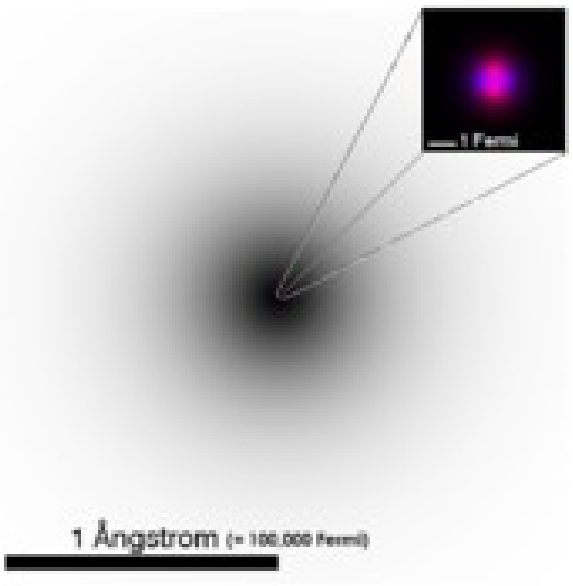
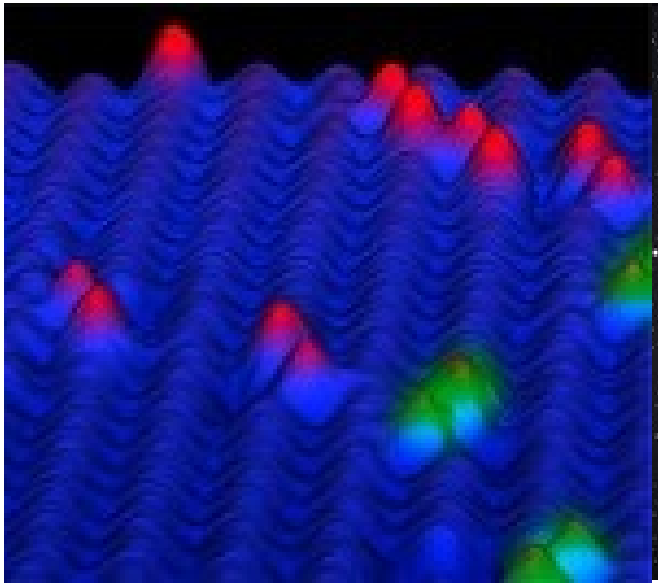
université PARIS-SACLAY

Cours
ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE
(ATOMISTIQUE)

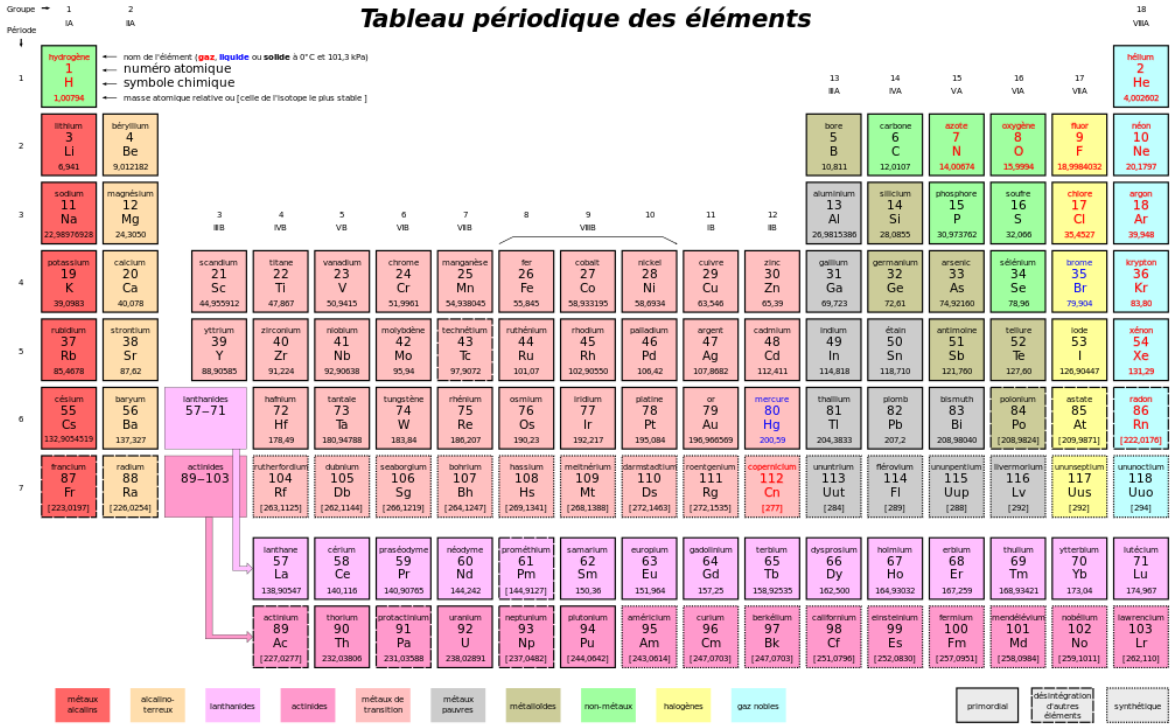




Isabelle Ramade
Professeur agrégé de Sciences Physiques (dominante chimie)
à l'Université Paris-Sud

Ce document créé par Isabelle Ramade est distribué sous la licence
Creative Commons BY-NC-SA 3.0 fr et 4.0

Chapitre 3
Atomes ou ions polyélectroniques
Modèle de Slater – Classification périodique des éléments



CC BY NC SA

Fonction d’onde et énergies d’un atome polyélectronique

L'équation de Schrödinger pour un atome polyélectronique : position du problème

Atome de H et ions hydrogénoïdes :

« Problème à deux corps » : noyau + 1 électron

- équation de Schrödinger *soluble analytiquement*

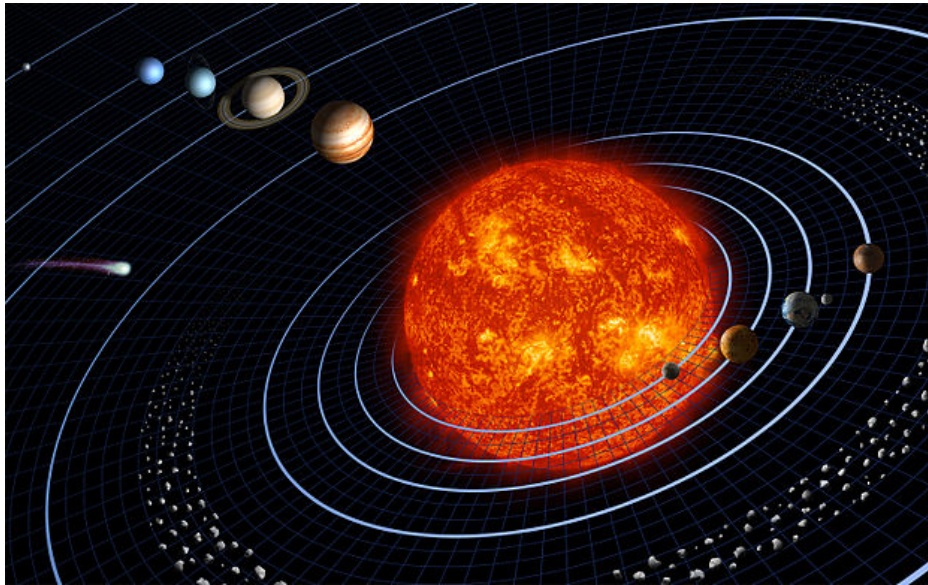
Atomes et ions polyélectroniques :

« Problème à n corps » : noyau + Z électrons

- équation de Schrödinger pas soluble !

même problème qu'en mécanique céleste :

Soleil + 1 planète : soluble
Soleil + 8 planètes : pas soluble



Hamiltonien et équation de Schrödinger

- Cas de l'hélium

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

-

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1\Psi - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2\Psi - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}\Psi - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}\Psi + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\Psi = E\Psi$$

- Cas général

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$\boxed{\hat{H}\Psi = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i\Psi - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}\Psi + \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}\Psi = E\Psi}$$

Approximation orbitalaire : fonction d'onde et orbitales atomiques

Approximation Orbitalaire
Forme générale des fonctions d'onde polyélectroniques :
Cas de He : $\Psi(1,2) = \chi_1(1) \otimes \chi_2(2)$
Cas général : $\Psi(1,2,\ldots,i,\ldots Z) = \chi_1(1) \otimes \chi_2(2) \ldots \otimes \chi_i(i) \ldots \otimes \chi_Z(Z)$
où les χ_i sont les Orbitales Atomiques (O.A.) de l'atome ou ion considéré.

- Les électrons étant *indiscernables* (comme toutes les particules identiques), l'échange de 2 électrons ne doit pas changer la réalité physique :

$$|\Psi(2,1)|^2 = |\Psi(1,2)|^2$$

- Les électrons étant des *fermions*, la fonction d'onde globale doit être *antisymétrique*

$$\Psi(2,1) = - \Psi(1,2)$$

- alors, mathématiquement, le fonction d'onde ne peut pas être un produit des O.A. χ mais un *déterminant de Slater :*

$$\Psi(1,2) = \chi_1(1)\, \chi_2(2) - \chi_1(2)\, \chi_2(1) \text{ notée } \Psi(1,2) = |\chi_1(1)\, \chi_2(2)|$$

(à admettre, cf cours de physique ultérieurs)

Orbitales atomiques χ des atomes et ions polyélectroniques

Notation des O.A. χ : 1s, 2s, 2p etc.

mais pas tout à fait les mêmes fonctions mathématiques que pour H et ions hydrogénoïdes !

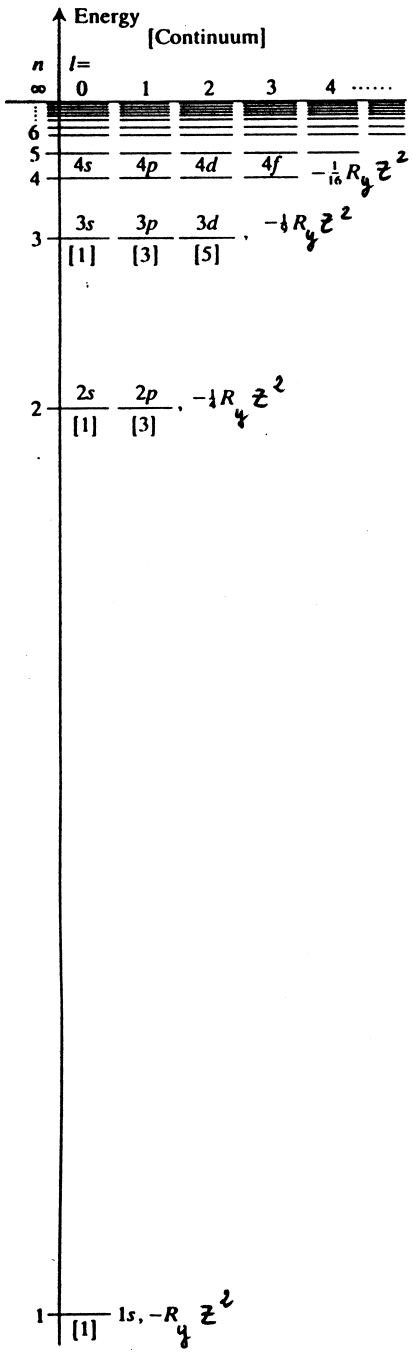
- Calculs de chimie quantique : OA approchées, mais précises
- Modèle de Slater : OA simplifiées
  - valables loin du noyau ou pour Z élevé
  - partie radiale des OA de Slater : $R(r) = N r^{n-1} e^{-\zeta r}$

    le polynôme en r est simplifié / OA hydrogénoïdes (*cf. infra*)

Energies des OAs des atomes et ions polyélectroniques

- Calculs de chimie quantique : énergies approchées mais précises
- Modèle de Slater (cf. infra) : modèle très simple pour calculer des énergies approchées

