

CHAPITRE V

La classification périodique des éléments

- Dans le chapitre précédent nous avons décrit simplement le cortège électronique des atomes. Un électron est caractérisé par ses 4 nombres quantiques : n , l , m et s .
- Les électrons se placent sur des couches successives caractérisées par le nombre quantique principal n .
- Chaque couche est composée de sous-couches caractérisées par le nombre quantique secondaire l .
- Chaque sous-couche se décompose en cases quantiques caractérisées par le nombre quantique magnétique m .

- **Les règles de Klechkowski et de Hund permettent de déterminer la configuration électronique d'un atome et sa description.**
- **Ce modèle simple va nous conduire à la notion de Classification Périodique et sera ensuite utilisé pour la description des principales propriétés atomiques.**

La classification périodique telle que nous la connaissons est essentiellement due à MENDELEIEV qui en 1870 publia une table dans laquelle les éléments étaient sensiblement classés par ordre de masse atomique. D'autre part, les éléments ayant des propriétés semblables étaient classés sur la même colonne.

I) Description du tableau périodique de Mendeliev

Le tableau périodique est une conséquence des configurations électroniques.

La classification périodique est constituée à partir des deux grandes règles suivantes:

1°) les atomes sont rangés par numéro atomique croissant

2°) On va disposer les uns sous les autres les atomes présentant la même structure électronique pour la couche externe c'est-à-dire les atomes possédant le même nombre d'e⁻ de valence

Ceci va constituer les grandes familles de la classification périodique

- Le tableau périodique est constitué de 4 blocs : s, p, d et f.
- Les éléments d'une même ligne horizontale du tableau périodique constituent **une période**. Ils sont au nombre de 7. (A une ligne correspond sensiblement une valeur de n .)
- 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 réparties en 9 groupes. Les 7 premiers comportent chacun deux sous-groupes A et B selon l'état des électrons externes.

Couche de valence: On appelle électrons de valence d'un atome les e^- qui se trouvent sur la dernière couche de cet atome. Ou encore les e^- périphériques.

Exemple:

C (Z=6): $1s^2$ $2s^22p^2$

Couche de valence : $2s^22p^2$ (4 e^- de valence)

O (Z=8): $1s^2$ $2s^22p^4$

Couche de valence : $2s^22p^4$ (6 e^- de valence)

Parfois les électrons de valence ne sont pas toujours ceux de la dernière couche mais les derniers électrons que l'on met lors du remplissage:

Ti (Z=22) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $4s^2 3d^2$

Couche de valence : $4s^2 3d^2$ (4 e- de valence)

Ordre naturelle : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

Sous-groupe A : contient les éléments dont la couche externe est ns np.

Sous-groupe B : contient les atomes qui possèdent un état d.

Les indices I, II, III,... indiquent le nombre d'électrons sur la couche externe, appelés électrons de valence.

Les principales familles du tableau périodique sont :

Famille des alcalins : Groupe IA

Les éléments dont la configuration électronique externe est du type **ns^1** .

Famille des alcalino-terreux : Groupe IIA

Leurs configurations électroniques externes sont de type **ns^2** .

Famille des halogènes : Groupe VIIA

Leurs configurations électroniques externes sont de type **ns^2np^5** .

Famille des gaz rares

Tous ces éléments ont une configuration électronique externe de la forme **ns^2np^6** .

Famille des éléments de transition

Ce sont des éléments qui possèdent les **orbitales d** incomplètement remplies.

Eléments 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)

Eléments des terres rares

Ces éléments possèdent les orbitales f en cours de remplissage. On distingue les éléments qui correspondent au remplissage de l'orbitale 4f : on les appelle **les lanthanides**.

Ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale 5f sont appelés **les actinides**.

Ligne = période

Colonne = famille (ou groupe)

[illegible]

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Di | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Em | Md | No | Lr |

Lanthanides Actinides

1 : Alcalins

2 : Alcalino-terreux

16 : Chalcogènes

17 : Halogènes

18 : Gaz Rares

Blocs d et f : éléments de transition

Bloc f = Terres rares

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.kj-spl.it/periodic/>

| GROUPE | | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 VIIA | |
|---------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--|
| PÉRIODE | 1 IA | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 IIA | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
| 1 | 1 1.0079 H HYDROGÈNE | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 4.0026 He HÉLIUM | |
| 2 | 3 6.941 Li LITHIUM | 4 9.0122 Be BÉRYLLIUM | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 11 22.990 Na SODIUM | 12 24.305 Mg MAGNÉSium | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 19 39.098 K POTASSIUM | 20 40.078 Ca CALCIUM | 21 44.956 Sc SCANDIUM | 22 47.867 Ti TITANE | 23 50.942 V VANADIUM | 24 51.996 Cr CHROME | 25 54.938 Mn MANGANÈSE | 26 55.845 Fe FER | 27 58.933 Co COBALT | 28 58.693 Ni NICKEL | 29 63.546 Cu CUIVRE | 30 65.39 Zn ZINC | 31 69.723 Ga GALLIUM | 32 72.64 Ge GERMANIUM | 33 74.922 As ARSENIC | 34 78.96 Se SÉLÉNIUM | 35 79.904 Br BROME | 36 83.80 Kr KRYPTON | |
| 5 | 37 85.468 Rb RUBIDIUM | 38 87.62 Sr STRONTIUM | 39 88.906 Y YTTRIUM | 40 91.224 Zr ZIRCONIUM | 41 92.906 Nb NIOSIUM | 42 95.94 Mo MOLYBDÈNE | 43 (98) Tc TECHNÉTIUM | 44 101.07 Ru RUTHÉNIUM | 45 102.91 Rh RHODIUM | 46 106.42 Pd PALLADIUM | 47 107.87 Ag ARGENT | 48 112.41 Cd CADMIUM | 49 114.82 In INDIUM | 50 118.71 Sn ÉTAIN | 51 121.76 Sb ANTIMOINE | 52 127.60 Te TELLURE | 53 126.90 I IODÉ | 54 131.29 Xe XÉNON | |
| 6 | 55 132.91 Cs CÉSium | 56 137.33 Ba BARYUM | 57-71 La-Lu Lanthanides | 72 178.49 Hf HAFNIUM | 73 180.95 Ta TANTALE | 74 183.84 W TUNGSTÈNE | 75 186.21 Re RHÉNIUM | 76 190.23 Os OSMIUM | 77 192.22 Ir IRIDIUM | 78 195.08 Pt PLATINE | 79 196.97 Au OR | 80 200.59 Hg MERCURE | 81 204.38 Tl THALLIUM | 82 207.2 Pb PLOMB | 83 208.98 Bi BISMUTH | 84 (209) Po POLONIUM | 85 (210) At ASTATE | 86 (222) Rn RADON | |
| 7 | 87 (223) Fr FRANCIUM | 88 (226) Ra RADIUM | 89-103 Ac-Lr Actinides | 104 (261) Rf RUTHÉRFORDIUM | 105 (262) Db DUBNIUM | 106 (266) Sg SEABORGIUM | 107 (264) Bh BOHRUM | 108 (277) Hs HASSIUM | 109 (268) Mt MEITNERIUM | 110 (281) Uun UNUNNIUM | 111 (272) Uuu UNUNUNIUM | 112 (285) Uub UNUNBIUM | 114 (289) Uuq UNUNQUADIUM | | | | | | |

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 657-683 (2001)

La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, le valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande.

Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Editor: Michel Dine

LANTHANIDES

| | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 57 138.91 La LANTHANE | 58 140.12 Ce CÉSIUM | 59 140.91 Pr PRASÉODYME | 60 144.24 Nd NÉODYME | 61 (145) Pm PROMÉTHIUM | 62 150.36 Sm SAMARIUM | 63 151.96 Eu EUROPIUM | 64 157.25 Gd GADOLINIUM | 65 158.93 Tb TERBIUM | 66 162.50 Dy DYSPROSIUM | 67 164.93 Ho HOLMIUM | 68 167.26 Er ERBIUM | 69 168.93 Tm THULIUM | 70 173.04 Yb YTTÉRIUM | 71 174.97 Lu LUTÉTIUM |
|------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|

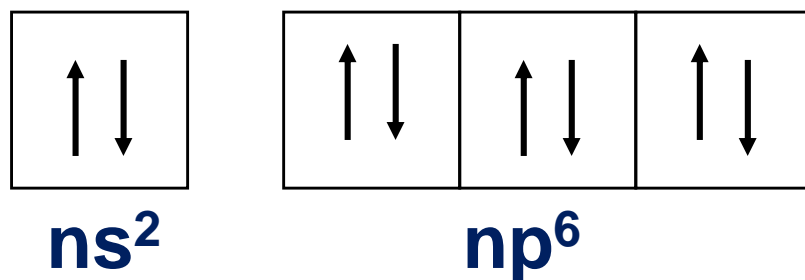
ACTINIDES

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| 89 (227) Ac ACTINIUM | 90 232.04 Th THORIUM | 91 231.04 Pa PROTACTINIUM | 92 238.03 U URANIUM | 93 (237) Np NEPTUNIUM | 94 (244) Pu PLUTONIUM | 95 (243) Am AMÉRICIUM | 96 (247) Cm CURIUM | 97 (247) Bk BERKÉLIUM | 98 (251) Cf CALIFORNIUM | 99 (252) Es EINSTEINIUM | 100 (257) Fm FERMIUM | 101 (258) Md MENDELÉVIUM | 102 (259) No NOBÉLIUM | 103 (262) Lr LAWRENCIUM |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|

Copyright © 1988-2003 Eni G. (www.eni.it)

Les gaz rares présentent une grande inertie chimique, ils ne se combinent pas aux autres éléments dans des composés chimiques.

Ils présentent une grande stabilité qui est due à leur configuration électronique qui fait apparaître une couche de valence saturée à 8 électrons.



Couche remplie = stabilité

LA REGLE DE L'OCTET

Un atome cherche à acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche de lui dans la classification périodique.

Cette règle permet de prévoir facilement l'ion le plus stable des éléments des blocs s et p.

Pour les éléments trop éloignés de la structure des gaz rares (blocs d et f et colonne 14) cette règle ne s'applique pas aussi simplement.

IONS LES PLUS STABLES DES ELEMENTS **s** et **p**

| 1 | 2 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | N° Colonne |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------|------------|
| s ¹ | s ² | p ¹ | p ² | p ³ | p ⁴ | p ⁵ | p ⁶ | |
| H | | | | | | | He | |
| Li | Be | B | C | N | O | F | Ne | |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar | |
| K | Ca | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | |
| Rb | Sr | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | |
| Cs | Ba | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | |
| Fr | Ra | | | | | | | |
| ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | | |
| X⁺ | X²⁺ | X³⁺ | X⁴⁺ | X³⁻ | X²⁻ | X⁻ | | |
| | | | X⁴⁻ | | | | | |

Attention aux pièges : les métaux donnent des cations et pas des anions. Les semi-métaux peuvent donner des anions et des cations (Sb par exemple)

QUELQUES PROPRIETES ATOMIQUES ET LEURS VARIATIONS DANS LA CLASSIFICATION PERIODIQUE

LES REGLES DE SLATER

Modèle de Bohr pour les Hydrogéoïdes

$$E_n = - E_0 [Z^2/n^2] \quad R = a_0 [n^2/Z]$$

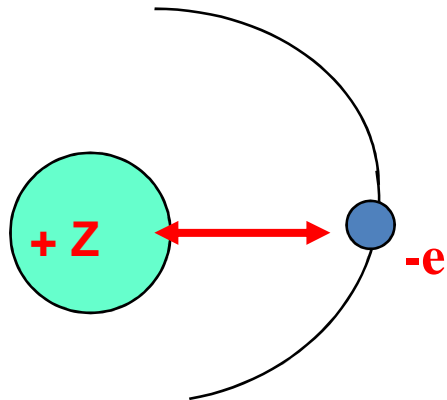
Ces résultats importants ont été obtenus dans le cas des atomes hydrogéoïdes à 1 seul électron.

Pour les atomes polyélectroniques, il faudrait pouvoir tenir compte des interactions supplémentaires électron-électron qui n'existaient pas dans le cas des hydrogéoïdes.

Les règles de Slater permettent d'appliquer tout de même les résultats du modèle de Bohr aux atomes polyélectroniques.

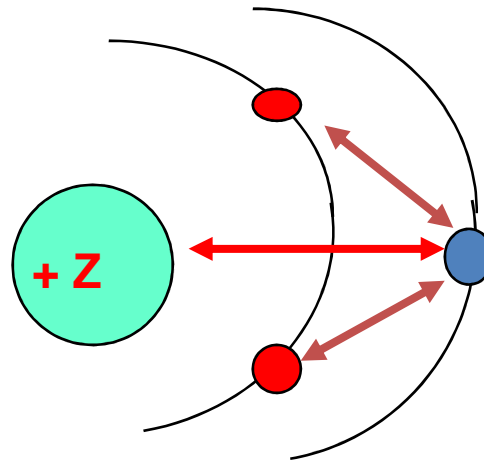
On appelle ces règles les approximations hydrogéoïdes de Slater.

