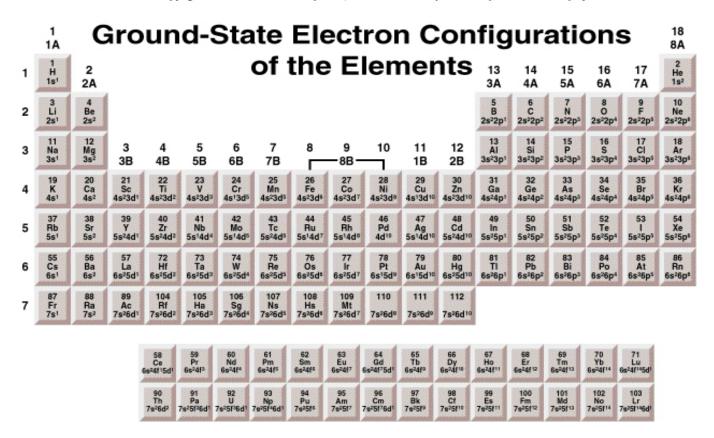
Le tableau périodique

Le développement du tableau périodique

- à l'époque de Mendeleïev, on n'avait même pas encore découvert l'électron
- Mendeleïev était convaincu que les propriétés des éléments avaient une périodicité si l'on classait les éléments en ordre de masse atomique croissant
 - il avait tellement confiance en la périodicité des propriétés qu'il a proposé que certains éléments restaient à être découverts, et il a laissé des "trous" dans son tableau pour les accomoder lors de leur découverte
 - il a aussi très bien prédit les propriétés de ces éléments qui restaient à être découverts
- un problème était le fait que l'Ar (élément 18) était plus massif que le Na (élément 19)
 - après la découverte du noyau par Rutherford, on a trouvé que le nombre de protons dans le noyaux était le critère important (et non pas la masse)

La classification périodique des éléments

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



- chaque colonne (groupe) du tableau périodique moderne partage la même configuration électronique pour ses électrons de valence
 - il y a quelques exceptions pour les métaux de transition, les lanthanides, et les actinides

La classification périodique des éléments

- les électrons de valence sont les électrons périphériques (de la couche de nombre quantique principal le plus élevé) d'un atome
- les électrons de valence sont ceux qui participent à la formation des liaisons chimiques
- le fait que chaque membre d'un groupe partage le même nombre d'électrons de valence explique les similitudes dans leur réactivité
- N.B. les propriétés des éléments des groupes IA, IIA, et VIIA sont très similaires à travers chaque groupe
 - dans les groupes IIIA, IVA, VA, et VIA, les propriétés des éléments changent parfois beaucoup en descendant le groupe

Les configurations électroniques des cations et des anions

• dans un composé ionique, le cation d'un élément représentatif est produit en libérant des électrons afin que le cation atteigne la configuration électronique d'un gaz rare

eg.; $Na : [Ne]3s^1$ devient $Na^+ : [Ne]$

Ca: $[Ne]3s^2$ devient Ca^{2+} : [Ne]

Al: $[Ne]3s^23p^1$ devient Al^{3+} : [Ne]

 dans un composé ionique, l'anion d'un élément représentatif est produit en acceptant des électrons afin que l'anion atteigne la configuration électronique d'un gaz rare

eg.; $H: 1s^1$ devient $H^-: 1s^2$ ou [He]

F: $[He]2s^22p^5$ devient F⁻: $[He]2s^22p^6$ ou [Ne]

O: $[He]2s^22p^4$ devient O^{2-} : $[He]2s^22p^6$ ou [Ne]

N: $[He]2s^22p^3$ devient N^{3-} : $[He]2s^22p^6$ ou [Ne]

Les configurations électroniques des cations et des anions

- ces ions des éléments représentatifs et les gaz rares sont isoélectroniques (possèdent le même nombre d'électrons et donc partagent la même configuration électronique)
- pour les métaux de transition, on peut souvent trouver plus d'un type de cations et ces cations souvent ne sont pas isoélectroniques avec un gaz rare
 - ex.; ni Fe²⁺ ou Fe³⁺ n'est isoélectronique avec un gaz rare, mais chacun se trouve dans la nature
- même si l'orbitale ns se remplit avant l'orbitale (n-1)d, lorsqu'un métal de transition forme un cation, ce sont les orbitales ns qui se vident en premier
 - les orbitales ns et (n-1)d sont très proches en énergie, et les interactions électron-électron et électron-noyau changent en allant de l'atome au cation, et l'ordre énergétique entre ns et (n-1)d change
 - ex.; Mn²⁺ a la configuration [Ar]3d⁵ et Zn²⁺ a la configuration [Ar]3d¹⁰

