

Corrigé exercice 10

ÉCHELLES D'ÉLECTRONÉGATIVITÉ APPLIQUÉES AUX HALOGÈNES

Propriétés atomiques

1) La colonne 17 est l'avant-dernière colonne du tableau périodique, c'est la 5^{ème} colonne du bloc p .

Par conséquent tous les halogènes ont une configuration électronique se terminant par np^5 , où n est la période dans laquelle est situé l'élément.

Pour les halogènes des périodes $n = 2$ ou 3 , la configuration électronique externe (c'est-à-dire depuis le gaz rare qui précède) est ns^2np^5 .

Pour les halogènes des périodes $n = 4$ ou 5 , cette configuration est $ns^2(n-1)d^{10}np^5$.

2) L'énergie d'ionisation est

l'énergie minimale à fournir à un atome pour lui arracher un électron en phase gazeuse.

On sait que **l'énergie d'ionisation diminue de haut en bas dans une colonne**. Par conséquent, d'après les valeurs de E_i fournies :

le fluor est en haut de colonne (période $n = 2$),
suivi du chlore ($n = 3$),
puis du brome ($n = 4$),
puis de l'iode ($n = 5$).

Rappel : on peut appliquer directement le résultat du cours (l'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite dans une ligne et de bas en haut dans une colonne) sans donner d'interprétation.

L'interprétation serait ici : quand on descend dans une colonne, la charge nucléaire augmente mais ceci est compensé par l'augmentation du même nombre d'électrons de cœur. La charge ressentie par les électrons de valence change donc peu. Par contre, le nombre quantique principal n de cette couche de valence augmente, ce qui est à l'origine d'électrons plus éloignés du noyau, plus faciles à ioniser.

3) On écrit la configuration électronique avec la règle de Klechkowski, sachant qu'elle se termine en ns^2np^5 ou $ns^2(n-1)d^{10}np^5$ (question 1) avec les valeurs de n déterminées à la question 2.

Le nombre d'électrons est alors égal au numéro atomique car il s'agit d'atomes neutres.

Fluor (F) : $1s^22s^22p^5$; $Z = 2 + 2 + 5 = 9$;
Chlore (Cl) : $1s^22s^22p^63s^23p^5$; $Z = 2 + 2 + 6 + 2 + 5 = 17$;
Brome (Br) : $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^5$; $Z = 2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 10 + 5 = 35$;
Iode (I) : $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^5$;
 $Z = 2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 10 + 6 + 2 + 10 + 5 = 53$

On rappelle que pour les éléments du bloc p , la sous-couche $(n-1)d$ est totalement remplie et participe peu à la réactivité, on ne compte donc pas les 10 électrons correspondant comme des électrons de valence. Les électrons de valence sont les électrons ns^2np^5 :

tous les halogènes ont 7 électrons de valence.

Tous les autres électrons sont les électrons de cœur.

4) L'affinité électronique est **l'opposé** de l'énergie d'attachement électronique, cette dernière étant l'énergie qu'il faut **fournir** à un atome X en phase gazeuse pour qu'il capte un électron : $X_{(g)} + e_{(g)}^- \rightarrow X_{(g)}^-$.

Alternativement, on peut donc définir l'affinité électronique comme

l'énergie à fournir pour arracher un électron à l'anion $X_{(g)}^-$ en phase gazeuse $X_{(g)}^- \rightarrow X_{(g)} + e_{(g)}^-$

On rappelle qu'avec des valeurs de l'ordre de +3,5 eV,

les halogènes sont les éléments qui ont l'affinité électronique la plus grande dans le tableau périodique.

Lorsqu'un atome d'halogène X capte un électron, celui-ci est capté dans une orbitale np , ce qui permet de compléter la couche np avec un sixième électron. Or cette orbitale est **plus profonde en énergie pour les halogènes que pour tous les autres éléments des colonnes 1 à 16**. Ceci est dû au fait que les halogènes étant situés à droite d'une ligne du tableau périodique, le noyau est le plus chargé, et dans une ligne le nombre d'électrons de cœur qui masquent la charge nucléaire est le même... L'attraction nucléaire ressentie par les électrons externes est donc la plus forte.

L'affinité électronique des halogènes est donc supérieure à celle des éléments des colonnes 1 à 16.

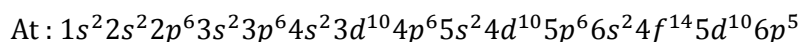
Pour les gaz rares, la couche np est encore plus profonde en énergie, mais elle est complète. L'électron supplémentaire est donc capté dans une couche supérieure, beaucoup plus haute en énergie.

L'affinité électronique des halogènes est donc supérieure à celle des éléments de la colonne 18.

L'astate

5) On établit tout d'abord la configuration électronique de l'astate. Sachant qu'il s'agit du cinquième halogène, et que les quatre premiers vus précédemment occupent les périodes $n = 2$ à 5, on en déduit que l'astate est dans la période $n = 6$, donc que sa configuration électronique contient $6s^2$ et se termine par p^5 .