Atome Hydrogénoïde



Attraction

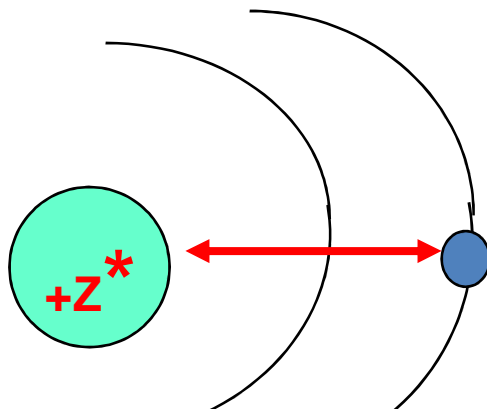
Atome polyélectronique



Attraction et répulsion

Les autres électrons font écran entre le noyau et l'électron étudié

Modèle de Slater



Attraction « corrigée »

La charge réelle Z est remplacée par une charge hypothétique Z^*

La charge nucléaire effective Z^* tient compte à la fois de l'attraction noyau-électron et des répulsions électron-électron (effets d'écran).

Calcul de la charge nucléaire effective Z^*

Pour rendre compte de l'effet répulsif des autres électrons on calcule une charge nucléaire hypothétique plus faible que la charge réelle du noyau. Cette charge hypothétique est obtenue en soustrayant du Z réel les effets d'écran des autres électrons :

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

σ = constante d'écran

Slater a énoncé les règles qui permettent d'exprimer ces effet d'écran σ entre électrons.

REGLES de SLATER

1) Ecrire la configuration électronique de l'élément en utilisant les groupes suivants et dans l'ordre suivant :

Groupes de Slater :

[1s] ; [2s , 2p] ; [3s , 3p] [3d] ; [4s , 4p] [4d] [4f] ; [5s , 5p]
[5d] ; [5f]...

2) Valeurs des constantes d'écran

Électrons du même groupe : $\sigma = 0,35$ (sauf pour 1 s ou $\sigma = 0,3$)

Electron d'un groupe plus externe

(situé à droite du groupe étudié) : $\sigma = 0$

Electrons d'un groupe plus interne

(situé à gauche du groupe étudié)

Deux cas à distinguer :

a) l'électron étudié appartient à un groupe [ns ; np]

- Les électrons du groupe immédiatement inférieur (n-1)
ont un effet d'écran de $\sigma = 0,85$

- Les électrons des groupes plus internes (n-2) ; (n-3) etc....
ont un effet d'écran $\sigma \approx 1$

b) l'électron étudié appartient à un groupe [n d] ou [n f]

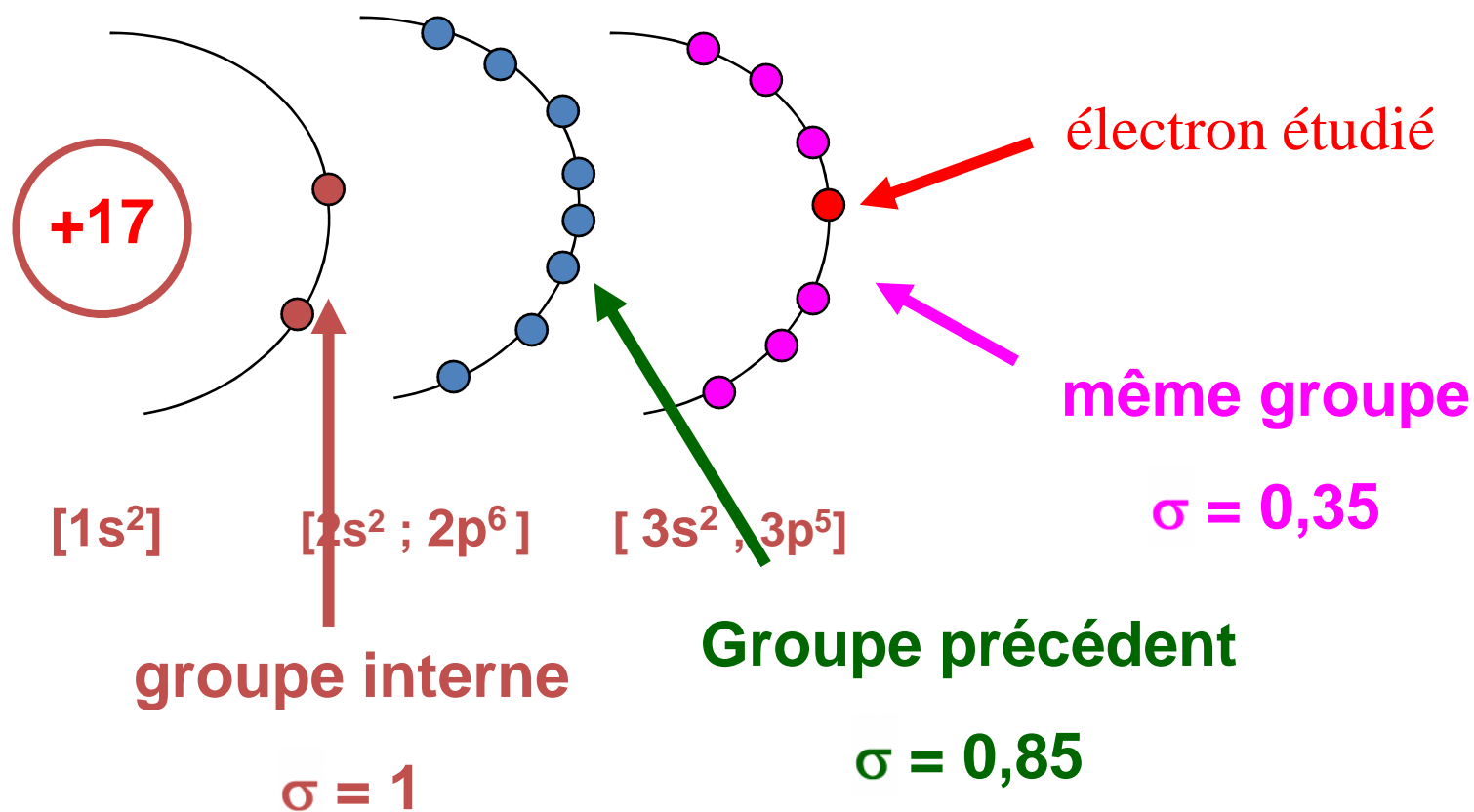
- Les électrons de tous les groupes plus internes ont un effet
d'écran $\sigma \approx 1$

| | | | | | | | | | | | |
|-------|------|-------|-------|------|-------|------|------|-------|------|------|-------|
| 1s | 0,3 | | | | | | | | | | |
| 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 | | | | | |
| 4f | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,35 | | | | |
| 5s 5p | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,35 | | | |
| 5d | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,35 | | |
| 5f | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,35 | |
| 6s 6p | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,35 |
| | 1s | 2s 2p | 3s 3p | 3d | 4s 4p | 4d | 4f | 5s 5p | 5d | 5f | 6s 6p |

[1s] ; [2s , 2p] ; [3s , 3p] [3d] ; [4s , 4p] [4d] [4f] ; [5s , 5p]
[5d] ; [5f]...