La charge nucléaire effective

- la charge nucléaire effective, Z_{eff} , est la charge positive vue par un électron de valence
- Z_{eff} ≠ Z (où Z est la charge nucléaire) car les autres électrons forment un écran entre les électrons de valence et le noyau
- $Z_{eff} = Z \sigma$ où σ est la constante d'écran
- comme exemple de l'importance de l'effet écran, considère les deux énergies d'ionisation de l'He
 - le premier électron est arraché avec 2373 kJ d'énergie
 - ça prend 5251 kJ pour enlever le deuxième électron
 - sans l'effet écran, les deux énergies d'ionisation seraient identiques

La charge nucléaire effective

• tous les électrons contribuent à l'effet écran, mais dans le modèle le plus simple, σ est le nombre d'électrons dans les couches avec des nombres quantiques principaux inférieurs à celui des électrons de valence

• ex.; Mg:
$$1s^22s^22p^63s^2$$
 $Z = 12$, $\sigma = 10$, $Z_{eff} = +2$

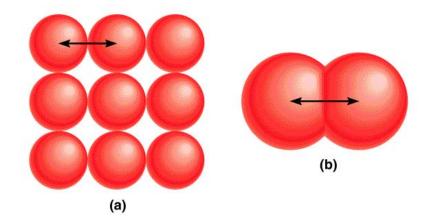
• ex.;
$$Mg^{2+}$$
: $1s^22s^22p^6$ $Z = 12$, $\sigma = 2$, $Z_{eff} = +10$

- N.B. ces charges nucléaires effectives sont celles vues par les électrons de valence (n = 3 pour l'atome, et n = 2 pour le cation, dans ces exemples)
- pour un atome neutre d'un élément représentatif, la charge nucléaire effective est le numéro du groupe (selon ce modèle simple)

Le rayon atomique

Copyright @ The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Atomic Radius



- le rayon est une propriété mal définie car la densité électronique, en principe, s'étend jusqu'à l'infini
- on peut estimer la taille d'un atome à partir des données expérimentales
 - dans un métal, le rayon atomique est la moitié de la distance qui sépare deux atomes adjacents
 - pour un élément qui existe comme une molécule diatomique, le rayon atomique est la moitié de la longueur de la liaison

Le rayon atomique

Copyright @ The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display

Atomic Radii

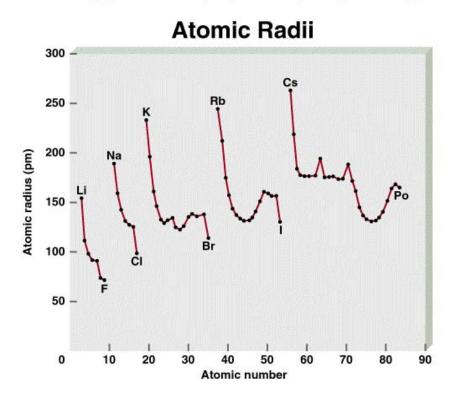
Increasing atomic radius							
4	IIIC	reasiii	y ator	ilic rac	uius		
1A	2A	3 A	4A	5A	6A	7 A	8A
Ĥ							He
32							50
	_	В	C	N	0	F	Ne
(Li)	Be					0	
152	112	98	91	92	73	72	70
Na	Mg	AI	Si	P	S	C	Ar
186	160	143	132	128	127	99	98
							•
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
227	197	135	137	139	140	114	112
				60		•	•
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te		Xe
248	215	166	162	159	160	133	131
Cs	Ba	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
265	222	171	175	170	164	142	140

- en allant de gauche à droite, les rayons atomiques des éléments tendent à devenir plus petits
- le plus petit rayon atomique est dû
 à l'augmentation de la charge
 nucléaire effective en allant de
 gauche à droite
 - les électrons de valence sont retenus plus près du noyau par sa plus grande charge nucléaire effective