Energies de l'atome de H et des ions hydrogénoïdes

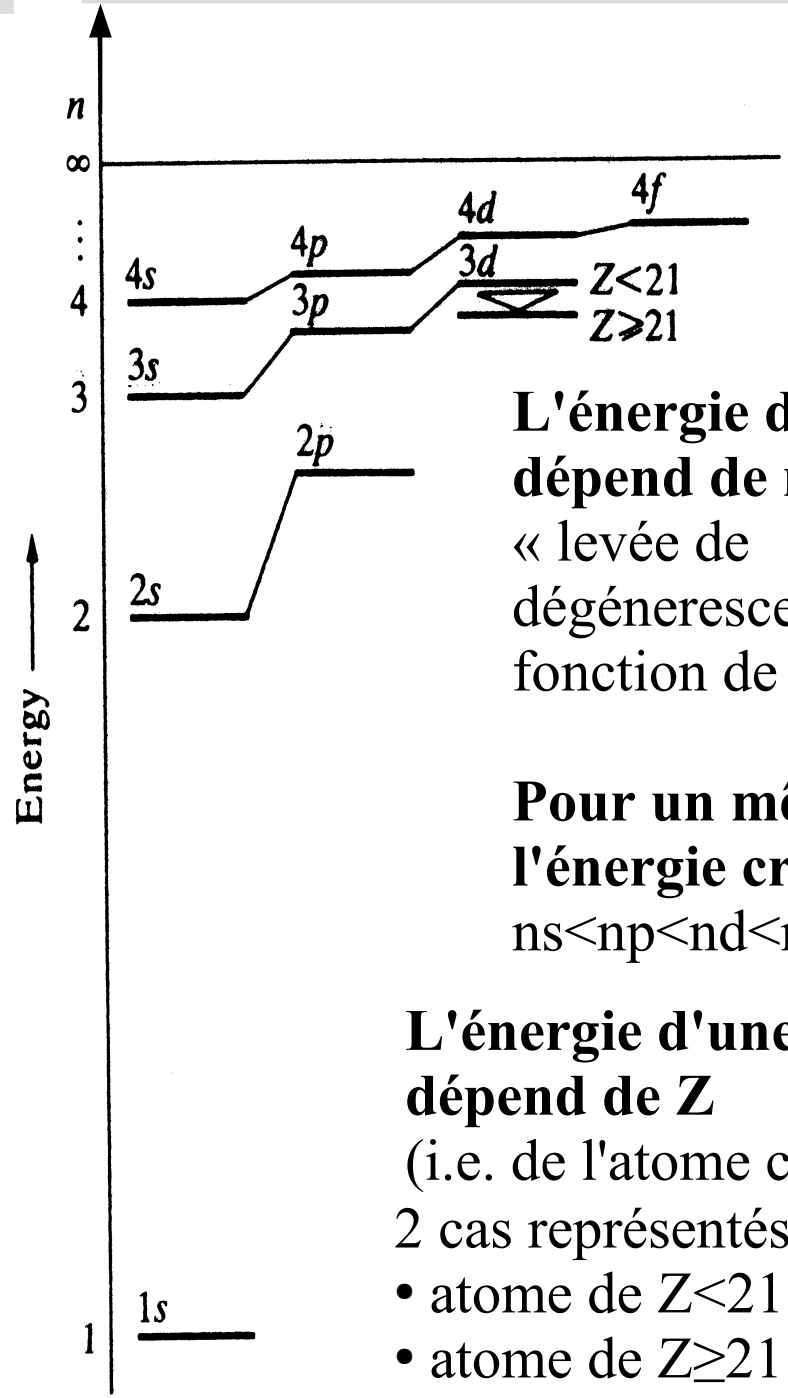


L'énergie d'une OA ne dépend que de n :

$$E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2}$$

Conséquence : des OAs de même n sont dégénérées

Energies des OAs d'un atome polyélectronique



L'énergie d'une OA dépend de n et de l :
« levée de dégénerescence » en fonction de l

Pour un même n, l'énergie croît avec l
ns<np<nd<nf

L'énergie d'une OA dépend de Z
(i.e. de l'atome considéré)
2 cas représentés :
- atome de Z<21 : 3d>4s
- atome de Z≥21 : 3d<4s

Energies des OAs des atomes et ions polyélectroniques

- Dépendance des énergies des atomes polyélectroniques par rapport aux nombres quantiques n et l

Dans un atome polyélectronique, l'énergie d'une OA dépend des deux nombres quantiques n et de l.
Corollaire : les OAs ayant même n et même l sont dégénérées (elles diffèrent seulement par m_l).
Pour un même l, l'énergie augmente avec n.
ex. 1s<2s<3s
Pour un même n, l'énergie augmente avec l : ns<np<nd<nf
ex. 2s<2p ; 3s<3p<3d

- Dépendance par rapport à Z

L'énergie des OAs diminue quand Z augmente.

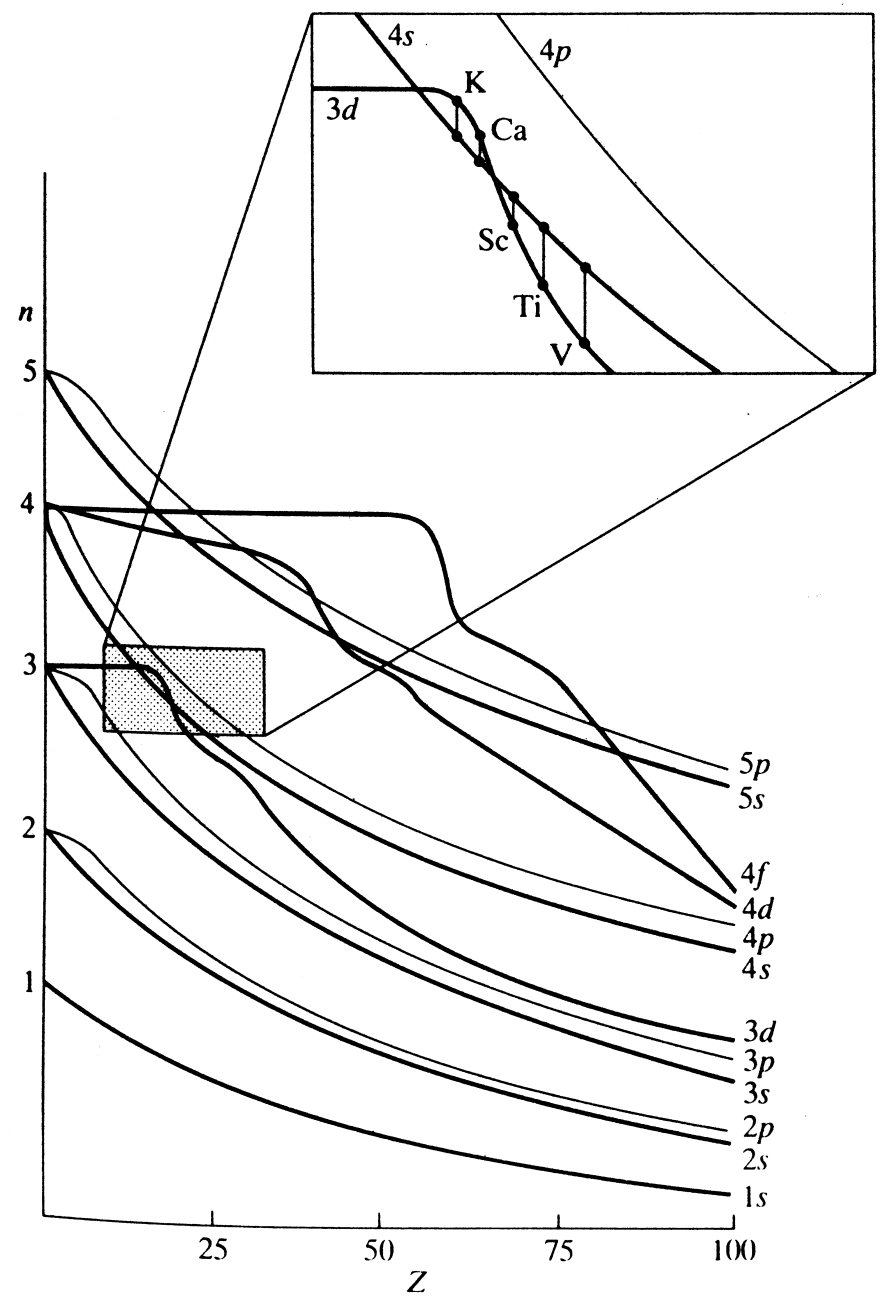
Energies des OAs d'un atome polyélectronique : variation en fonction de Z

- **L'énergie d'une OA dépend de Z** (donc de l'atome considéré) :

  elle diminue quand Z augmente

- **L'ordre en énergie de certaines OAs dépend donc aussi de Z**

Exemple dans l'encadré :
ordre de la 3d et de la 4s, qui s'inverse pour K et Ca (début de la 4e période)



Structure électronique des atomes polyélectroniques

Structure électronique

Quel est le problème ?

- Z électrons, une infinité d'orbitales atomiques χ_i …
- comment ces Z électrons se répartissent-ils sur les O.A. ?

Pourquoi s'y intéresser ?

- car les énergies des électrons et la distribution spatiale de la densité électronique expliquent les propriétés physiques et chimiques des éléments !

  Exemples :

  - pourquoi l'oxygène est divalent et le carbone tétravalent
  - pourquoi le sodium existe sous forme de cation Na^+ etc.

Structure électronique

Définitions

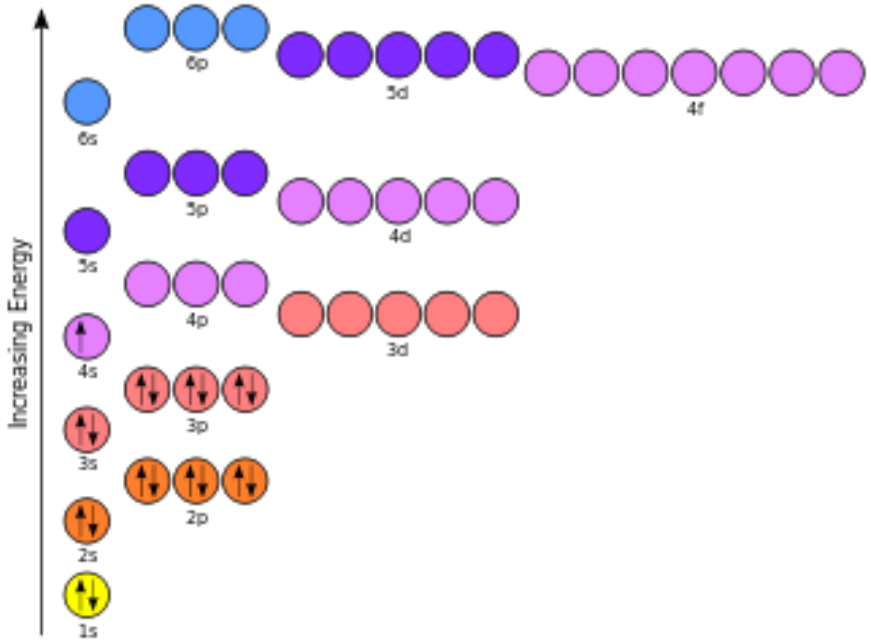
Structure (ou configuration) électronique : c'est la donnée des sous-couches ou des OAs occupées, dans la configuration de l'atome étudiée.

Configuration fondamentale : configuration de plus basse énergie totale (elle minimise l'énergie totale de l'atome).

Configurations excitées : configurations d'énergie plus élevée que la configuration fondamentale.

Représentation graphique de la structure électronique du potassium K

Z(K)=19



Principes et règles pour construire la structure électronique

On cherche la **configuration fondamentale** d'un **atome** à Z électrons : **configuration de plus basse énergie**

- **On applique 4 principes et règles :**

- Principe de Pauli
- Principe de stabilité (*Aufbau*)
- Règle de Klechkowski
- Règle de Hund

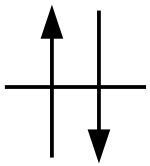
à admettre

Principe de Pauli

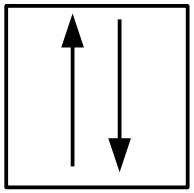
Principe de Pauli :
« Deux fermions ne peuvent pas occuper le même état quantique »

Principe de Pauli appliqué à l'atome :
« Une OA peut contenir au plus deux électrons, de spins opposés ».

symbolisation d'une OA :



ou « case quantique »



ici remplie :
à 2 électrons

Principe de stabilité

- Uniquement lorsqu'on cherche la **configuration fondamentale** (de plus basse énergie) de l'atome ou ion

  pour les autres configurations, excitées, l'énergie totale de l'atome sera plus élevée

« Les électrons d'un atome se placent sur les OAs de manière à minimiser l'énergie totale de l'atome. ».

historiquement : *Aufbau* = construction

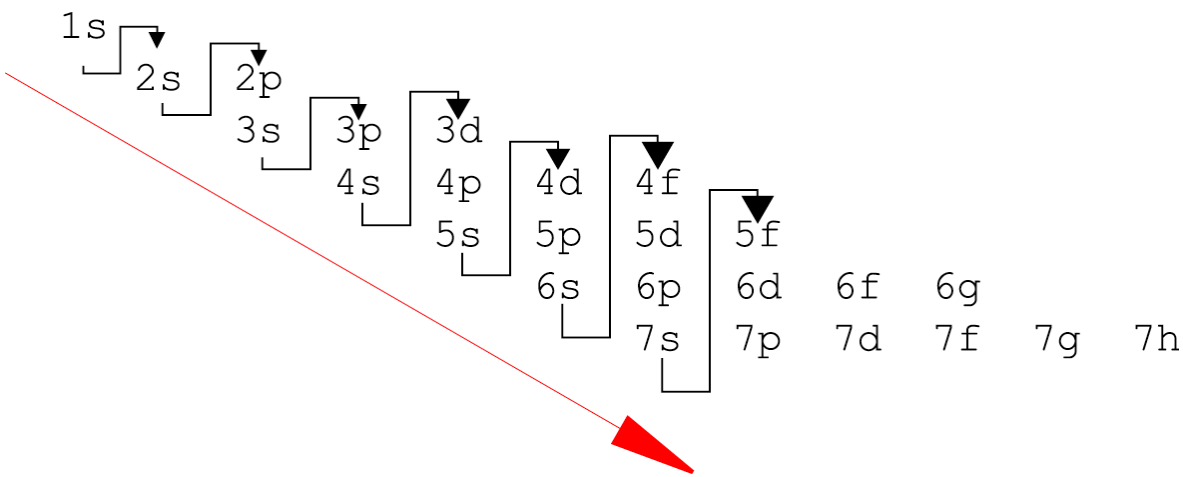
Attention ! Le *remplissage* des OAs qui minimise l'énergie globale ne correspond pas toujours à *l'ordre en énergie* des OAs.
D'où la règle pratique diapo suivante.