Exemples

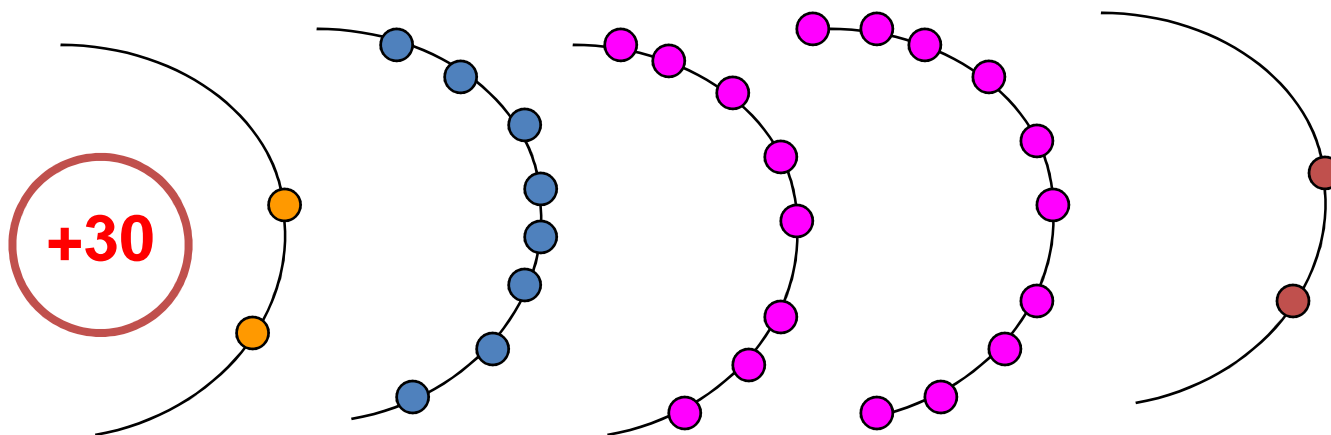
Cl : Z = 17 : $[1s^2] ; [2s^2 ; 2p^6] ; [3s^2 ; 3p^5]$



$$Z^* = 17 - (6 * 0.35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 6,1$$

Exemples

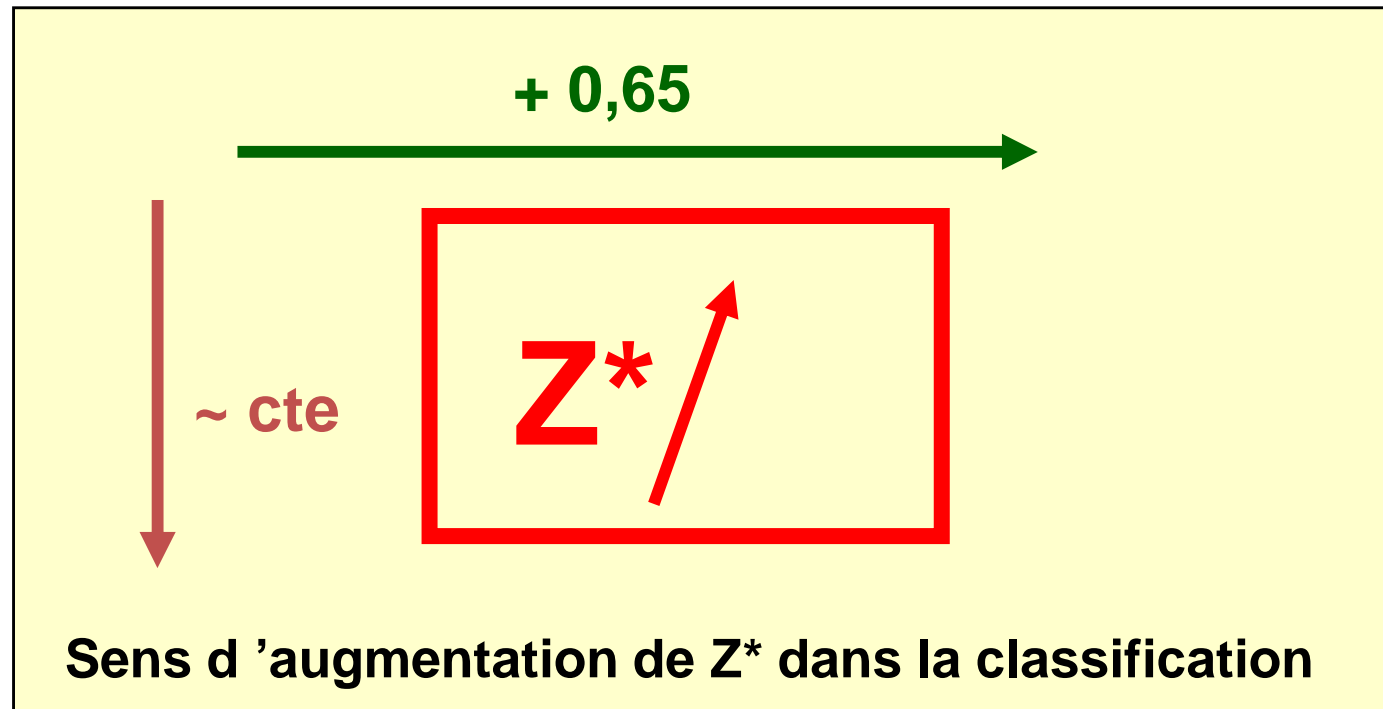
Zn : Z = 30 : [1s²] ; [2s² ; 2p⁶] ; [3s² ; 3p⁶] ; [3d¹⁰] ; [4s²]



$$Z_{4s}^* = \begin{matrix} [1s^2] & [2s^2 ; 2p^6] & [3s^2 ; 3p^6] & [3d^{10}] & [4s^2] \\ 30 - (1 * 0,35) - (18 * 0,85) - (8 * 1) - (2 * 1) = 4,35 \end{matrix}$$

$$Z_{3d}^* = 30 - (9 * 0,35) - (8 * 1) - (8 * 1) - (2 * 1) = 8,85$$

$$Z_{3s;3p}^* = 30 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 18,75$$



Application au calcul de l'énergie d'atomes

Pour un atome Hydrogénoïdes de numéro atomique Z , l'énergie se calcule par

$$E = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{eV})$$

Pour un atome à plusieurs électrons, l'énergie dépend à la fois de n et l *puisque* les valeurs de l affectent celles de Z^* . Chaque électron contribue à une énergie E_i telle que

$$E_{i(n,l)} = -13,6 \times \frac{Z_i^{*2}}{n^2} \quad (\text{eV})$$

L'énergie totale de l'atome est la somme de la contribution de chaque électron i telle que :

$$E_t = \sum_{i=1}^{i=n} E_i$$

Avec n : nombre d'électrons

Exemple : calcul de l'énergie de l'atome de lithium

Le lithium ${}_3\text{Li}$ a pour répartition électronique $1s^2 2s^1$. L'électron $2s$ a pour charge effective :

$$Z_1^* = 3 - (2 \times 0,85) = 1,3 \quad . \quad \text{Son énergie est : } E_1 = -13,6 \times \frac{1,3^2}{2^2} = -5,75 \text{ eV}$$