Increasing atomic radius

Le rayon atomique

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



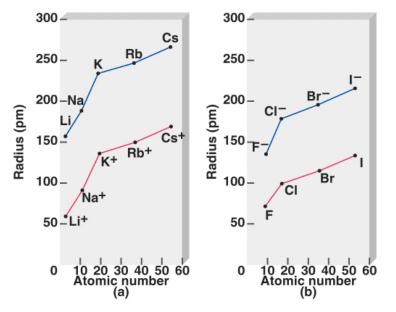
- en descendant un groupe, le rayon atomique augmente
- lorsqu'on descend un groupe, la charge nucléaire effective vue par les électrons de valence demeure plus ou moins la même
- cependant, les électrons de valence occupent un niveau quantique principal plus élevé et leur distance moyenne du noyau augmente

Le rayon ionique

• le rayon ionique est le rayon d'un cation ou d'un anion

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display

Comparison of Atomic Radii with Ionic Radii

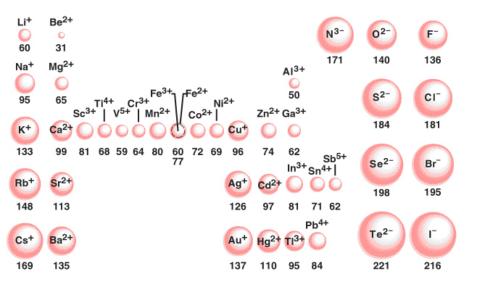


- lorsqu'un atome devient un anion, sa taille augmente car l'augmentation de la répulsion entre les électrons cause les électrons à occuper un plus grand volume
- l'inverse se produit, et le rayon diminue
 - en plus, dans plusieurs cas, on vide un niveau quantique principal n entièrement et la couche de valence devient celle avec le nombre quantique principal (n-1)

Le rayon ionique

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display

Ionic Radii

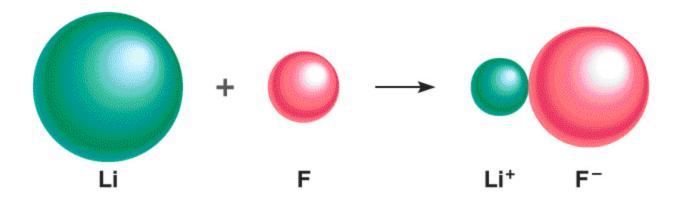


- même si N³-, O²-, F-, Na+, Ca²+, et Al³+ sont isoélectroniques, leurs rayons ioniques sont très différents à cause de leurs charges nucléaires effectives
- leur configuration est $1s^22s^22p^6$ et σ =2 donc Z_{eff} = +5, +6, +7, +9, +10, et +11, respectivement, en allant de N^{3-} à Al^{3+}
- une plus grande charge effective nucléaire attire les électrons plus fortement et le rayon ionique devient plus petit

Le rayon ionique

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Changes in the Sizes of Li and F When They React to Form LiF



• N.B. les rayons atomiques et ioniques peuvent être très différents

Les rayons atomiques et ioniques

- Exemple: Classez les atomes suivants par ordre décroissant de leurs rayons: C, Li, Be.
- Solution: En général, le rayon diminue en allant de gauche à droite, donc Li > Be > C
- Exemple: Dites quel ion est le plus petit dans chacun des couples suivants: (a) K⁺, Li⁺; (b) Au⁺, Au³⁺; (c) P³⁻, N³⁻
- Solution:
 - (a) Li⁺, car le niveau quantique rempli est n=1 plutôt que n=3 pour K⁺
 - (b) Au³⁺ car il y aura moins de répulsion entre les électrons
 - (c) N^{3-} car le niveau quantique rempli est n=2 plutôt que n=3 pour P^{3-}

• l'énergie d'ionisation est l'énergie minimale requise pour arracher un électron d'un atome gazeux à l'état fondamental

énergie +
$$X(g)$$
 → $X^+(g) + e^-$

- plus l'énergie d'ionisation est élevée, plus il est difficile d'arracher un électron de l'atome
- on a aussi les deuxième, troisième, ..., énergies d'ionisation