D'après la règle de Klechkowski, on trouve :



Il reste à compter les électrons pour déterminer le numéro atomique de l'astate : $Z = 85$.

^{210}At possède donc dans son noyau :

$A = 210$ nucléons,
dont $Z = 85$ protons
et $N = A - Z = 125$ neutrons

6) On sait que **le rayon atomique augmente quand on descend dans une colonne** (pour la même raison que l'énergie d'ionisation diminue : à charge ressentie comparable, augmentation du nombre quantique n , donc électrons de valence plus éloignés du noyau). On peut donc prévoir que le rayon de l'astate sera supérieur à celui de l'iode. Si on prolonge la tendance observée depuis le fluor, on peut prévoir que

le rayon de l'astate serait approximativement de $r_{\text{At}} \approx 150$ pm.

On ne peut pas vérifier cette valeur expérimentalement, car on ne dispose pas d'astate en tant que corps simple pour y étudier les distances interatomiques... pour la raison donnée à la question suivante.

7) L'astate est un élément radioactif de période courte (environ 8h pour ^{210}At).

Il est extrêmement rare à l'état naturel, il est produit par certaines séries de désintégrations de l'uranium... On estime à moins de 30 grammes la quantité totale d'astate disponible dans la croûte terrestre de la terre entière à un instant donné !

Le concept d'électronégativité

8) L'électronégativité d'un élément est

la capacité qu'a un atome de cet élément à attirer à lui les électrons quand il fait partie d'une liaison chimique.

9) On sait que **l'électronégativité augmente de base en haut dans une colonne du tableau**

périodique. D'après la position des différents halogènes dans la colonne 17, on peut donc prévoir :

$$\chi(\text{I}) < \chi(\text{Br}) < \chi(\text{Cl}) < \chi(\text{F})$$

L'échelle de Pauling

10) Les halogènes sont situés très à droite dans chaque ligne du tableau périodique (avant-dernière colonne). Ils ont donc des orbitales atomiques np très profondes en énergie, donc une énergie d'ionisation particulièrement élevée et une affinité électronique également très élevée. Les halogènes sont donc a priori **des éléments particulièrement électronégatifs...**

Lorsque Pauling a établi son échelle (1932), le classement relatif était déjà connu ; on savait que l'hydrogène attirait davantage les électrons que les métaux (étude des **hydrures métalliques**) et moins que la plupart des non métaux (caractère acide des halogénures d'hydrogène HX par exemple). Le but de l'échelle est d'attribuer des valeurs **numériques** à l'électronégativité, en fixant comme **convention** une valeur plus élevée pour les éléments attirant le plus les électrons, en particulier ici les halogènes... (on choisira donc la **racine positive** pour $\chi(\text{X}) - \chi(\text{H})$).

11) k_p étant donnée en eV^{-1} , il faut convertir les énergies de liaison, données en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, en électronvolts. Pour cela, il faut diviser par le nombre d'Avogadro et diviser par $1,60 \cdot 10^{-19}$, ce qui donne :

$$D_{\text{H-Cl}} = 4,49 \text{ eV} ; D_{\text{H-Br}} = 3,80 \text{ eV} ; D_{\text{Cl-Cl}} = 2,52 \text{ eV} ; D_{\text{Br-Br}} = 2,00 \text{ eV} \text{ et } D_{\text{H-H}} = 4,53 \text{ eV}$$

On rappelle que vous devez impérativement connaître la définition de l'électronvolt :

$$1 \text{ eV} = e \times (1 \text{ V}) = (1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}) \times (1 \text{ V}) = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

On utilise alors la formule de l'électronégativité de Pauling, en prenant la racine positive pour $\chi(\text{X}) - \chi(\text{H})$ comme expliqué à la question précédente :

$$\chi(\text{Cl}) - \chi(\text{H}) = +\sqrt{4,49 - \sqrt{2,52 \times 4,53}} = 1,05, \text{ d'où } \chi(\text{Cl}) = 3,25$$

$$\chi(\text{Br}) - \chi(\text{H}) = +\sqrt{3,80 - \sqrt{2,00 \times 4,53}} = 0,89, \text{ d'où } \chi(\text{Br}) = 3,09$$

12) On vérifie ici la cohérence de la définition de Pauling, qui peut exprimer de même la différence d'électronégativité entre éléments dont aucun n'est l'hydrogène.

Ainsi, le calcul :

$$(\chi(\text{Cl}) - \chi(\text{Br}))^2 = (3,25 - 3,09)^2 = 0,0256 = D_{\text{Cl-Br}} - \sqrt{2,52 \times 2,00}$$

... permet d'estimer :

$$D_{\text{Cl-Br}} = 2,27 \text{ eV} = 219 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

qui est pratiquement la valeur expérimentale.