Un des électron $1s$ a pour charge effective : $Z_2^* = 3 - (1 \times 0,31) = 2,69$. Son énergie est :

$$E_2 = -13,6 \times \frac{2,69^2}{1^2} = -98,41 \text{ eV. L'énergie totale est donc :}$$

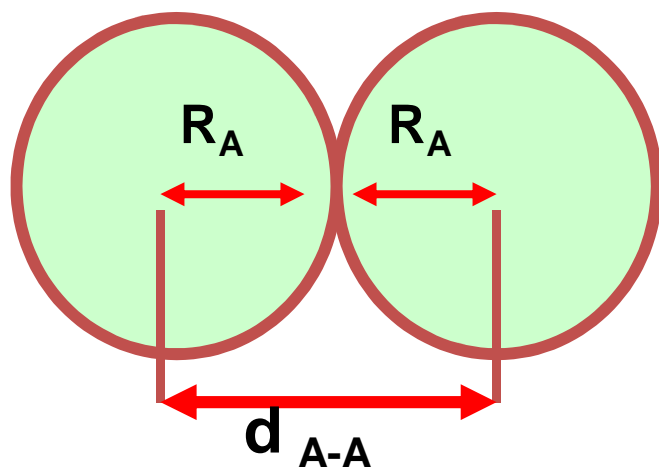
$$E = E_1 + 2 \times E_2 = -5,75 - 2 \times 98,41 = -202,57 \text{ eV}$$

Evolution des rayons atomiques (r_a)

Le rayon d'un atome ne peut être défini que si l'atome est engagé dans une molécule.

Il dépend de la nature des liaisons et des proches voisins.

Le rayon atomique r_a est la demi distance entre les noyaux des deux atomes dans une liaison covalente simple



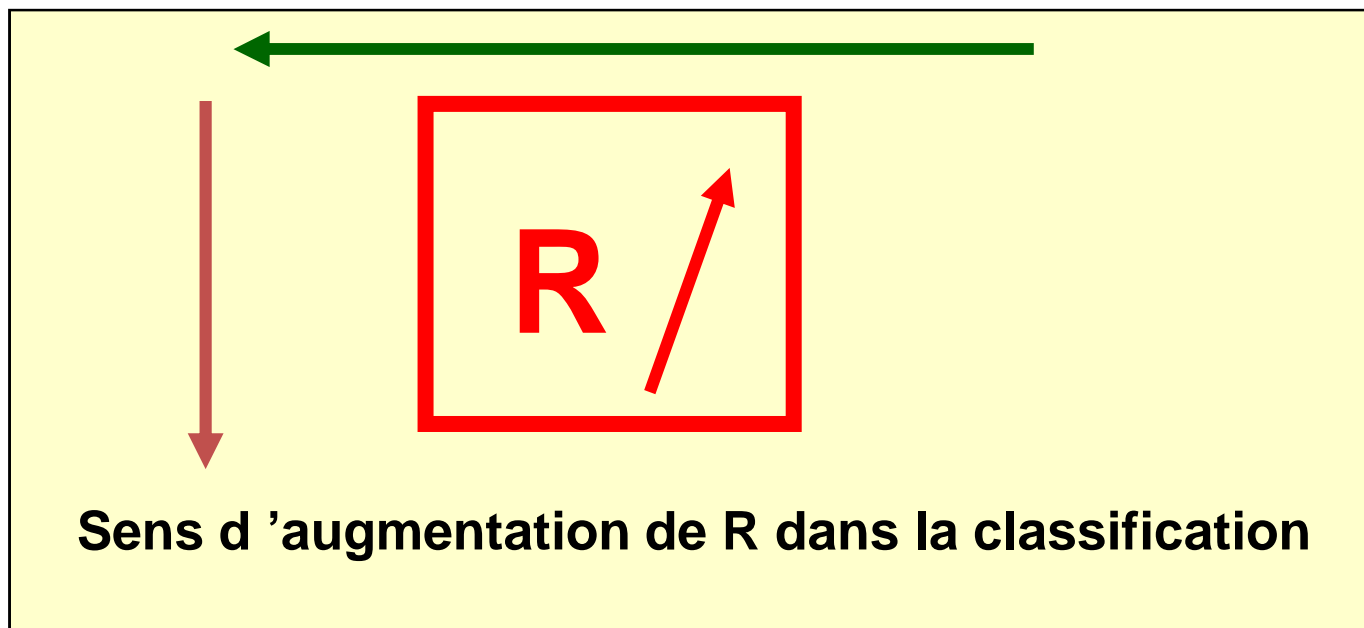
$$R_{\text{Cov}}(A) = d_{A-A} / 2$$

Variation du Rayon atomique $R = a_0 [n^2/Z^*]$

Sur une ligne n est constant et Z^* augmente de gauche à droite, n^2 / Z^* va donc bien diminuer de gauche à droite

Sur une colonne n augmente du haut vers le bas, Z^* augmente très légèrement de haut en bas (sensiblement constant).

L'effet de l'augmentation de n^2 l'emporte largement sur l'augmentation de Z^* et le rayon atomique augmente bien de haut en bas sur une colonne de la classification périodique.



Formule empirique de calcul du rayon de covalence d'un atome

Si la comparaison des n^2/Z^* permet de classer qualitativement les atomes par ordre de tailles, elle ne permet pas d'obtenir la valeur réelle du rayon de covalence.

D'autre part, on observe quelques inversions dans l'ordre des rayons atomiques.

