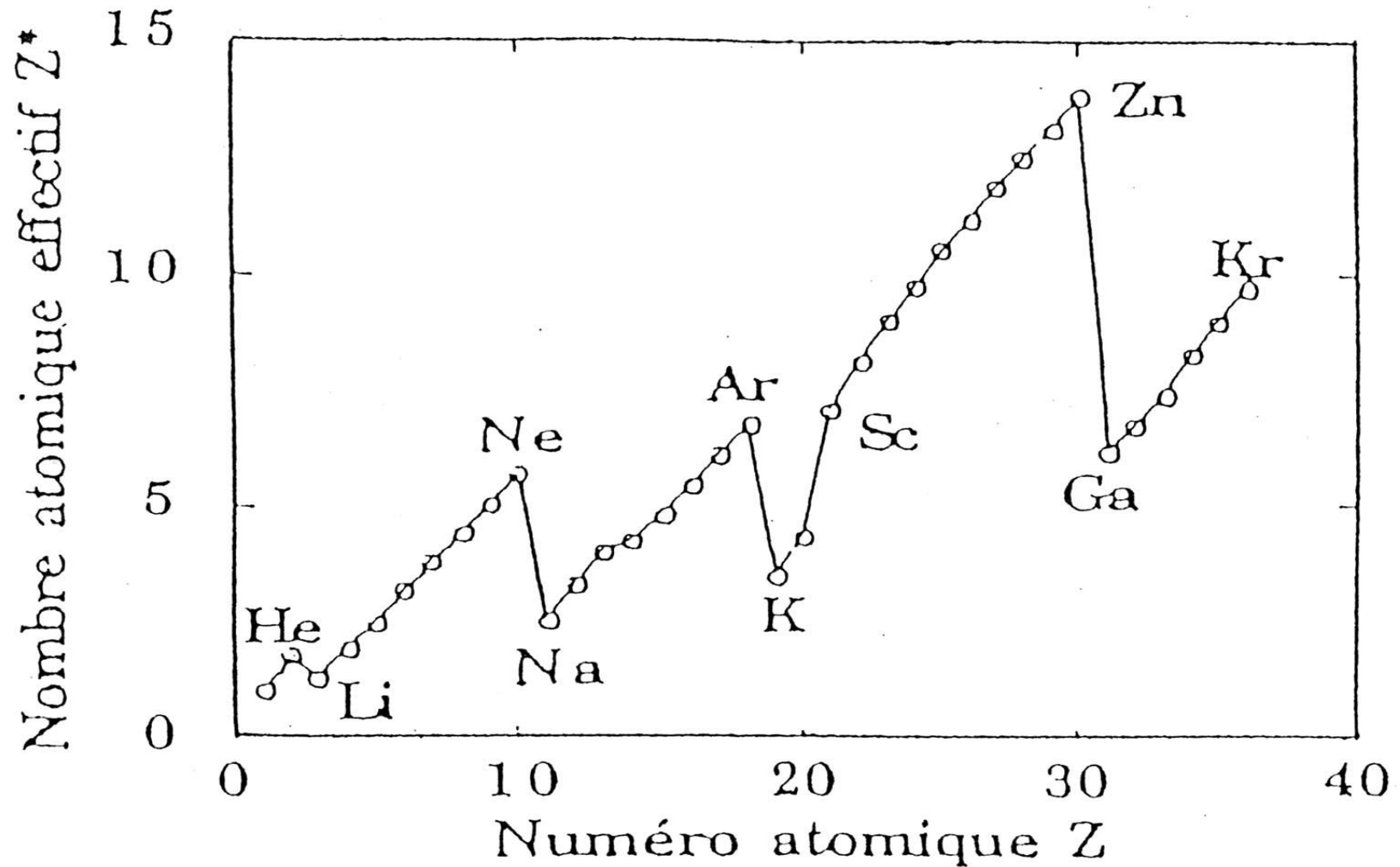


Cette énergie peut être positive ou négative

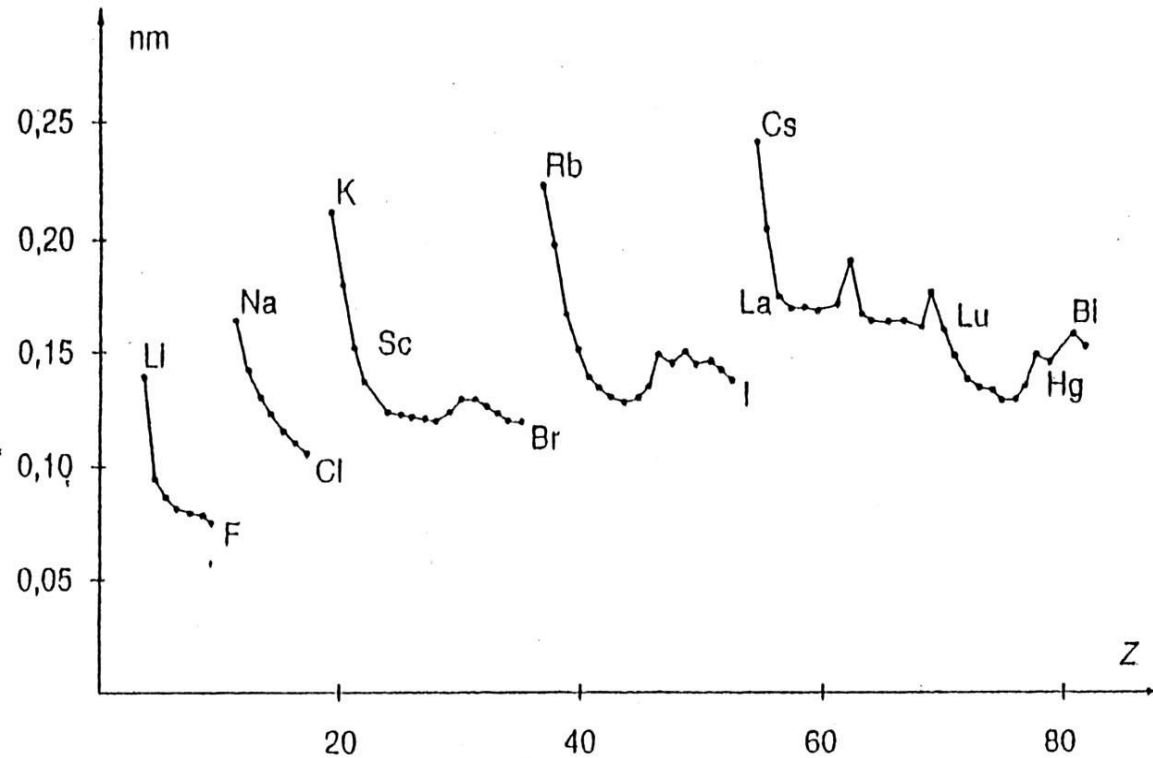
Electronégativité (χ)

C'est la capacité d'un atome à attirer à lui le doublet électronique de liaison qu'il partage avec l'atome (différent) auquel il est lié.

TD page 10: **EVOLUTION DU NUMERO ATOMIQUE EFFECTIF Z^***
(d'un électron de valence)



EVOLUTION DU RAYON DE COVALENCE DES ELEMENTS



Variations du rayon de covalence des éléments,
en fonction du numéro atomique Z.

Malgré quelques irrégularités dans la région des éléments de transition, ces courbes soulignent bien la périodicité des variations du rayon atomique : décroissance générale au cours des périodes et augmentation de haut en bas dans les colonnes. Les gaz rares ne figurent pas ici, car ils ne forment pas de molécules et on ne peut donc pas leur attribuer un rayon de covalence.

VALEURS DES AFFINITES ELECTRONIQUES DES ELEMENTS

Affinités électroniques des éléments : AE/eV

H 0,754				11	13	14	15	16	17	He - 0,2
Li 0,62	Be - 0,2				B 0,28	C 1,27	N 0,0	O 1,46	F 3,4	Ne - 0,3
Na 0,546	Mg - 2,4				Al 0,46	Sc 1,38	P 0,74	S 2,08	Cl 3,62	Ar - 0,4
K 0,501	Ca - 1,6			Cu 1,23		Ga 1,2	As 0,8	Se 2,02	Br 3,36	Kr - 0,4
Rb 0,486	Sr - 0,5			Ag 1,303		Sn 1,25	Sb 1,05	Te 1,97	I 3,06	Xe - 0,4
Cs 0,471										

ELECTRONEGATIVITES

(Valeurs dans l'échelle de Pauling)