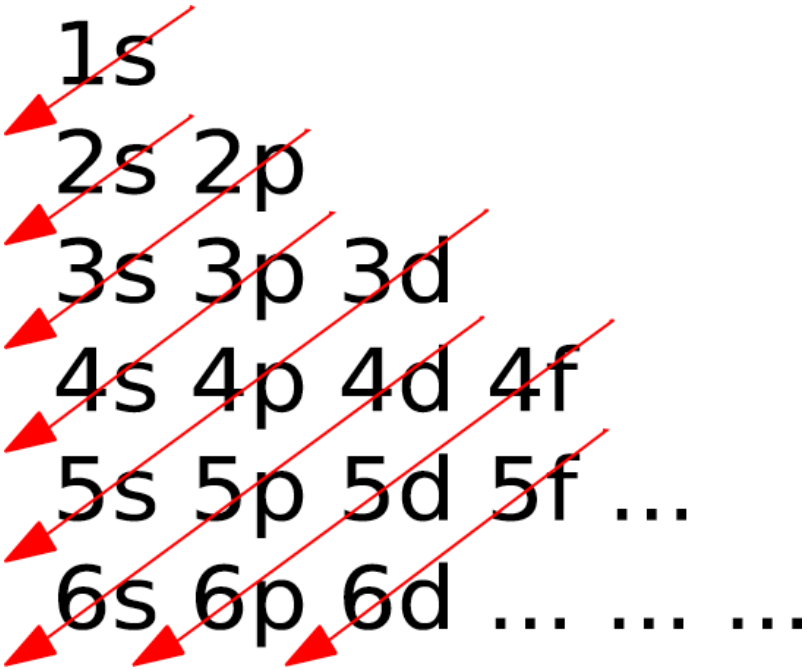
Règle de Klechkowski

Ordre de remplissage des sous-couches qui minimise l'énergie totale de l'atome

Règle de Klechkowski :
on remplit les OAs par

- n + l croissant
- si égaux : n croissant





Sources des images : Wikimedia Commons
http://fr.wikipedia.org/wiki/Image:Klechkovski_rule.svg et
http://fr.wikipedia.org/wiki/Image:Klechkowski_rule_2.svg
sous licences GPL et Creative Commons By-Sa

Notation de la configuration avec les sous-couches

Liste des sous-couches, avec, en exposant, le nombre d'électrons dans chacune

Exemples :

- configuration de l'oxygène (Z = 8)

  $_{8}O$: $1s^2 2s^2 2p^4$

- configuration du fer (Z = 26)

  $_{26}Fe$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

  remarque : configuration qu'on peut réorganiser par ordre d'énergies des OA croissantes

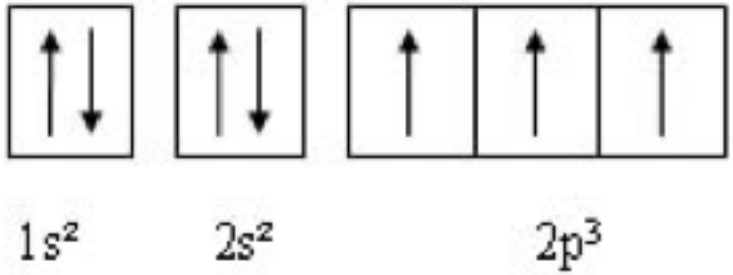
  $_{26}Fe$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^6 4s^2}$

Règle de Hund

Le spin total de l'atome influe sur son énergie !
(pas prévisible via l'équation de Schrödinger qui ignore le spin)

Règle de Hund « Pour une configuration donnée, l'énergie de l'atome minimale est obtenue pour une répartition des spins électroniques maximisant le spin total S de l'atome »

Exemple : l'atome d'azote $_7N$

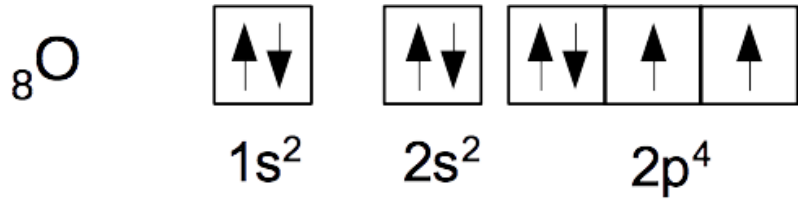


Notation de la configuration avec les cases quantiques (=OAs)

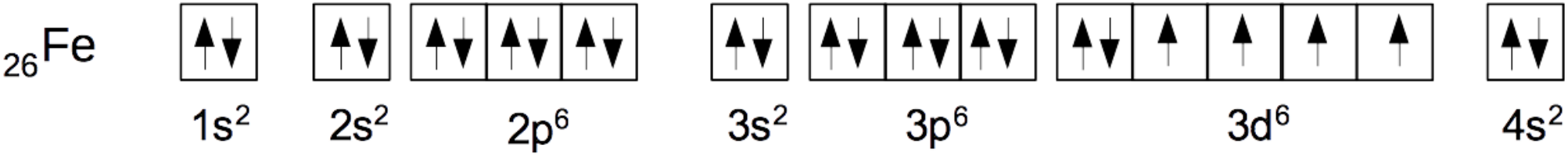
rappel : « case quantique » = Orbitale Atomique, notée

Par convention, les OA sont groupées par sous-couches.

Configuration de l'oxygène



Configuration du fer



Résumé : principes et règles pour déterminer la configuration électronique d'un atome

Principe de Pauli appliqué à l'atome :
« Une OA peut contenir au plus deux électrons, de spins opposés ».

Principe de stabilité (Aufbau)

« Les électrons d'un atome se placent sur les OAs de manière à minimiser l'énergie totale de l'atome. ».

Règle de Klechkowsky : on remplit les OAs par

- n + l croissant
- si égaux : n croissant

Règle de Hund « Pour une configuration donnée, l'énergie de l'atome minimale est obtenue pour une répartition des spins électroniques maximisant le spin total S de l'atome »

Couches et sous-couches

Définitions :
Une *couche de cœur* (interne) est une couche de nombre quantique principal inférieur au n_{max} de la configuration de l'atome.
La *couche de valence* (externe) est la couche de nombre quantique principal n maximum dans la configuration de l'atome.

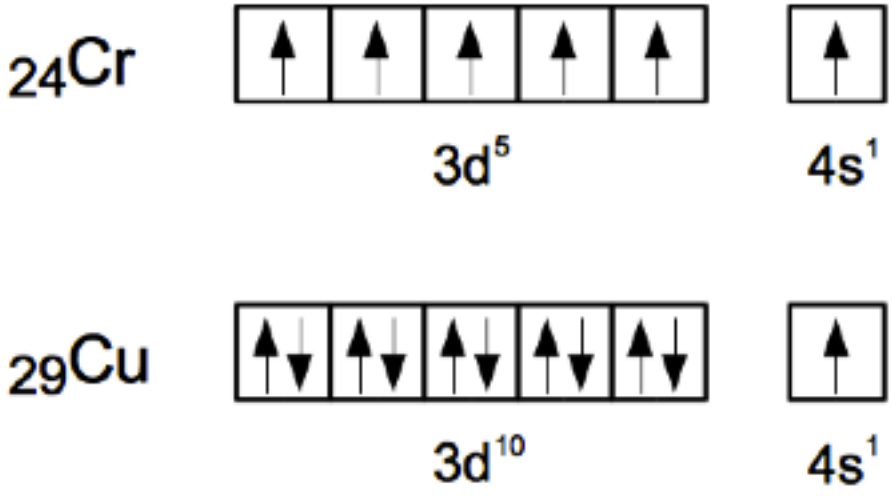
Définition :
Une *couche saturée (complète)* est une couche contenant son nombre maximum d'électrons.
Une *couche insaturée (incomplète)* est une couche contenant un nombre d'électrons inférieur au maximum.

Propriété : une couche (ou sous-couche) complète ou demi-complète possède une stabilité énergétique accrue, d'origine quantique.

Exceptions à la règle de Klechkowski

Certaines configurations minimisent l'énergie de l'atome grâce à la **stabilité accrue des sous-couches demi-complètes ou complètes**

Exemples : certains métaux de transition (Cr, Cu) et certains lanthanides ou actinides



Modèle de Slater

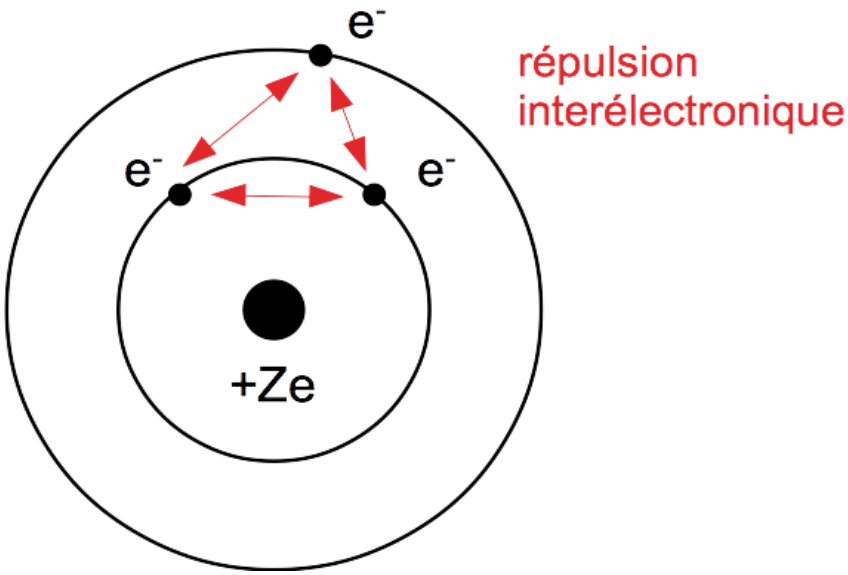
J. C. Slater, « Atomic Shielding Constants », Phys. Rev., vol. 36, no 1, 1930, p. 57–64 (DOI 10.1103/PhysRev.36.57, Bibcode 1930PhRv...36...57S)

J.C. Slater
physicien américain (1900-1976)

Source : MIT
http://web.mit.edu/physics/about/history.html

But du modèle de Slater

- approximation permettant de prendre en compte la **répulsion interélectronique** présente dans les atomes et ions polyélectroniques



- pour obtenir des **fonctions d'onde** approximatives acceptables
- pour calculer de façon simple l'**énergie** des atomes et ions polyélectroniques
- et en déduire d'autres grandeurs comme les **énergies d'ionisation successives**