C'est pourquoi il faut utiliser les approximations suivantes approximations:

Avec $n^* = n$ pour $n = 2$ et $n = 3$;

$n^* = 3,7$ pour $n = 4$ et $n^* = 4$ pour $n = 5$

Energies d'ionisation successives

Il s'agit des énergies associées aux réactions suivantes :



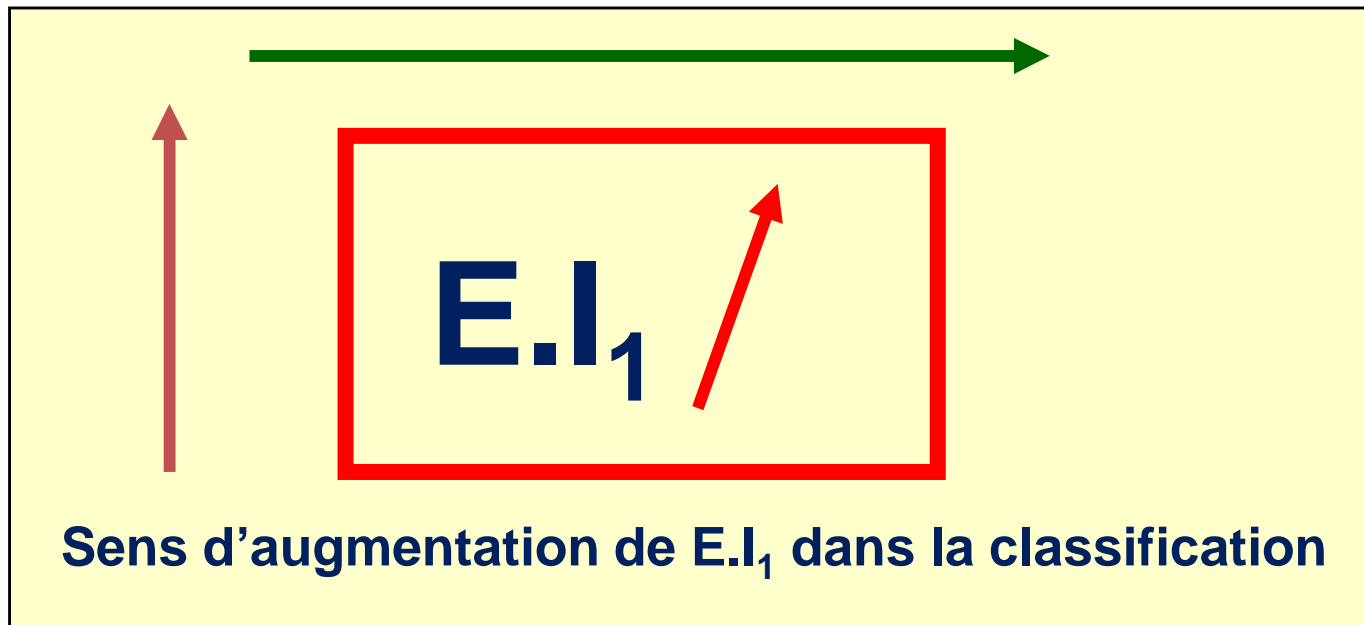
.....

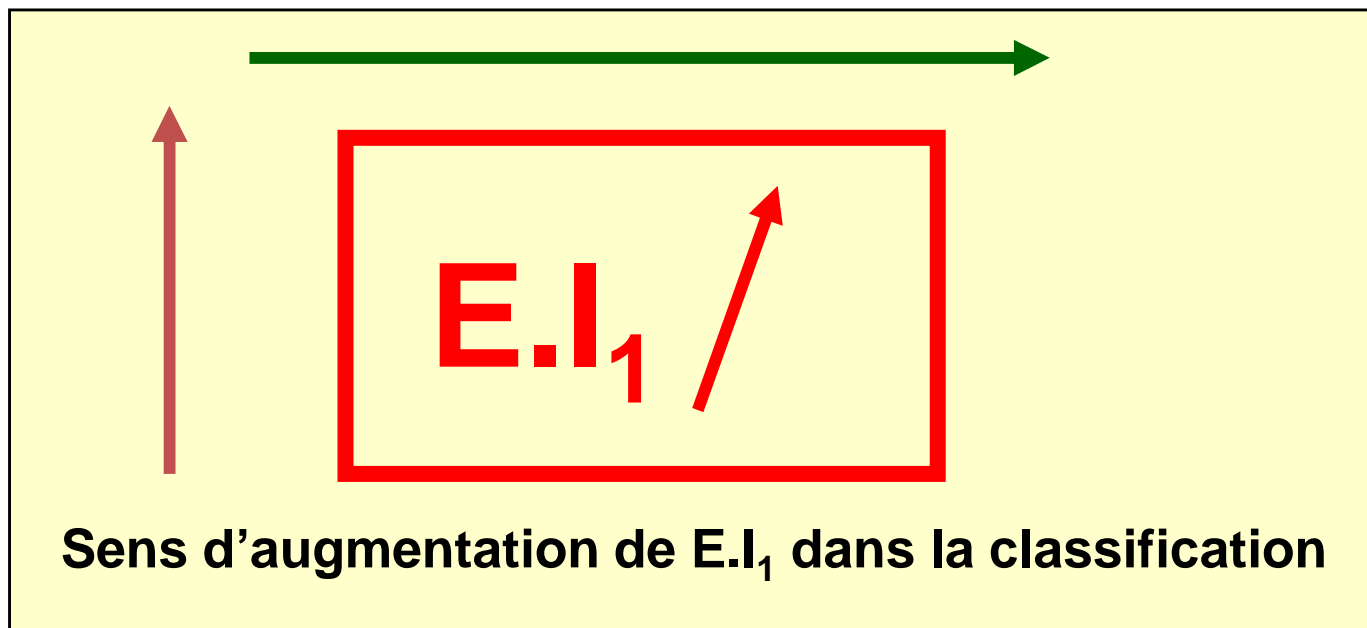
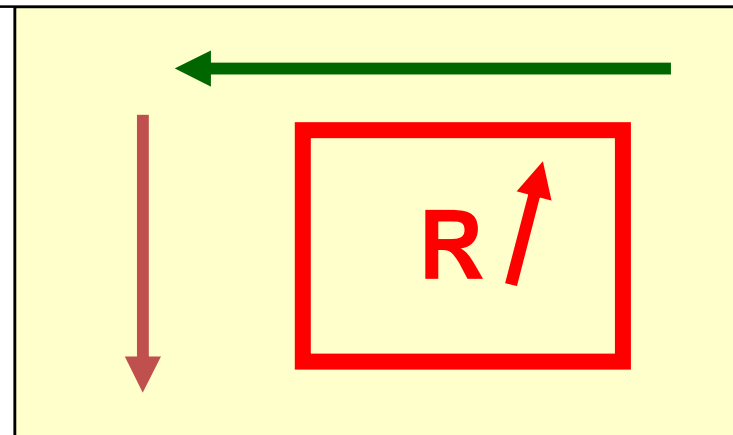
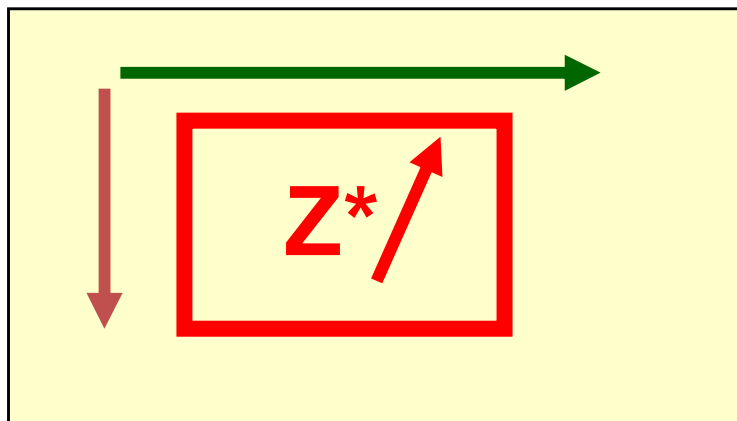


Ces énergies sont toujours positives car il faut fournir de l'énergie pour arracher l'électron à l'attraction, du noyau.