<u>H</u> 2,1																	<u>He</u>
<u>Li</u> 1	<u>Be</u> 1,5											<u>B</u> 2	<u>C</u> 2,5	<u>N</u> 3	<u>O</u> 3,5	<u>F</u> 4	<u>Ne</u>
<u>Na</u> 0,9	<u>Mg</u> 1,2											<u>Al</u> 1,5	<u>Si</u> 1,8	<u>P</u> 2,1	<u>S</u> 2,5	<u>Cl</u> 3,0	<u>Ar</u>
<u>K</u> 0,8	<u>Ca</u> 1	<u>Sc</u> 1,3	<u>Ti</u> 1,5	<u>V</u> 1,6	<u>Cr</u> 1,6	<u>Mn</u> 1,5	<u>Fe</u> 1,8	<u>Co</u> 1,9	<u>Ni</u> 1,8	<u>Cu</u> 1,9	<u>Zn</u> 1,6	<u>Ga</u> 1,6	<u>Ge</u> 1,8	<u>As</u> 2	<u>Se</u> 2,4	<u>Br</u> 2,8	<u>Kr</u>
<u>Rb</u> 0,8	<u>Sr</u> 1	<u>Y</u> 1,2	<u>Zr</u> 1,4	<u>Nb</u> 1,6	<u>Mo</u> 1,8	<u>Tc</u> 1,9	<u>Ru</u> 2,2	<u>Rh</u> 2,2	<u>Pd</u> 2,2	<u>Ag</u> 1,9	<u>Cd</u> 1,7	<u>In</u> 1,7	<u>Sn</u> 1,8	<u>Sb</u> 1,9	<u>Te</u> 2,1	<u>I</u> 2,5	<u>Xe</u>
<u>Cs</u> 0,7	<u>Ba</u> 0,9	<u>Lu</u>	<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> 1,9	<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>Lr</u>	<u>Rf</u>	<u>Db</u>	<u>Sg</u>	<u>Bh</u>	<u>Hs</u>	<u>Mt</u>	<u>Ds</u>	<u>Uuu</u>	<u>Uub</u>	<u>Uut</u>	<u>Uuq</u>	<u>Uup</u>	<u>Uuh</u>	<u>Uus</u>	<u>Uuo</u>

National Institute of Standards and Technology
Technology Administration, U.S. Department of Commerce

16

4.1 Charge nucléaire effective

- **Charge nucléaire effective "vue" par un électron** (voir def Page 9)

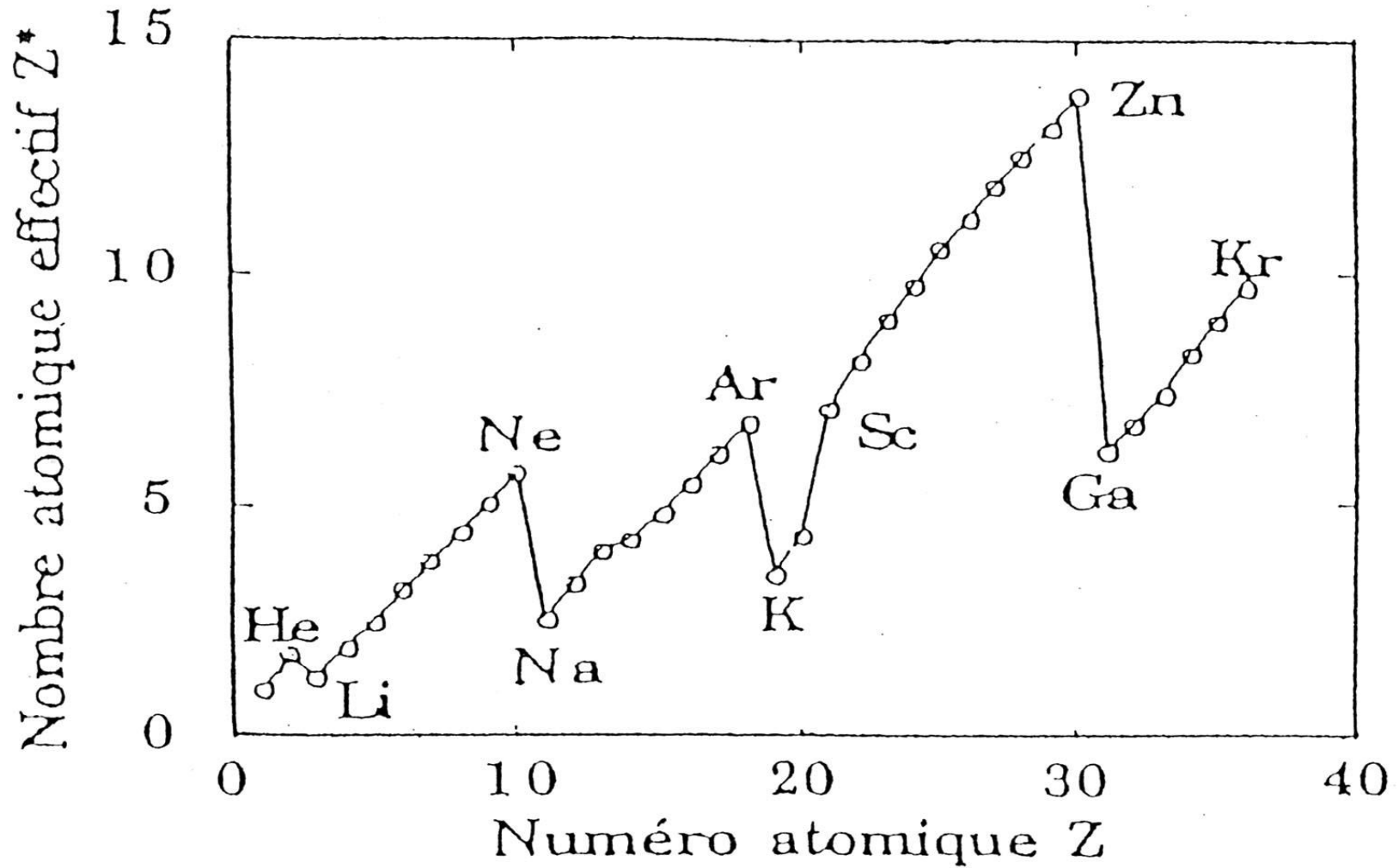
La charge nucléaire effective "vue" par un électron, c'est la charge du noyau fictif qui exercerait, seul, sur l'électron étudié, la même attraction, que celle résultant de la superposition de l'attraction du noyau réel et des répulsions des autres électrons.