Principe du modèle de Slater

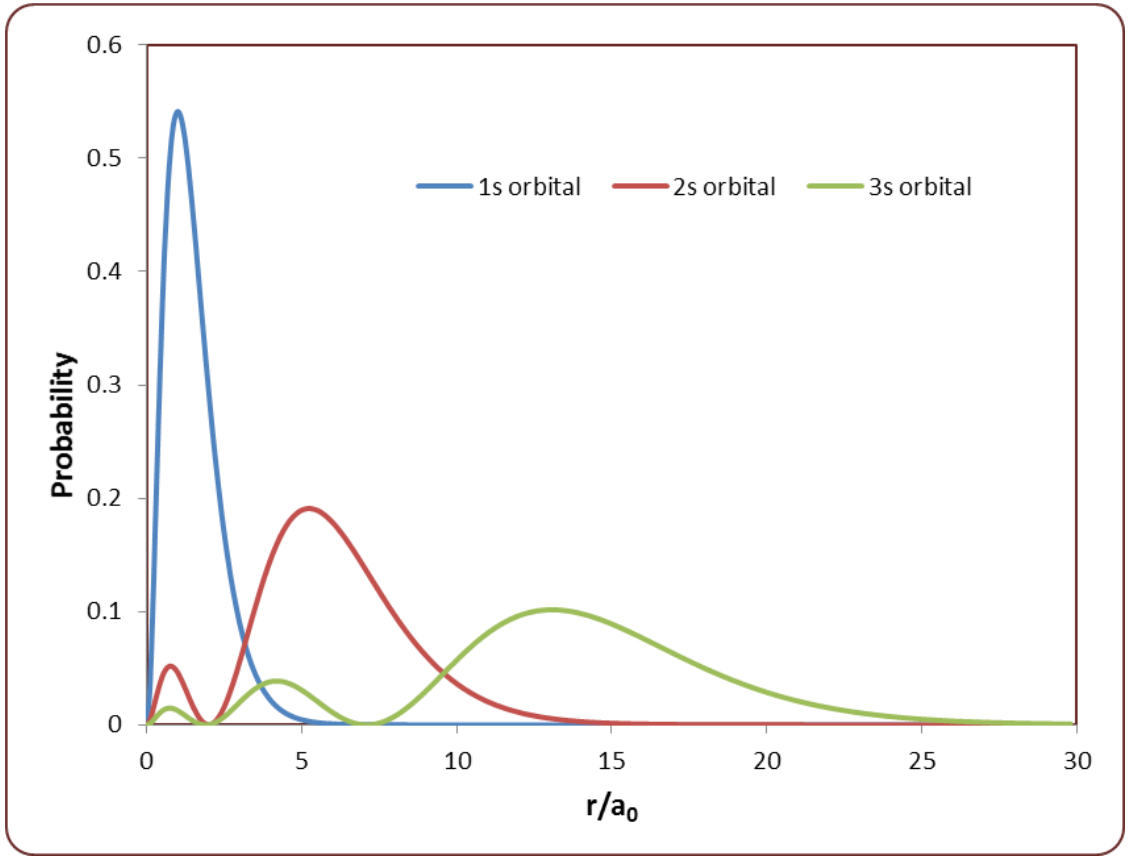
Le modèle de Slater prend en compte de façon **indirecte** la répulsion interélectronique, à travers une notion d'***écrantage*** du noyau par certains électrons.

Modèle de Slater des atomes et ions polyélectroniques :

- tout se passe comme si chaque électron était seul mais soumis à une attraction *moindre* de la part du noyau, exprimée par une *charge effective* $Z_{eff}e < Ze$. Un tel problème monoélectronique est alors analogue à un hydrogénoïde, pour lequel les énergies sont connues.
- électrons écrantants : *l'écrantage est exercé uniquement par les électrons plus internes ou sur la même couche que l'électron considéré* ; les autres électrons, situés en moyenne plus loin que lui par rapport au noyau, n'écrantent pas l'électron considéré.

Modèle de Slater : justification par la densité de probabilité de présence

Les électrons *écrantants* sont ceux qui s'interposent entre le noyau et l'électron considéré.

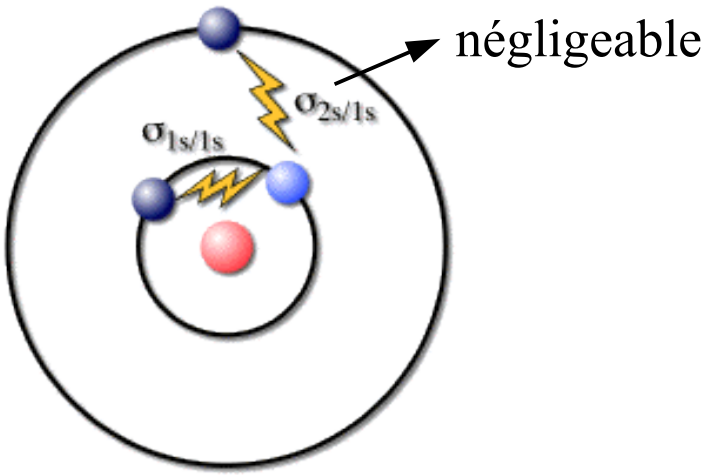


http://open-inorganic-chemistry.digitalscholarship.utsc.utoronto.ca/node/43

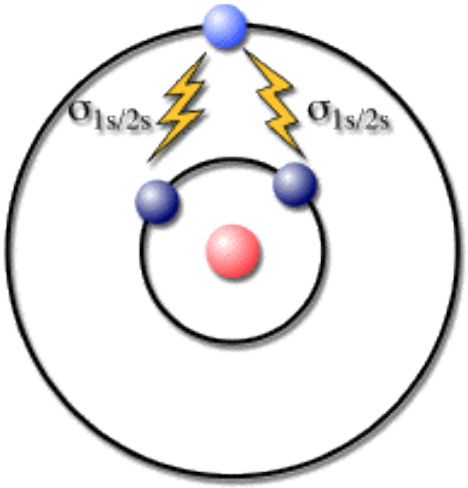
- exemple : les électrons 1s écrantent les 2s et 3s
- exemple : les électrons 1s et 2s, 2p écrantent les 3s (qui s'écrantent aussi entre eux)

Modèle de Slater : exemple de l'atome de Lithium

$$_{3}Li : 1s^{2}2s^{1}$$



écrantage d'un électron 1s



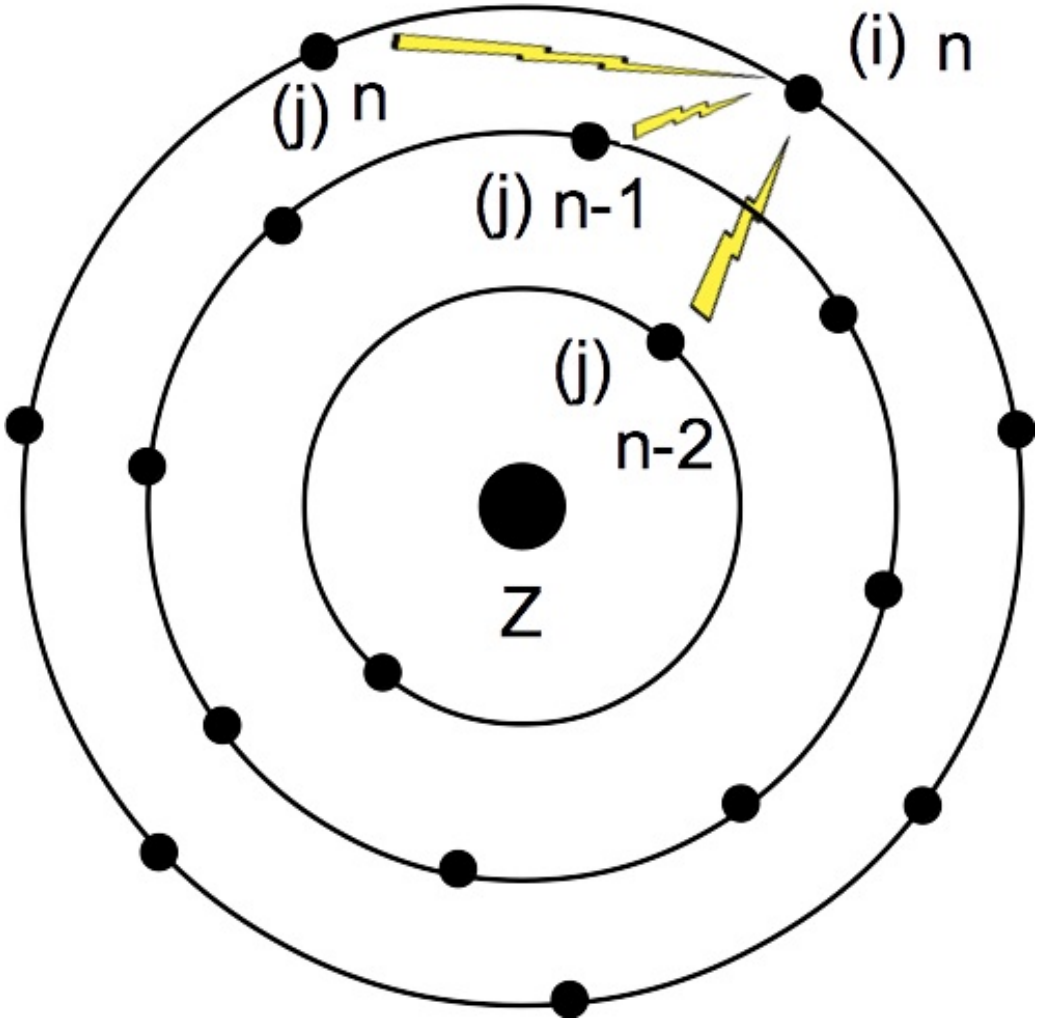
écrantage de l'électron 2s

Un électron 1s est écranté par son voisin 1s sur la même couche que lui.
On néglige l'écrantage exercé par l'électron 2s, situé plus loin.

L'électron 2s, ici seul sur sa couche, est écranté par les électrons 1s situés sur la couche inférieure.

Modèle de Slater : cas général

électrons
écrantants (j)



électron
écranté (i)

Règles de Slater

- Slater définit des **groupes d'électrons écrantants** :

  1s, (2s,2p), (3s, 3p), 3d, (4s,4p) etc.

  chacun exerçant le même écrantage

- Pour l'électron (i) *écranté* considéré, sur la couche n_i ,Slater calcule une ***constante d'écran*** $\boldsymbol{\sigma_{ij} = \sigma_{j \to i}}$ qu'il ressent de la part de chaque électron (j) *écrantant* :
  - électrons (j) de la couche n-2 : écran $\sigma_{ij} = 1$
  - électrons (j) de la couche n-1 : écran $\sigma_{ij} = 0{,}85$ si (i) est s ou p, $\sigma_{ij} = 1$ si (i) est d ou f
  - électrons (j) de la même couche : écran $\sigma_{ij} = 0{,}35$ (sauf 1s : 0,30)
  - électrons (j) de couches supérieures : écrantage négligé.
- Slater utilise un nombre quantique effectif n* pour le calcul des énergies *(cf infra)*

Constantes d'écran $\sigma_{ij} = \sigma_{j \dashrightarrow i}$
Table des constantes d'écran de Slater

L'écran total σ_i ressenti par un électron est la somme des constantes d'écran de chaque électron écrantant.

$$\boxed{\sigma_i = \sum_{j \leqslant i} \sigma_{j \to i}}$$

calculée à l'aide de la table des constantes d'écran de Slater.

	Ecran dû à un électron j					
Electron « écranté » i	**1s**	**2s, 2p**	**3s, 3p**	**3d**	**4s, 4p**	**4d**
1s	0,30					
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

Table des constantes d'écran $\sigma_{ij} = \sigma_{j \to i}$

exercées par chaque électron écrantant (j) sur chaque électron écranté (i).

Cette table résume les règles de calcul de Slater pour les σ_{ij}

Les électrons (j) exerçant un écran sur (i) sont ceux plus internes que (i) et ceux de la même couche que (i).

Charge nucléaire effective $Z_{eff(i)}$

Du fait de l'écrantage exercé par certains électrons, chaque électron ressent une *attraction moindre* de la part du noyau.