Variation de $E.I_1$

- dans une même ligne $E.I_1$ augmente de gauche à droite
- dans une même colonne $E.I_1$ diminue de haut en bas





L'énergie d'ionisation varie en sens inverse du rayon atomique

Affinité électronique (AE)

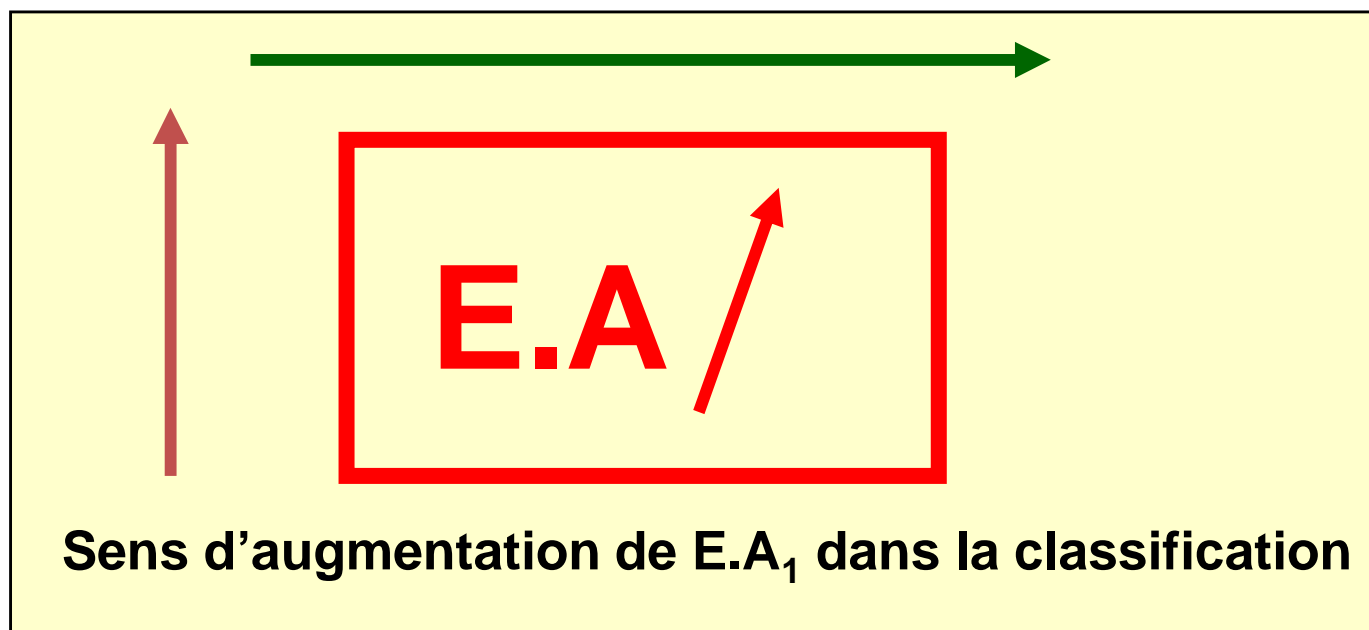
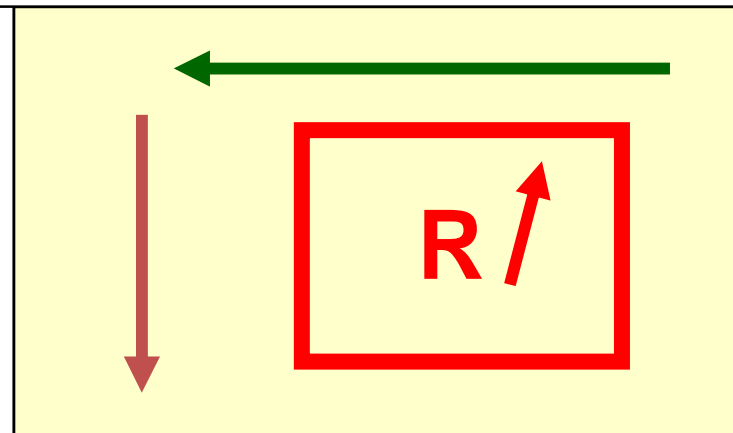
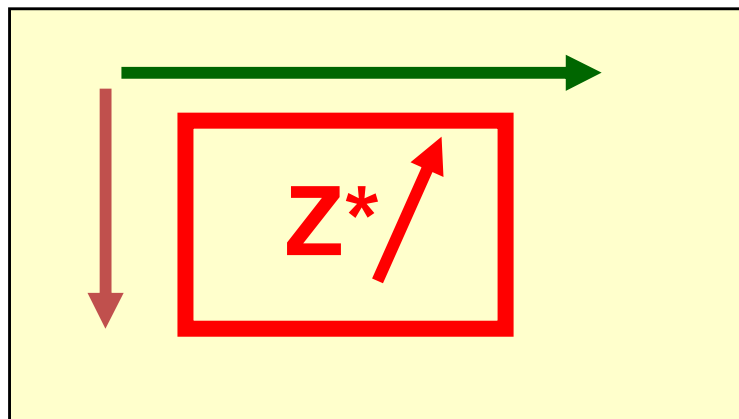
C'est l'énergie de la réaction de fixation d'un électron à l'atome neutre pour obtenir un anion.



L'affinité électronique peut être positive ou négative selon la nature de l'atome.

Elle a tendance à augmenter, en valeur absolue, lorsqu'on se déplace sur une période de gauche vers la droite car la charge nucléaire attirant l'électron augmente et la taille de l'atome diminue.

Le long d'une colonne, elle diminue de haut en bas du fait que l'augmentation du rayon de l'atome fait diminuer l'action du champ attractif du noyau sur les électrons des couches externes et augmenter celle du champ répulsif des autres électrons (effet d'écran).



L'électroaffinité varie comme l'énergie d'ionisation, en sens inverse du rayon atomique

II.4. Electronégativité (χ)

L'électronégativité d'un atome A est la tendance que possède cet atome d'attirer vers lui des électrons d'un autre atome B au cours d'une liaison chimique A B.