$$r = a_0 \frac{n(n+0,5)}{Z^*}$$

Cette charge est notée $Z^*.e$ avec Z^* , numéro atomique effectif ($Z_i^* = Z - \sigma_i$ où σ_i est la constante d'écran vue par l'électron étudié i)

- σ_i est calculé à l'aide des règles de Slater (qui ne sont pas au programme).

TD page 10: **EVOLUTION DU NUMERO ATOMIQUE EFFECTIF Z^***
(d'un électron de valence)



Évolution de Z^* le long de la classification périodique

- Le long d'une période: Z croît plus vite que σ car on reste dans une même couche: quand $Z \rightarrow Z+1$, $\sigma \rightarrow \sigma+0,35$

Donc Z^* croît le long d'une période (mais plus faiblement que Z)

- Lorsqu'on change de couche (ex $\text{Ne} \rightarrow \text{Na}$), $Z \rightarrow Z+1$ mais le changement de couche augmente fortement σ (rajout d'une couche d'électron) donc Z^* diminue au changement de ligne
- Quand on descend dans une famille, Z^* augmente très doucement
- On peut approximer l'énergie d'une sous-couche par la formule empirique: $E = -Z^{*2}A/n^2$

- **Exercice 2**
- Le numéro atomique effectif pour un électron 4s du titane vaut 3,15 et pour un électron 3d, il vaut 3,65. En utilisant ces résultats justifier la structure électronique de l'ion Ti^{2+} par rapport à celle de l'atome Ti.

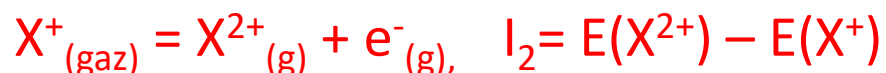
4.2 Energie d'ionisation

Page 9 def : **Energie d'ionisation** (E_i ou I_1)

- L'énergie d'ionisation représente l'énergie **minimale** qu'il faut fournir pour arracher un électron de valence à un atome gazeux pris dans son état fondamental.
- $X_{(gaz)} = X^+_{(gaz)} + e^-_{(g)}$, $I_1 = E(X^+) - E(X)$
- X , X^+ et e^- sont nécessairement à l'état gazeux.