- *tout se passe comme si le noyau était moins chargé :*

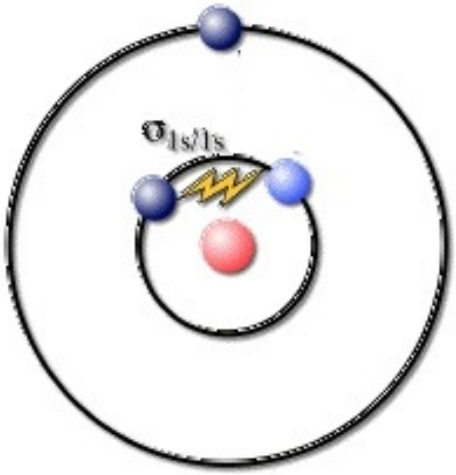
$$Z_{eff}\, e < Z\, e$$

- ***Slater définit une charge nucléaire effective :***

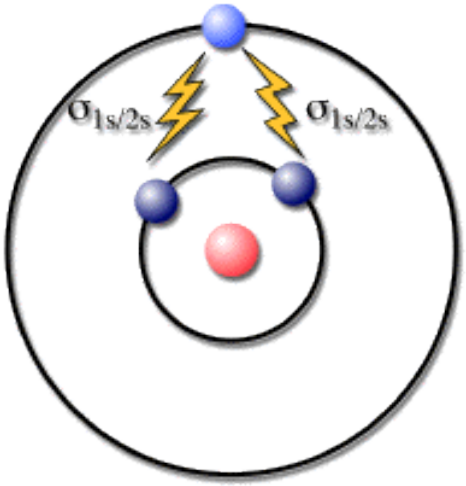
$$\boxed{Z_{eff(i)} = Z - \sigma_i}$$

Exemple

$_3Li : 1s^2 2s^1$



écrantage d'un électron 1s

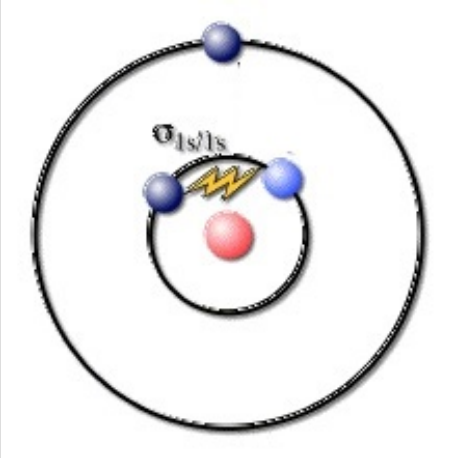


écrantage de l'électron 2s

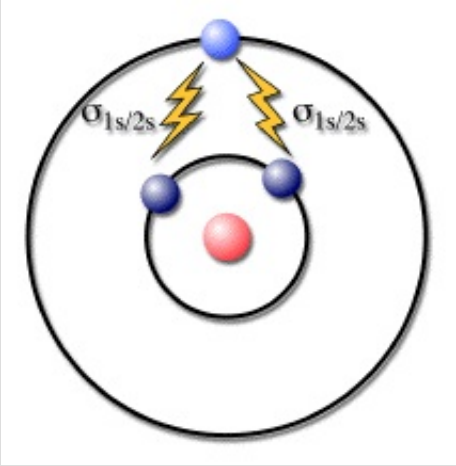
Exemple : l'atome de Lithium selon Slater

calcul des charges effectives ressenties par chaque type d'électron

$_3$Li : $1s^2 2s^1$



écrantage d'un électron 1s



écrantage de l'électron 2s

Cas d'un électron 1s :
il est écranté par son unique voisin 1s

La charge effective Z^*_{1s} ressentie par un électron 1s est :

$$Z^*_{1s} = Z - \sigma_{1s \to 1s}$$

$$Z^*_{1s} = 3 - 0{,}30 = 2{,}70$$

Cas de l'électron 2s :
il est écranté par les 2 électrons 1s (plus internes que lui)

La charge effective Z^*_{2s} ressentie par l'électron 2s est :

$$Z^*_{2s} = Z - 2\sigma_{1s \to 2s}$$

$$Z^*_{2s} = 3 - 2.0{,}85 = 1{,}30$$

Energie d'une OA et énergie de l'atome
dans le modèle de Slater

- **Energie d'une OA**
  (= d'un électron (i) occupant cette OA et ayant le nombre quantique n_i) :

$$E_{(i)} = -R_y \frac{Z_{eff(i)}^2}{n_i^2}$$

c'est une énergie d'un système « hydrogénoïde » fictif avec un électron (i) et un noyau chargé $Z_{eff(i)}e$.

NB : la dépendance de l'énergie vis-à-vis du nombre quantique l de l'électron (i) est « cachée » dans la charge effective Z_{eff} de (i), via les constantes d'écran subies par (i).

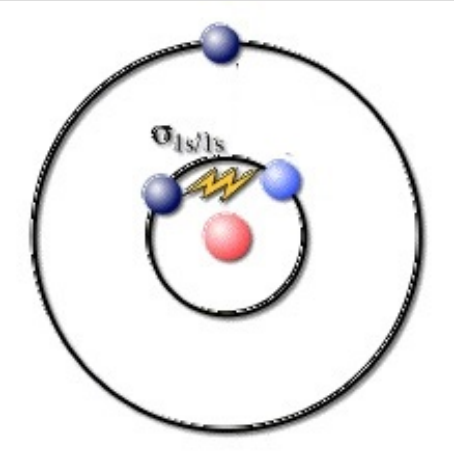
- **Energie totale de l'atome** : on somme les énergies de tous les électrons (i) de l'atome

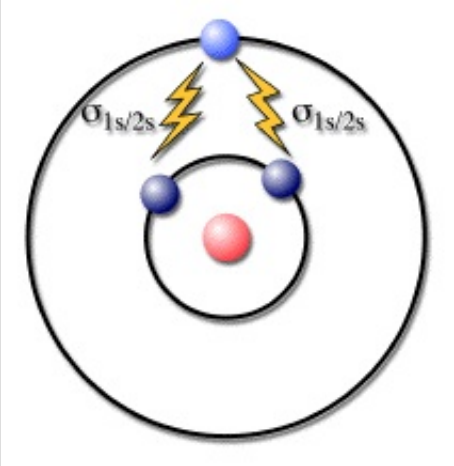
$$E_{atome} = \sum_i E_{(i)}$$

Exemple : l'atome de Lithium selon Slater

calcul des énergies de chaque type d'électron et de l'énergie de l'atome

$_3$Li : $1s^2 2s^1$





L'énergie d'un électron 1s est :

$$E_{1s} = -13{,}6\, Z^2_{eff(1s)}$$

$$E_{1s} = -13{,}6.\, 2{,}70^2 = -99{,}1\, eV$$

L'énergie d'un électron 2s est :

$$E_{2s} = -13{,}6\, \frac{Z^2_{eff(2s)}}{2^2}$$

$$E_{2s} = -13{,}6\, \frac{1{,}30^2}{2^2} = -5{,}7\, eV$$

L'énergie totale de l'atome de lithium est donc :

$$E(Li) = 2\, E_{1s} + E_{2s}$$

$$E(Li) = 2.(-99{,}1) + (-5{,}7) = -204{,}0\, eV$$

Energie d'une OA (suite)
dans le modèle de Slater

En fait, à partir de n=4, il faut utiliser non pas n mais le ***nombre quantique effectif n**** *des règles de Slater (n* introduit pour faire coïncider les énergies avec les résultats expérimentaux).*

nombre principal effectif n^*

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

- **d'où l'énergie d'une OA :**

$$E_{(i)} = -R_y \frac{Z_{eff(i)}^2}{n_i^{*2}}$$

Application du modèle de Slater au calcul des énergies d'ionisation

Définition : énergie d'ionisation (première ionisation EI_1)

énergie à fournir à un atome pour lui arracher un électron, à l'infini, à vitesse nulle

$$A_{(g)} \xrightarrow[\mathbf{EI_1}]{} A^+_{(g)} + e^-_{(g)}$$

$$\boxed{EI_1 = E(A^+) - E(A)}$$

calculées par le modèle de Slater

- par défaut : arrachage d'un *électron de valence*, de la sous-couche la plus haute en énergie (le moins lié) ;
- mais on peut aussi arracher un *électron de cœur* (« ionisation en couche interne ») > EI plus élevée.

Définition : énergies d'ionisation successives EI_n

même définition mais pour l'arrachage du (n-1)e électron

$$A^{(n-1)+}_{(g)} \xrightarrow[\mathbf{EI_n}]{} A^{n+}_{(g)} + e^-_{(g)}$$

$$\boxed{EI_1 = E(A^{n+}) - E(A^{(n-1)+})}$$

calculées par le modèle de Slater

Orbitales de Slater

non exigible

Orbitales de Slater : Orbitales Atomiques des atomes polyélectroniques, approximations des hydrogénoïdes, ajustées empiriquement (par n_i^* et σ_i)

- forme générale d'une OA hydrogénoïde simplifiée : le polynôme est simplifié, en r^{n^*-1}

  acceptable car les oscillations du polynôme en r sont très réduites dans l'espace pour un atome plus chargé (Z), et suffisamment loin du noyau

$$\psi_{n_i^*,\sigma_i}(r,\theta,\varphi) = N r^{n_i^*-1} e^{-\frac{Z_{eff}(i) r}{n_i^* a_0}} Y_l^m(\theta,\varphi)$$

avec n_i^* nombre quantique effectif de (i)

et $Z_{eff}(i) = Z-\sigma_i$ charge effective ressentie par l'électron (i) considéré

Amélioration du modèle de Slater

- **Premier modèle de Slater :**
  - sous-couches 2s et 2p traitées à l'identique… (3s, 3p aussi etc.)
    - donc leurs énergies d'ionisation sont fausses ! (car expérimentalement, elles diffèrent)
  - seuls les 3d, 4d etc. sont différentiées
- **Modèle de Slater amélioré :**
  - distinction des ns et des np pour les constantes d'écran

    = prise en compte de la différence entre l=0 et l=1 dans le calcul de l'écrantage et donc des énergies des électrons

Classification périodique des éléments

Origine des éléments chimiques

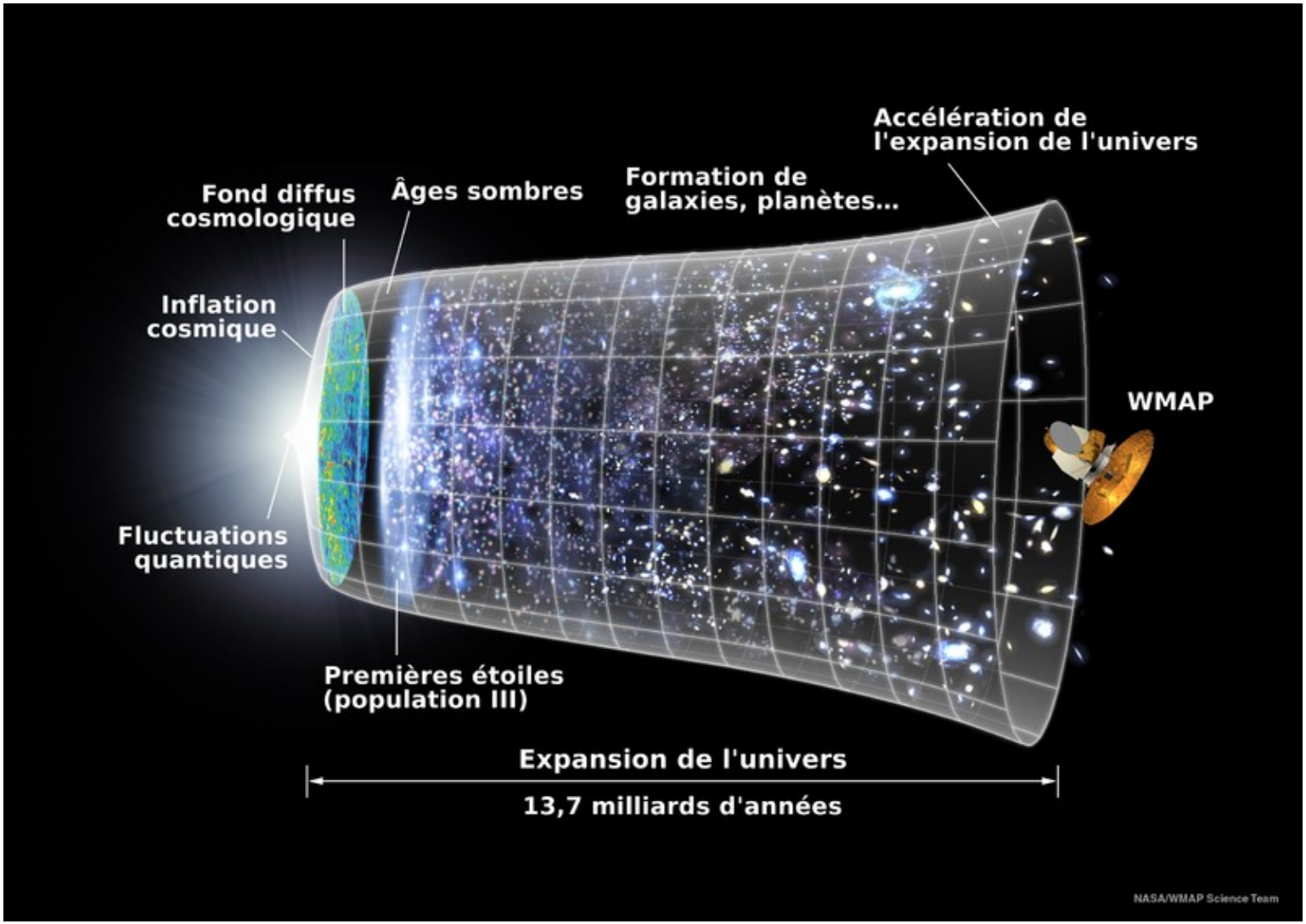
3 origines différentes, suivant la valeur de Z !