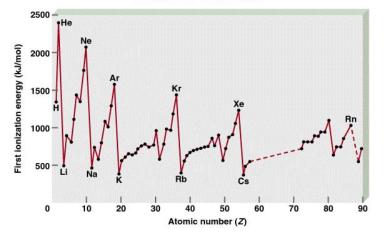
énergie +
$$X^+(g) \rightarrow X^{2+}(g) + e^-$$

énergie + $X^{2+}(g) \rightarrow X^{3+}(g) + e^-$

• ça devient plus difficile d'arracher les deuxième, troisième,, électrons car la répulsion entre les électrons diminue après chaque ionisation et il est très difficile de séparer un électron d'un cation dû à l'interaction électrostatique favorable entre ces deux charges opposées

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Variation of the First Ionization Energy with Atomic Number

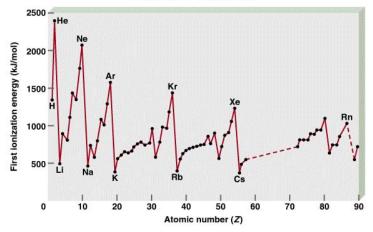


- l'énergie d'ionisation diminue en descendant un groupe
 - la charge nucléaire effective ne change pas, mais l'électron de valence qui est enlevé est plus loin du noyau, et donc plus faiblement retenu
- l'énergie d'ionisation augmente, en général, en allant de gauche à droite dans le tableau périodique
 - en allant de gauche à droite, la charge nucléaire effective augmente et l'électron de valence qui est enlevé est plus fortement retenu

• il y a deux exceptions en allant de gauche à droite

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

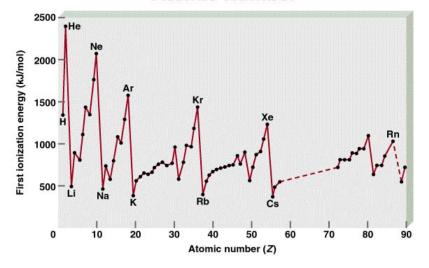
Variation of the First Ionization Energy with Atomic Number



- un élément du groupe IIIA (ns²np¹) est plus facile à ioniser qu'un élément du groupe IIA (ns²)
 - pour l'élément du groupe IIIA, on enlève l'électron d'une orbitale np qui est plus haute en énergie que l'orbitale ns de l'élément du groupe IIA
 - la plus grande charge effective redevient le facteur dominant quand on parvient au groupe IVA

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Variation of the First Ionization Energy with Atomic Number



un élément du groupe VIA (ns²np⁴) est plus facile à ioniser qu'un élément du groupe VA (ns²np³)

- pour l'élément du groupe VIA, on a deux électrons dans une des orbitales np, et ces deux électrons subissent une forte répulsion et un des deux est donc plus facilement enlevé que les électrons np de l'élément du groupe VA qui occupe chacun tout seul une orbitale np
- la plus grande charge effective redevient le facteur dominant quand on parvient au groupe VIIA

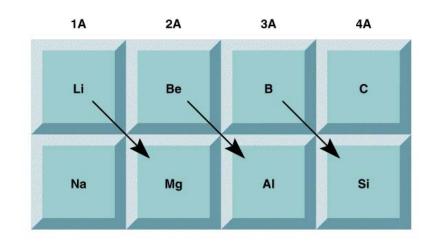
Le caractère unique de la deuxième période

- les éléments de la deuxième période sont le Li au F
- les propriétés du premier membre de chaque groupe représentatif sont souvent très différentes des autres membres du groupe, i.e., le premier membre est "unique"
 - eg.; la chimie du Si ressemble beaucoup plus à celle du Ge qu'à celle du C
 - eg.; la capacité à former de bonnes liaisons doubles est limitée presque exclusivement aux atomes de la deuxième période
 - cet effet est surtout dû au relativement très petit rayon atomique du premier membre du groupe

La parenté diagonale

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or displa

Diagonal Relationships in the Periodic Table



- la parenté diagonale fait référence aux similitudes qui existent entre deux éléments immédiatement voisins de différents groupes et de différentes périodes du tableau périodique (ie., en diagonal)
- l'effet est surtout important pour le Li/Mg, Be/Al, et B/Si
- l'effet est en grande partie dû au fait que les rapports charge/rayon de leurs cations sont très similaires