Energie de deuxième ionisation: I_2

C'est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher l'électron qui est associé au niveau d'énergie occupé le plus élevé quand le cation est dans son état fondamental à l'état gazeux :



- **Exercice 3**

Energies d'ionisation :

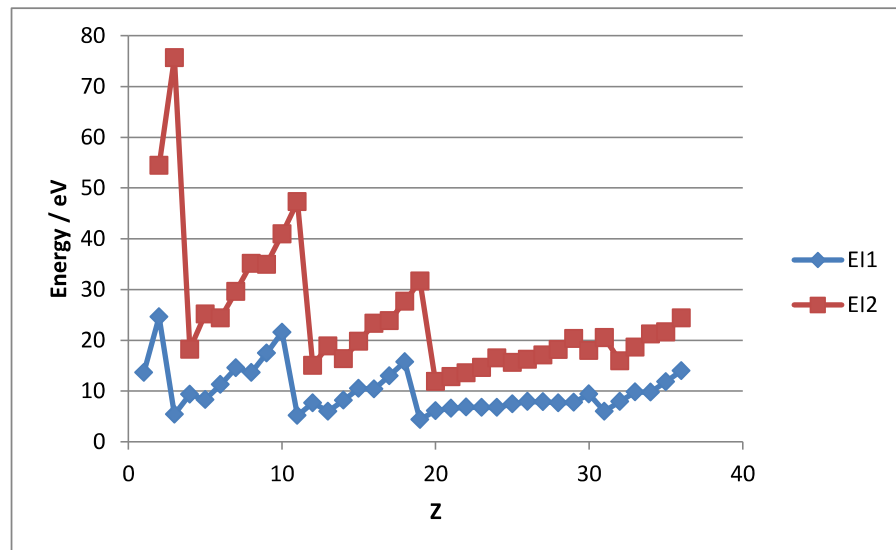
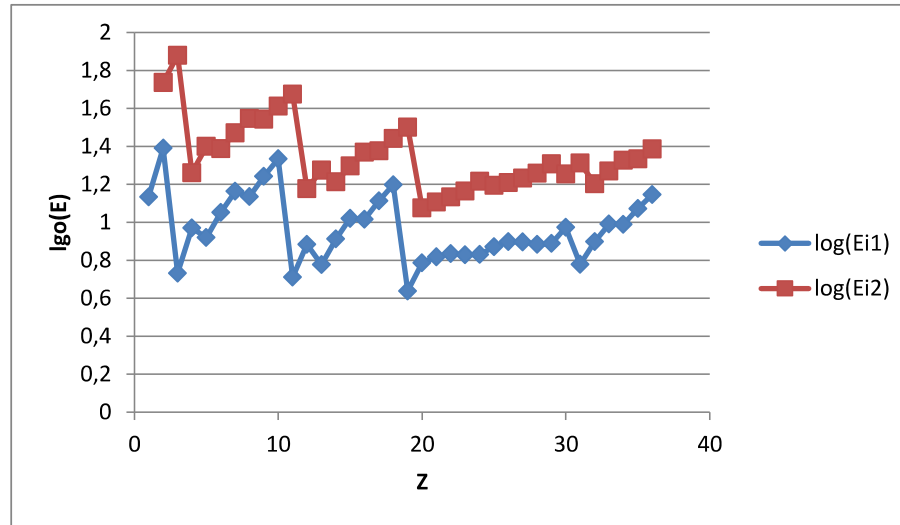
1. Définir l'énergie de première ionisation (E_{i1}) et celle de deuxième ionisation (E_{i2}).
2. Chercher (en eV) les valeurs de l'énergie de première ionisation (E_{i1}) et de deuxième ionisation (E_{i2}) pour tous les éléments jusqu'au Krypton. Vous préciserez vos sources.
3. Tracer $\log(E_{i1})$ et $\log(E_{i2})$ en fonction du numéro atomique Z .

Comment varie E_{i1} :

- dans une période ?
- dans une colonne ?

4. Comparer les courbes représentatives de E_{i1} et E_{i2} en fonction de Z . Que constate-t-on ? Expliquer.

<https://dept.astro.lsa.umich.edu/~cowley/ionen.htm>



- On peut approximer l'énergie de première ionisation comme l'opposée de l'énergie d'interaction de l'électron le plus externe:

$$E_i \approx -E \approx -(-Z^*^2 A/n^2) \approx Z^*^2 A/n^2$$

- D'où: Le long d'une période, n reste le même, Z^* augmente donc E_i augmente.
- Le long d'une famille, Z^* augmente doucement alors que n augmente rapidement donc E_i diminue.
- Au bout d'une ligne (ex de Ne à Na), n passe de n à $n+1$, Z^* diminue brusquement, donc E_i diminue brusquement.
- $E_{i2} > E_{i1}$ car quand l'électron quitte l'atome, il n'écrante plus donc Z^* (deuxième ionisation) est plus grand que celui de 1^{ère} ionisation.
- On voit que les deux courbes ont les mêmes variations, mais avec un décalage. Le nombre d'électrons d'un cation est égal au nombre d'électrons de l'atome neutre précédent dans la classification périodique.
Ex : He^+ a le même nombre d'électrons que H.