Origine des éléments dans l'univers
la théorie du **Big Bang** : H et He

Big Bang (il y a 13,8 milliards d'années) :
nucléosynthèse primordiale (H, He…)

Big Bang et évolution de l'univers

il y a 13,8 milliards d'années, l'univers était beaucoup plus chaud, plus petit et plus dense



Source : WMAP/Nasa/Domaine public/Wikimedia Commons
http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Universe_Expansion_Timeline_(fr).png?uselang=fr

Le Big Bang : aujourd'hui, seule théorie rendant compte des observations

- **Le fond diffus cosmologique**

  rayonnement fossile à 2,7K, datant de 380 000 ans après le Big Bang

- **La récession des galaxies (expansion de l'univers)**

  décalage vers le rouge de la lumière émise par les galaxies, par effet Doppler

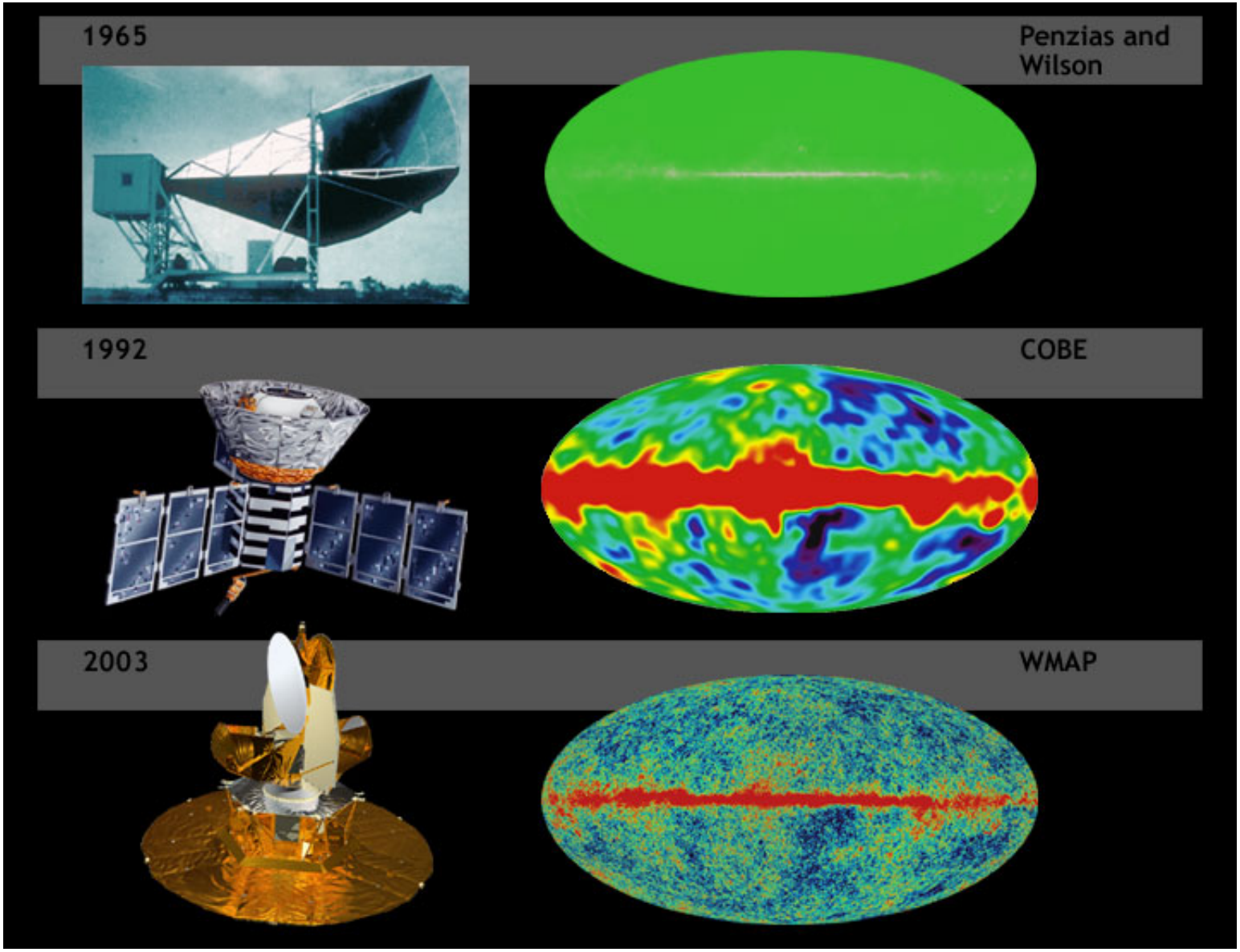
- **La nucléosynthèse primordiale**

  abondance relative de H et He dans l'univers

mais le modèle du Big Bang échoue à rendre compte de l'énergie noire et la matière noire.
Théorie alternative : Big Bounce (grand rebond, univers cyclique) (gravité quantique)
…et la théorie ultime, qui prendra place dans le cadre de la physique à la fois quantique et relativiste, mais qui reste à trouver (supersymétrie, géométrie non commutative… ?)

Le fond diffus cosmologique ou « rayonnement fossile », à 2,7K

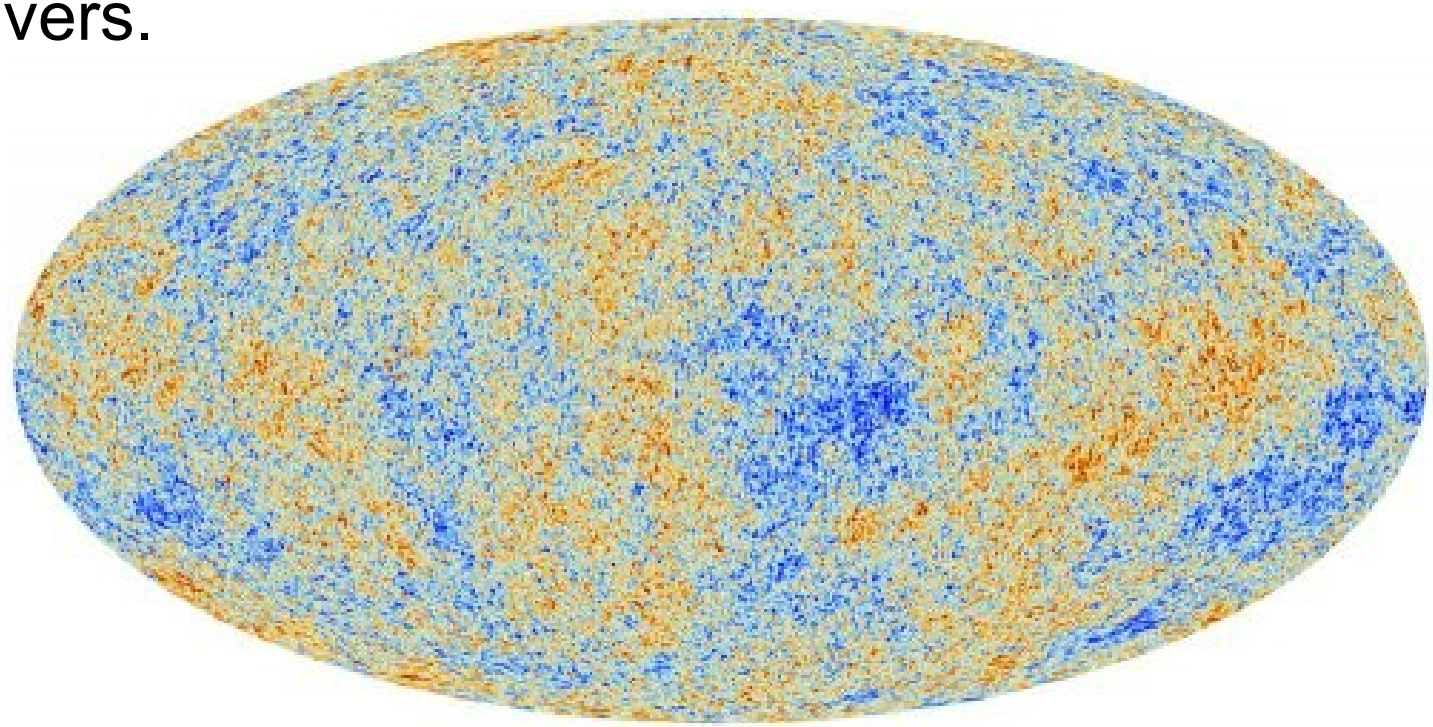
Fond diffus cosmologique à 2,7K : découverte et amélioration des mesures



Source : Nasa/Domaine public/Wikimedia Commons
http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:BigBangNoise.jpg?uselang=fr

Le fond diffus cosmologique observé par le satellite PLANCK

Rayonnement à 2,7 K, très *isotrope*, baignant tout l'univers.

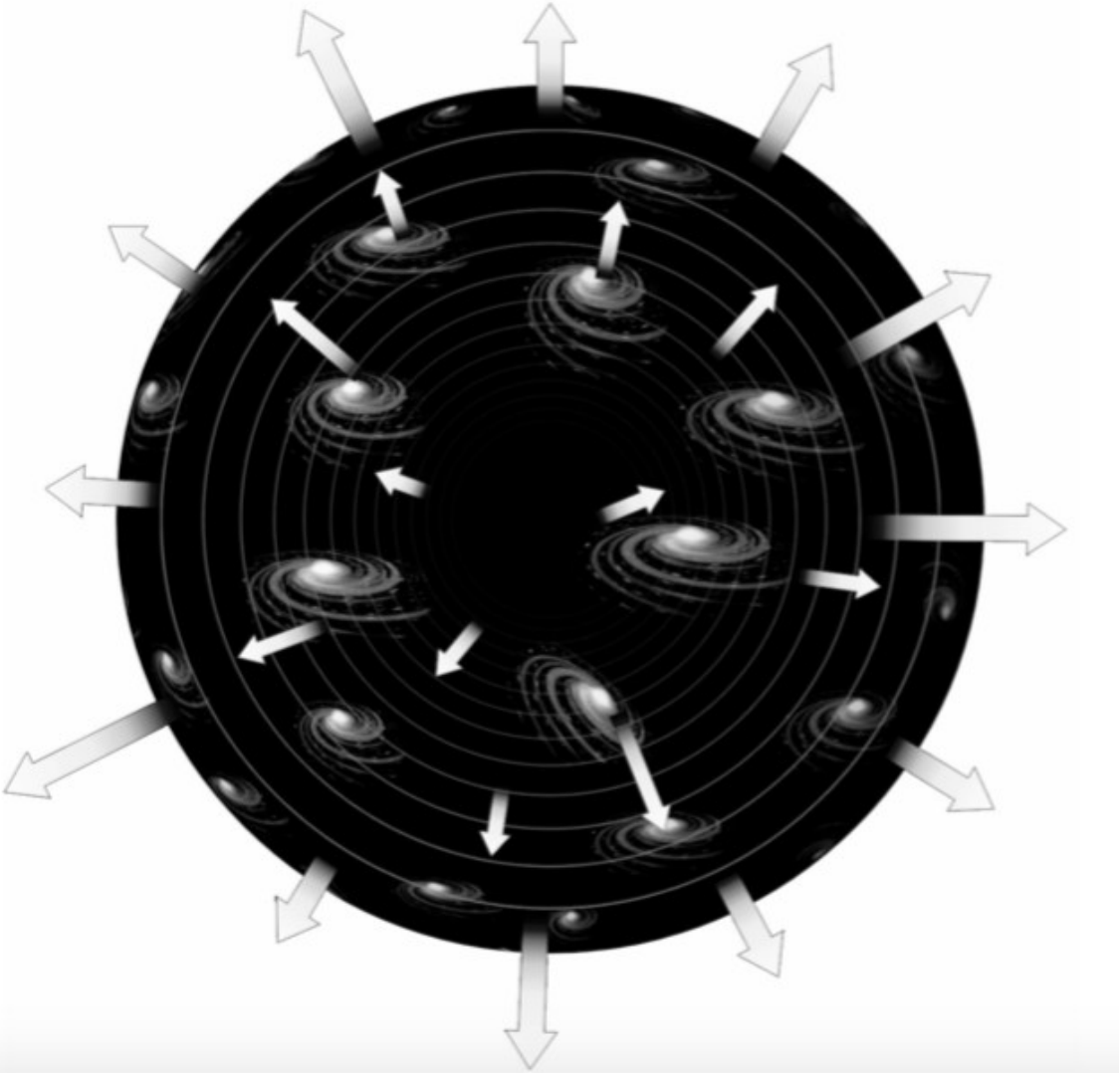


T=2,728K

Les légères fluctuations de température du rayonnement (ici en fausses couleurs) contraignent les modèles de formation des galaxies et amas.