L'atome A acquière plus facilement un électron de l'atome B dès que :

- L'affinité électronique de A est plus élevée
- Le potentiel d'ionisation de B est plus faible.

C'est une grandeur relative. Elle est évaluée par les échelles de Pauling et de Mullikan.

Quelque soit l'échelle utilisée, l'électronégativité varie dans le même sens que le potentiel d'ionisation et que l'affinité électronique.

Echelle de Mullikan

L'électronégativité d'un atome d'un élément chimique entrant dans une liaison chimique est donnée par définition par:

$$\chi = 1/2 (EI + AE) \text{ exprimée en eV.atome}^{-1}$$

où EI désigne l'énergie de première ionisation de l'atome et AE son affinité électronique.

Comme on ne connaît pas l'affinité électronique de tous les éléments chimiques cette échelle a connu moins de succès que celle de PAULING, beaucoup plus étendue.

Echelle de Pauling

Pauling a élargi l'échelle d'électronégativité à un nombre plus élevé d'éléments en se basant sur les énergies de dissociation des molécules diatomiques.

L'écart des électronégativités entre deux atomes A et B est la racine carrée de la différence entre l'énergie de dissociation de la molécule AB (B est plus électronégatif que A) et la moyenne des énergies de dissociation des molécules AA et BB.

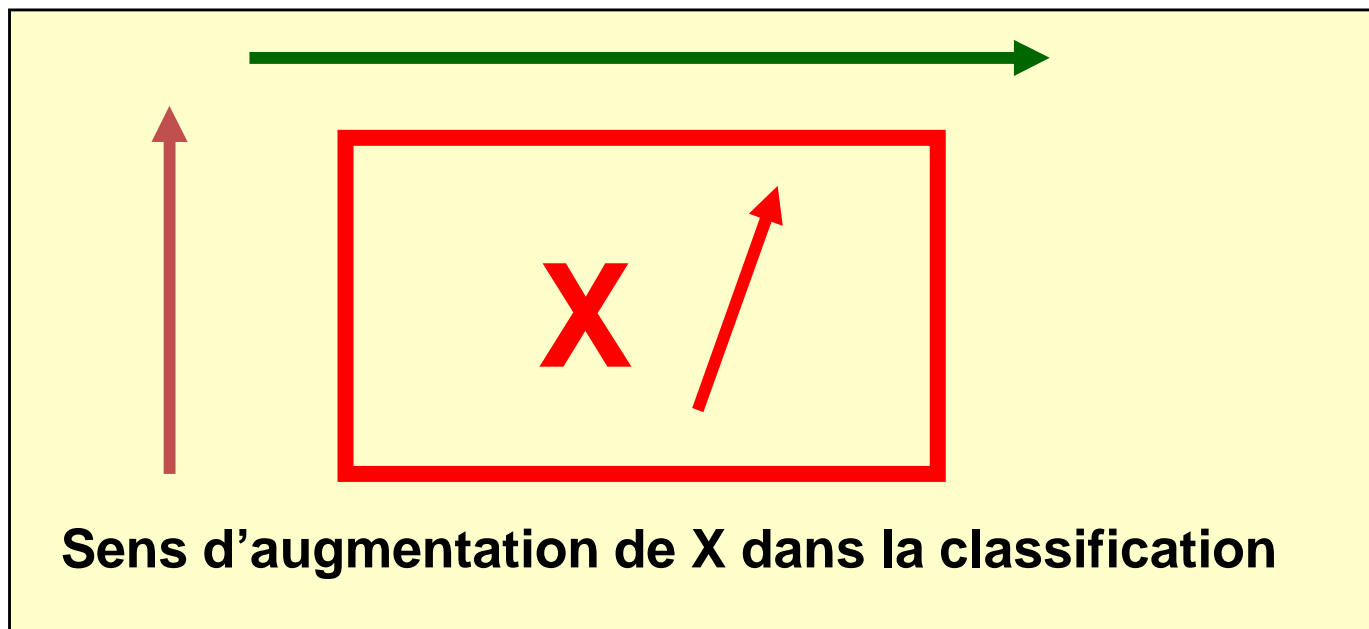
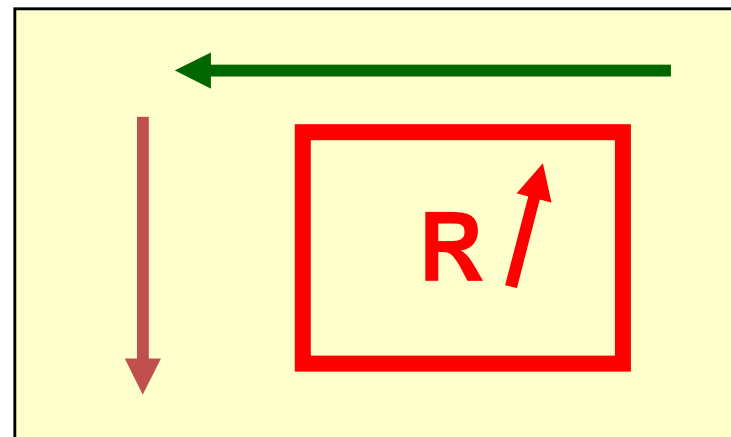
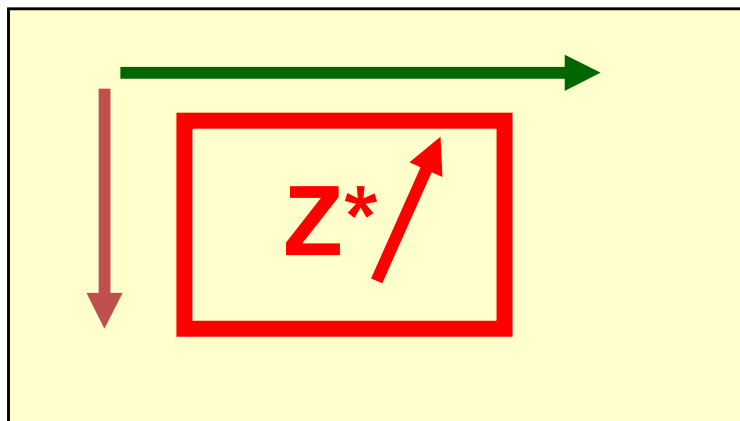
Lorsque les énergies sont exprimées en kJ/mole, la différence d'électronégativité est :

$$\chi_B - \chi_A = 0,102 \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}}$$

E_{AB} , E_{AA} et E_{BB} sont les énergies des liaisons A-B , A-A et B-B exprimée en eV

Lorsqu'elles sont exprimées en kcal/mole, la relation d'électronégativité devient :

$$\chi_B - \chi_A = 0,208 \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}}$$



L'électronégativité varie comme l'énergie d'ionisation, en sens inverse du rayon atomique.