VALEURS DES ENERGIES D'IONISATIONS SUCCESSIVES DES ELEMENTS

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na
$A \rightarrow A^+$	5,39	9,32	8,29	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56	5,14
$A^+ \rightarrow A^{2+}$	75,64	18,21	25,15	24,38	29,60	35,11	34,97	40,96	47,28
$A^{2+} \rightarrow A^{3+}$	122,45	153,89	37,93	47,89	47,45	54,93	62,71	63,45	71,63
$A^{3+} \rightarrow A^{4+}$		217,71	259,37	64,49	77,47	77,41	87,14	97,11	98,91
$A^{4+} \rightarrow A^{5+}$			340,21	392,07	97,89	113,89	114,24	126,21	138,39
$A^{5+} \rightarrow A^{6+}$				489,98	552,05	138,11	157,16	157,93	172,15
$A^{6+} \rightarrow A^{7+}$					667,02	739,31	185,18	207,26	208,47
$A^{7+} \rightarrow A^{8+}$						871,38	953,88	239,09	264,18
$A^{8+} \rightarrow A^{9+}$							1103,80	1195,79	299,87
$A^{9+} \rightarrow A^{10+}$								1362,15	1465,08

- Les énergie de $i^{\text{ème}}$ ionisation qui concernent le premier électrons de la couche en dessous de la couche de valence est très grande par rapport à l'ionisation précédente.

Ex: Be: $1s^2 2s^2$

- 1^{ère} ionisation donne Be^+ : $1s^2 2s^1$ $E_{i1}=9,32$ eV
- 2^{ème} ionisation donne Be^{2+} : $1s^2 2s^0$ $E_{i2}=18,21$ eV (plus grande car plus d'écrantage du deuxième électron 2s)
- 3^{ème} ionisation donne Be^{3+} : $1s^1 2s^0$ $E_{i3}=153,89$ eV (beaucoup plus grande car arrachage d'un électron en dessous de la couche de valence)

- Si un cation et un atome ont la même configuration, l'énergie d'ionisation du cation sera plus grande que celle de l'atome.

Ex: C : $1s^2 2s^2 2p^2$ $E_{i1}=11,26$ eV

N^+ : $1s^2 2s^2 2p^2$ $E_{i2}=29,60$ eV

L'écrantage est le même pour les deux mais le Z est plus grand pour N (Z=7) que pour C (Z=6) donc $E_{i2}(\text{N}) > E_{i1}(\text{C})$

4.3 Rayon atomique

- **Rayon de covalence**

Dans une molécule diatomique A_2 , on définit le rayon de covalence comme la moitié de la distance entre les noyaux des deux atomes (d = longueur de la liaison = distance internucléaire) : $R_c = d/2$

- **Rayon de van der Waals**

Le rayon de van der Waals est égal à la moitié de la plus courte distance à laquelle peuvent s'approcher les noyaux de 2 atomes identiques appartenant à 2 molécules différentes.