L'échelle de Mulliken

13) En appliquant la relation

$$\chi_M = k_M \times \frac{E_i + A_e}{2}$$

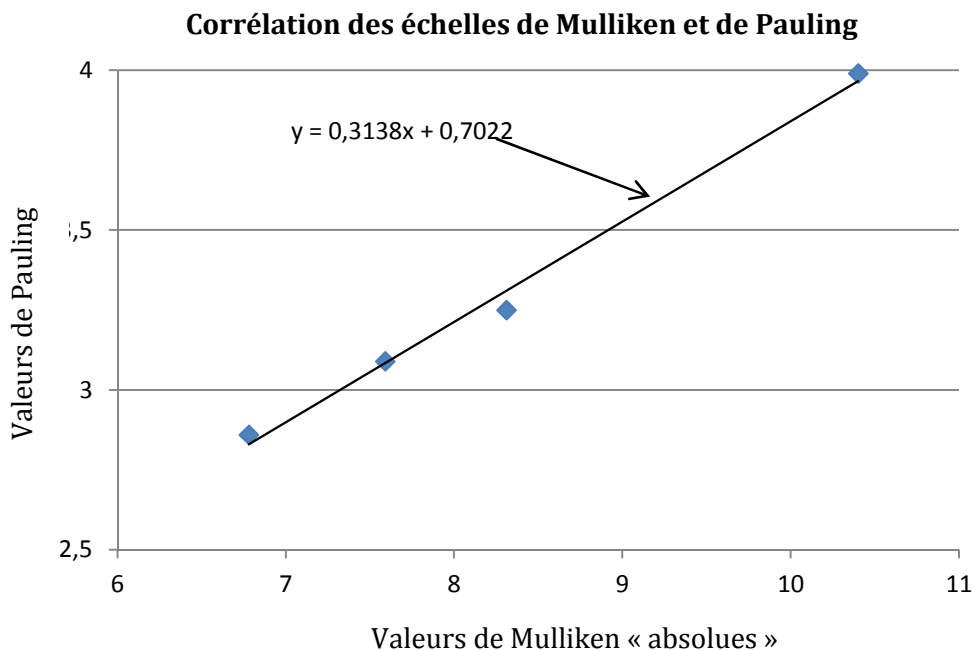
avec $k_M = 1 \text{ eV}^{-1}$, on trouve :

$$\chi_M(\text{F}) = 10,4 ; \chi_M(\text{Cl}) = 8,31 ; \chi_M(\text{Br}) = 7,59 \text{ et } \chi_M(\text{I}) = 6,78$$

14) On porte sur un graphique χ_p en fonction de χ_M pour les quatre halogènes (on complète les deux valeurs de Pauling qui n'ont pas déjà été calculées, voir question 11).

Tableau de valeurs :

élément	F	Cl	Br	I
Mulliken « absolues »	10,4	8,31	7,59	6,78
Pauling	3,99	3,25	3,09	2,86



Attention à bien cadrer votre graphe (choix des bornes pour les axes), afin de pouvoir juger correctement de la qualité de la corrélation.

15) L'évolution entre les deux échelles se fait dans le même sens. Cependant, les points ne sont pas parfaitement alignés. La corrélation linéaire n'est pas excellente, mais ce n'est pas surprenant car les deux approches de Pauling et Mulliken pour estimer χ sont très différentes.

On peut tout de même utiliser une corrélation linéaire pour définir une échelle de Mulliken qui donnera des valeurs globalement voisines de celles de Pauling.

16) Pour cela, on cherche à **tracer la meilleure droite**, et on détermine son équation :

$$y = 0,314x + 0,702$$

Inutile de donner plus de chiffres significatifs. Cela n'apporterait rien à la définition de l'échelle.

L'équation a été ici déterminée par un outil statistique, la **régression linéaire**, que certains d'entre vous ont peut-être déjà utilisé au lycée et que l'on (re)verra prochainement (cours de cinétique). Vous pouviez trouver pratiquement cette équation en déplaçant à la main une règle pour trouver cette meilleure droite (passant entre les points et le plus proche possible de chacun...).

Important : il est indispensable de tracer le graphe ci-dessus lorsqu'on recherche une corrélation linéaire entre deux séries de données. En effet, cela permet d'appréhender visuellement la qualité de l'alignement, de rechercher la meilleure droite possible compte tenu de **tous** les points. On voit qu'en prenant deux points seulement, au hasard, on peut obtenir des valeurs très différentes : ceux qui choisissent chlore et brome trouveront une valeur de coefficient directeur beaucoup plus petite (et erronée) que ceux qui choisissent fluor et chlore !

17) On peut donc proposer cette définition de l'échelle de Mulliken corrélée à celle de Pauling :

$$\chi = k_M \times \left(\frac{E_i + A_e}{2} \right) + 0,702$$

avec $k_M = 0,314 \text{ eV}^{-1}$