Satellite Planck : mission et collecte de données 2009-2012, publication 2015
L'IAS (Institut d'Astrophysique Spatiale) à la faculté des sciences d'Orsay a contribué à élaborer des instruments de mesure du satellite Planck.

La récession des galaxies

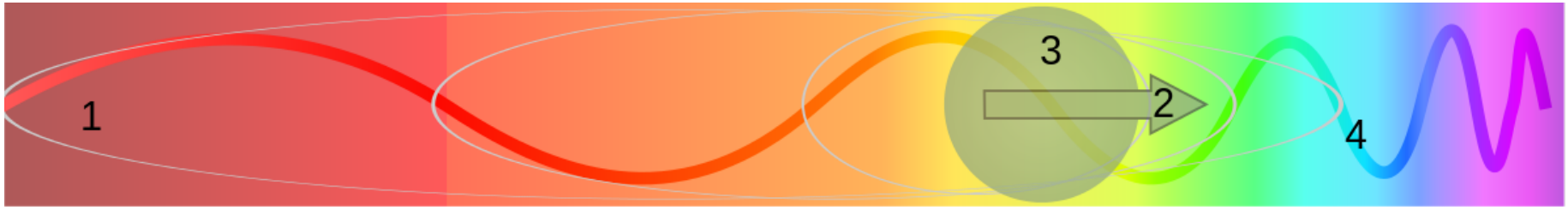


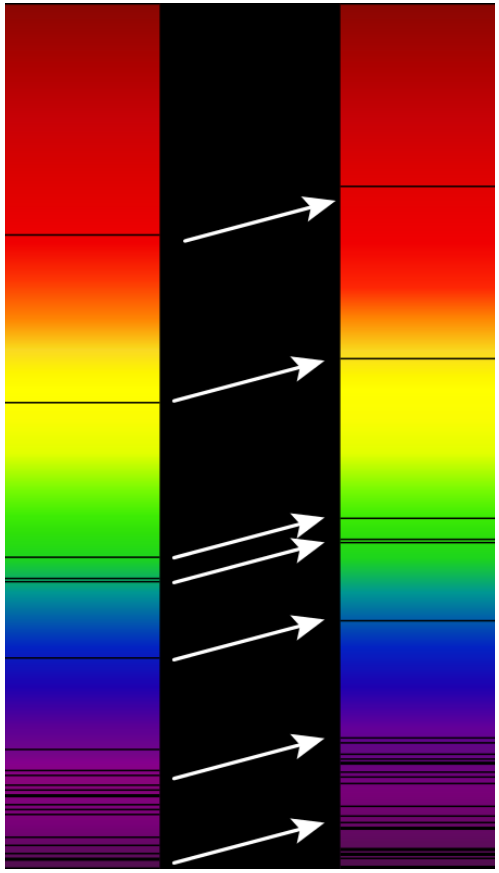
Crédits : ESA

Toutes les galaxies semblent s'éloigner les unes des autres dans l'univers : en fait *c'est l'espace-temps qui est lui-même en expansion.*

La récession des galaxies
preuve par le décalage vers le rouge des raies spectrales

Toutes les galaxies semblent s'éloigner les unes des autres dans l'univers : en fait *c'est l'espace-temps qui est lui-même en expansion.*





Effet Doppler-Fizeau :
- si une source lumineuse s'approche de l'observateur, les longueurs d'onde émises paraissent plus courtes
- si elle s'en éloigne, elles paraissent plus longues (décalage vers le rouge)

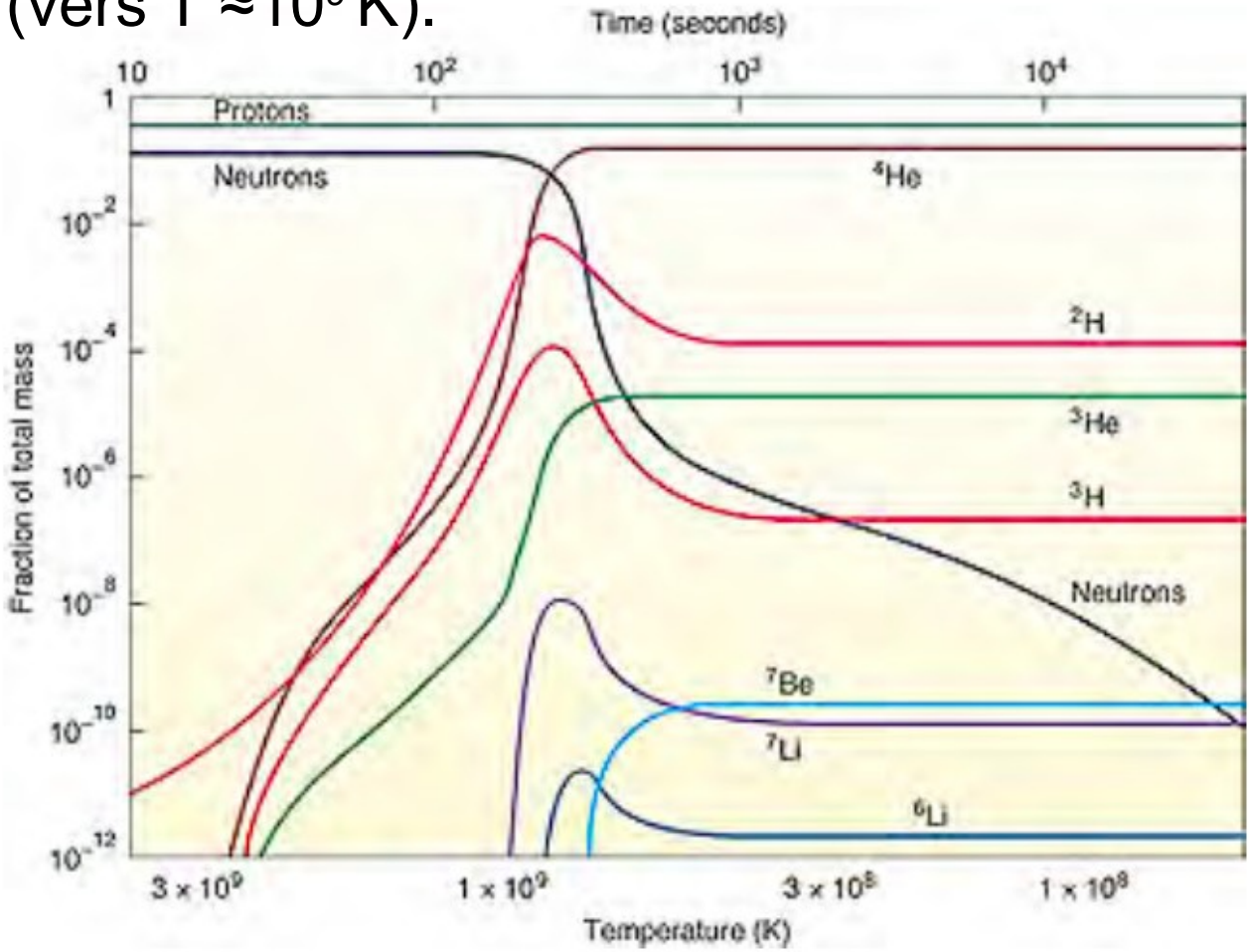
A gauche, raies spectrales d'absorption d'éléments dans la lumière du Soleil.
A droite, décalage de ces mêmes raies dans la lumière provenant d'un superamas lointain.

Origine des éléments dans l'univers
nucléosynthèse primordiale : H et He

Modèle du Big Bang + physique des particules

3 premières minutes : formation des particules élémentaires (quarks, électrons…), puis des protons (=^{1}H) et neutrons, puis des noyaux les plus légers (vers T ≈10^9 K).

^{1}H = proton domine tous les autres noyaux



graphe : abondance en fraction du noyau/^{1}H

Crédit : E.Parizot, Université Denis Diderot

Origine des éléments dans l'univers
nucléosynthèse primordiale : H et He

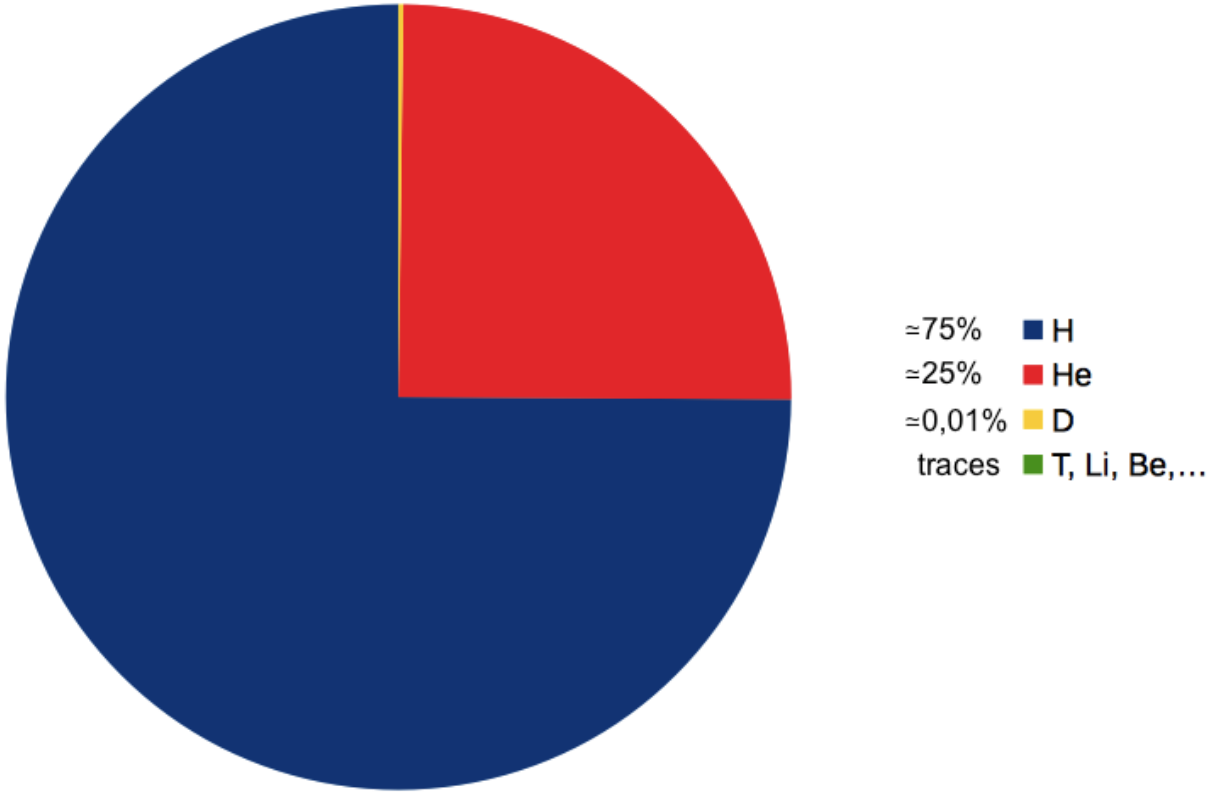
Abondances en nombre :
H domine

$^{4}He/^{1}H = 0,08$

soit **1 He pour 12 H**

Abondances en masse :

- ≈ 75% ^{1}H
- ≈ 25% ^{4}He
- ≈ 0,01 % ^{2}H=D
- traces : ^{3}H=T, Li, Be



abondances en masse

Origine des éléments dans l'univers
les **étoiles** : les autres éléments pour Z $\leq$ 26 (sauf Li, Be, B)

formation des étoiles

Dans des nuages interstellaires (gaz hydrogène et poussières), des bébé-étoiles émergent des « œufs »

Nébuleuse de l'Aigle

Photographie célèbre prise par le téléscope spatial Hubble

Credits: NASA/ESA/Hubble Heritage Team (STScI/AURA)/J. Hester, P. Scowen (Arizona State U.)
Domaine public

Nuages interstellaires : lieu de formation des étoiles

Nuages interstellaires

nuages de gaz (H, He) et de poussières situés dans l'espace interstellaire

99% = gaz ; 1% = poussières

gaz : en nombre 91% H, 9% He, 0,1% éléments plus lourds

gaz : en masse 70% H, 28% He, 1,5% plus lourds

H et He : origine Big Bang ; autres : origine étoiles ayant explosé

Ces « nuages » contiennent des atomes, des ions et des dizaines de molécules différentes (dont H_2O, CO_2, CO, H_2, molécules organiques ex. PAH, suivant température)