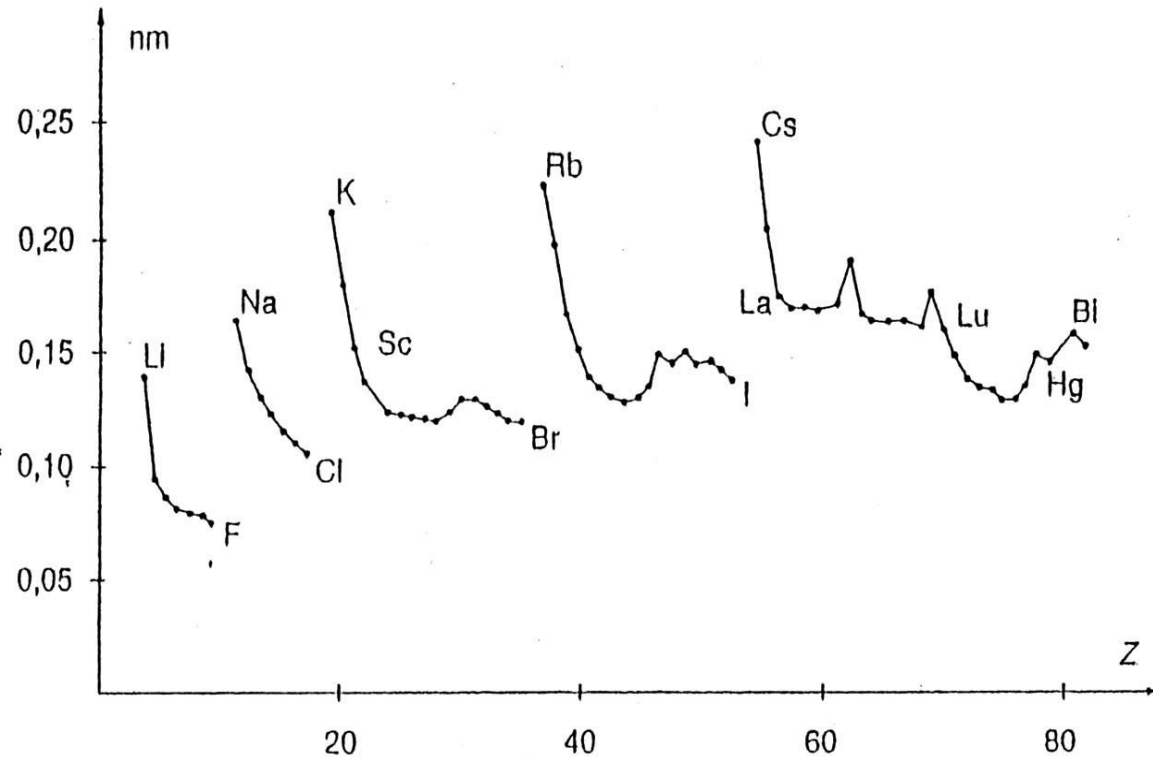
- **Rayon ionique**

Le rayon des ions est différent de celui de l'atome neutre.

Cation: $r(\text{cation}) < r(\text{atome})$ car Z^* augmente (moins d'écrantage)

Anion: $r(\text{anion}) > r(\text{atome})$ car Z^* diminue (plus d'écrantage)

EVOLUTION DU RAYON DE COVALENCE DES ELEMENTS



Variations du rayon de covalence des éléments,
en fonction du numéro atomique Z.

Malgré quelques irrégularités dans la région des éléments de transition, ces courbes soulignent bien la périodicité des variations du rayon atomique : décroissance générale au cours des périodes et augmentation de haut en bas dans les colonnes. Les gaz rares ne figurent pas ici, car ils ne forment pas de molécules et on ne peut donc pas leur attribuer un rayon de covalence.

Exercice 4

1) Rechercher dans le tableau donné en annexe (après exercice 5) le numéro atomique effectif Z^* (vu par un électron de valence) des atomes suivants : Li, B, O, Ne, Na, Mg, Al, S, Sc, Fe.

2) En repérant, parmi les éléments ci-dessus, ceux qui appartiennent d'une part à une même période et ceux qui d'autre part appartiennent à une même famille, vérifier si les valeurs obtenues sont conformes à l'évolution du numéro atomique effectif. Justifier cette évolution.

3) Il est possible de calculer une valeur approchée du rayon moyen d'une orbitale atomique à l'aide de l'expression suivante :

$$r = a_0 \frac{n(n+0,5)}{Z^*}$$

Si on admet que la dimension d'un atome est égale au rayon moyen de l'orbitale la plus externe, calculer les dimensions des atomes de la question 1 en fonction de a_0 . Les résultats obtenus sont-ils conformes à l'évolution du rayon atomique dans une famille et dans une période ? Expliquer.

4) Classer par ordre d'énergie d'ionisation croissante Li, O, Ne d'une part et Mg, Ca, Ba d'autre part. Justifier ces évolutions.

5) La charge nucléaire effective d'un électron de valence de l'ion Na^+ vaut 6,85. Pourquoi l'énergie d'ionisation de cet ion est-elle supérieure à celle du néon bien que les deux espèces aient la même configuration électronique ?

Annexe :

Numéro atomique effectif Z^* pour un électron de valence (éléments des blocs s et p)

H							He
1							1.69
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1.3	1.95	2.6	3.25	3.9	4.55	5.2	5.85
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
2.5	3.3	3.5	4.15	4.8	5.45	6.1	6.75
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
2.8	3.5	5	5.65	6.3	6.95	7.6	8.25

Numéro atomique effectif Z^* pour un électron de valence (éléments du bloc d)

Sc	Ti	Fe
3	3.15	3.75

Exercice 5

On donne, **dans le désordre**, les valeurs des énergies de première ionisation et de deuxième ionisation pour deux alcalins de la colonne 1 du tableau périodique (Na et K), et pour deux alcalino-terreux de la colonne 2 (Mg et Ca).

Elément	Energie de première ionisation (eV)	Energie de seconde ionisation (eV)
1	6,11	11,87
2	4,34	31,81
3	5,14	47,29
4	7,65	15,03

1. L'énergie de première ionisation d'un atome est étroitement liée à la valeur du rapport $\frac{Z^*}{r}$ avec Z^* le numéro atomique effectif "vu" par un électron de valence de l'atome étudié et r est son rayon covalent. Expliquer pourquoi ce rapport est un "bon indicateur" pour comparer des énergies de première ionisation.

	Na	Mg	K	Ca
r en pm	154	145	196	173

2. Calculer la valeur de ce rapport pour les quatre atomes étudiés.

Utiliser les résultats précédents pour donner le sens d'évolution de l'énergie de première ionisation le long d'une période du tableau périodique, puis le long d'une colonne.

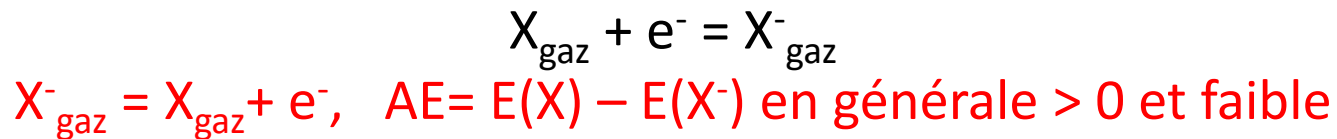
3. Pour quelle raison l'énergie de seconde ionisation des alcalins est-elle supérieure à celle des alcalino-terreux ?

4. Identifier les éléments 1, 2, 3 et 4 du tableau.

Annexe :

- **Affinité électronique (AE)**

C'est l'énergie libérée par ou à apporter pour la réaction de capture d'un électron par un atome pris à l'état gazeux dans son état fondamental.



Cette énergie peut être positive ou négative

- **Electronégativité (χ)**

C'est la capacité d'un atome à attirer à lui le doublet électronique de liaison qu'il partage avec l'atome (différent) auquel il est lié.

$\chi(\text{F})=4$ est le max

ELECTRONEGATIVITES

(Valeurs dans l'échelle de Pauling)



<u>H</u> 2,1																	<u>He</u>
<u>Li</u> 1	<u>Be</u> 1,5											<u>B</u> 2	<u>C</u> 2,5	<u>N</u> 3	<u>O</u> 3,5	<u>F</u> 4	<u>Ne</u>
<u>Na</u> 0,9	<u>Mg</u> 1,2											<u>Al</u> 1,5	<u>Si</u> 1,8	<u>P</u> 2,1	<u>S</u> 2,5	<u>Cl</u> 3,0	<u>Ar</u>
<u>K</u> 0,8	<u>Ca</u> 1	<u>Sc</u> 1,3	<u>Ti</u> 1,5	<u>V</u> 1,6	<u>Cr</u> 1,6	<u>Mn</u> 1,5	<u>Fe</u> 1,8	<u>Co</u> 1,9	<u>Ni</u> 1,8	<u>Cu</u> 1,9	<u>Zn</u> 1,6	<u>Ga</u> 1,6	<u>Ge</u> 1,8	<u>As</u> 2	<u>Se</u> 2,4	<u>Br</u> 2,8	<u>Kr</u>
<u>Rb</u> 0,8	<u>Sr</u> 1	<u>Y</u> 1,2	<u>Zr</u> 1,4	<u>Nb</u> 1,6	<u>Mo</u> 1,8	<u>Tc</u> 1,9	<u>Ru</u> 2,2	<u>Rh</u> 2,2	<u>Pd</u> 2,2	<u>Ag</u> 1,9	<u>Cd</u> 1,7	<u>In</u> 1,7	<u>Sn</u> 1,8	<u>Sb</u> 1,9	<u>Te</u> 2,1	<u>I</u> 2,5	<u>Xe</u>
<u>Cs</u> 0,7	<u>Ba</u> 0,9	<u>Lu</u>	<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> 1,9	<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>Lr</u>	<u>Rf</u>	<u>Db</u>	<u>Sg</u>	<u>Bh</u>	<u>Hs</u>	<u>Mt</u>	<u>Ds</u>	<u>Uuu</u>	<u>Uub</u>	<u>Uut</u>	<u>Uuq</u>	<u>Uup</u>	<u>Uuh</u>	<u>Uus</u>	<u>Uuo</u>



récapitulatif