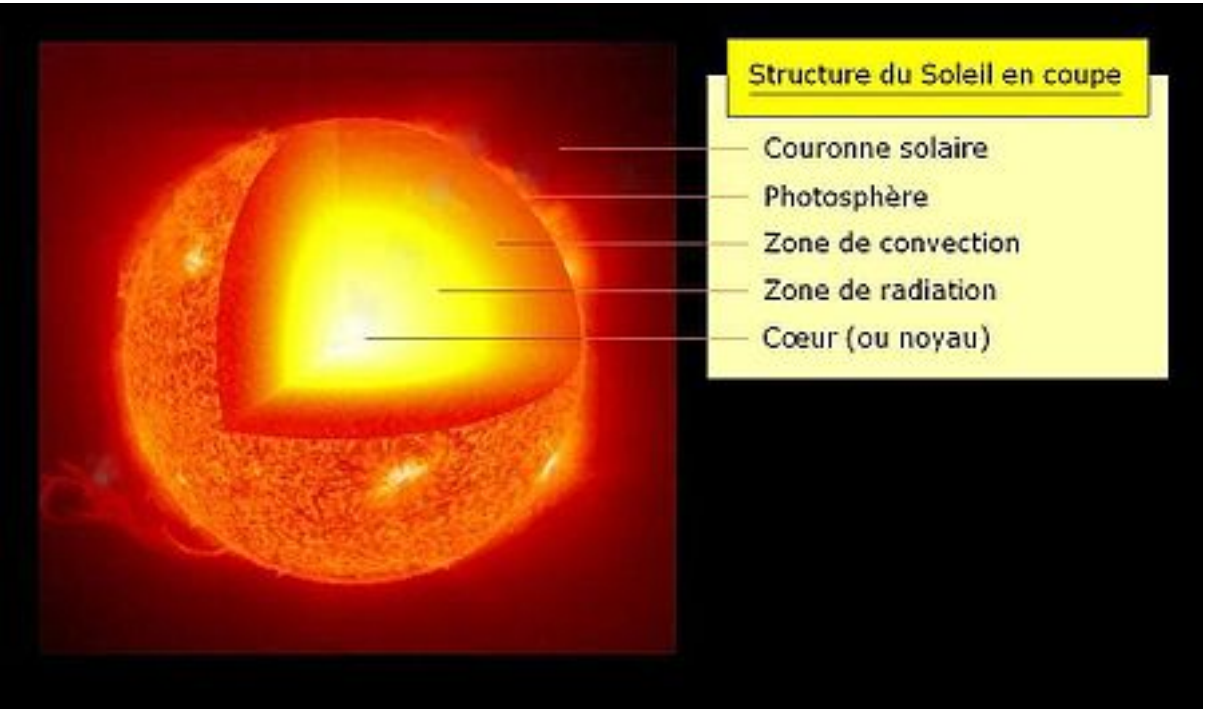
Origine des éléments dans l'univers

Les étoiles : éléments de Z $\leq$ Z(Fe) (hors Li, Be, B)

Source d'énergie des étoiles : réactions de fusion nucléaire dans le cœur

Cas du Soleil

et autres étoiles de classe G



Source : Wikipedia/Kokin/domaine public
http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Structure_du_Soleil.jpg

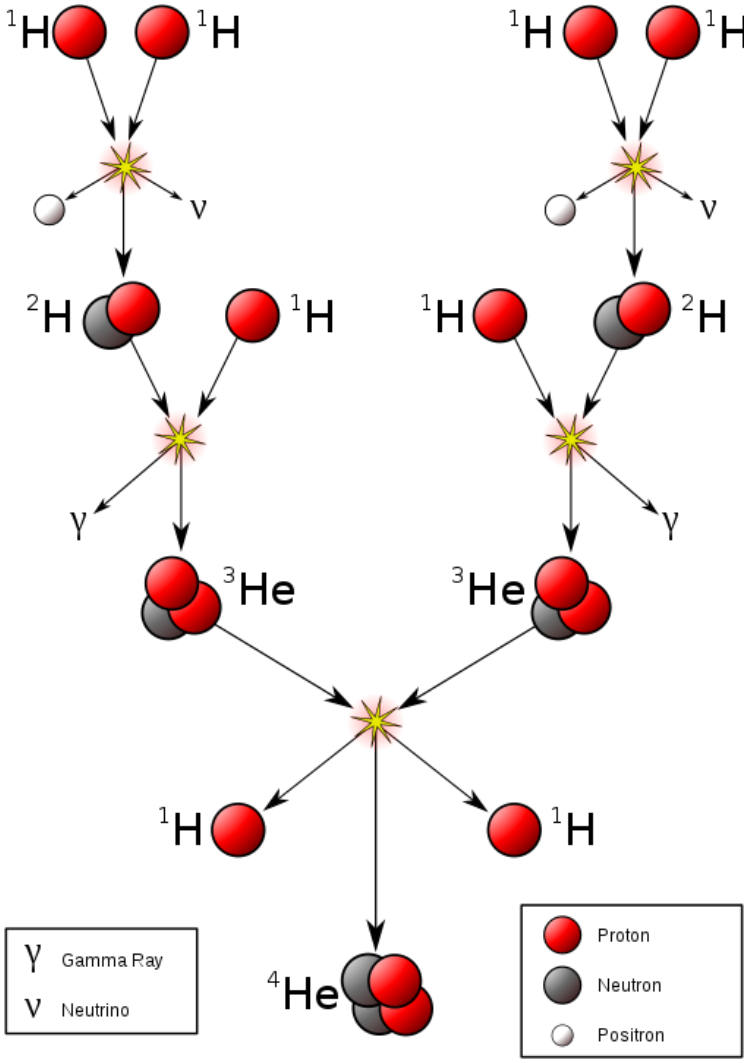
Conditions régnant dans le cœur du Soleil :

T = 15 millions de K !!!

P = 262 milliards d'atm !!! (plasma très dense)

Source d'énergie : **fusion de H en He**

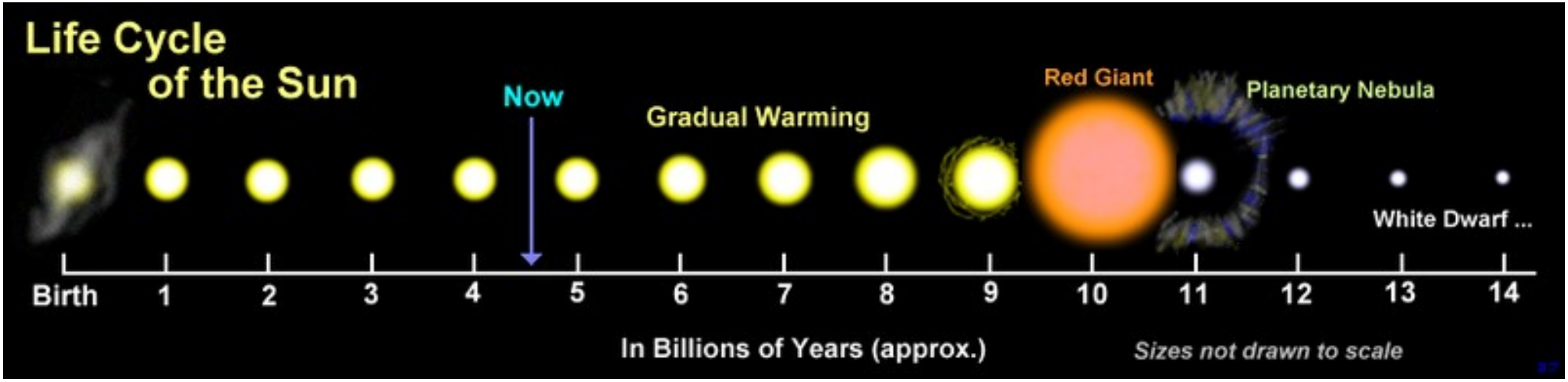
(« séquence principale » de l'étoile)



Par Borb, CC BY-SA 3.0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=680469

Origine des éléments dans l'univers
Les étoiles : éléments de Z $\leq$ Z(Fe) (hors Li, Be, B)

Evolution du Soleil



Source : Wikipedia/Tablizer traduit par Kokin/ GNU FDL 1.2 ou CC BY-SA 3.0
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sun_Life.png

Aujourd'hui (pendant 10 milliards d'années) : « séquence principale »
= fusion de H en He

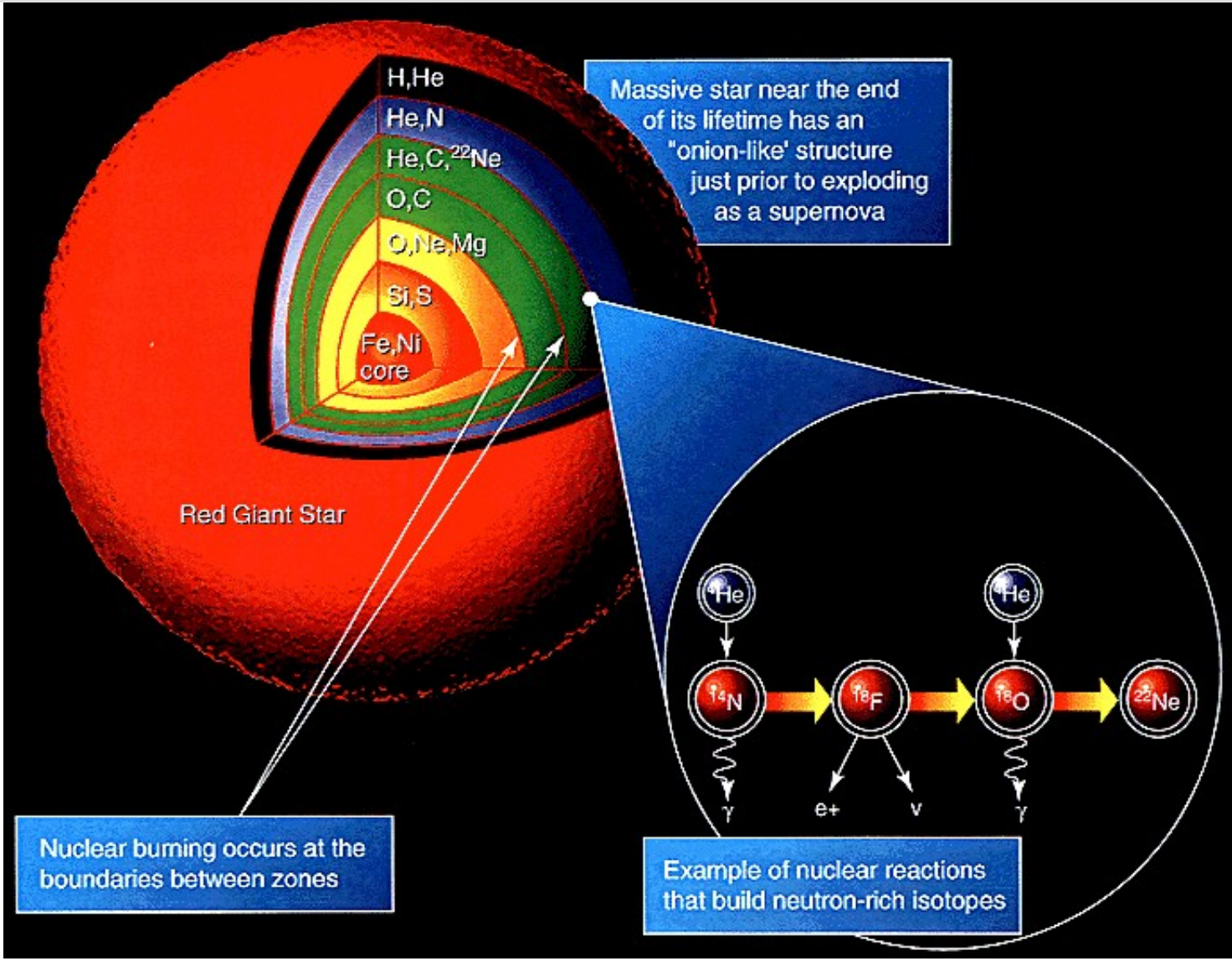
Composition (nombre d'atomes) :
H 92.1% et He 7.8%
autres éléments (O, C, N, Fe, Mg, Ca...) en trace (0.1%)

Origine des éléments dans l'univers
Les étoiles : éléments de Z $\leq$ Z(Fe) (hors Li, Be, B)

Cas d'une étoile massive

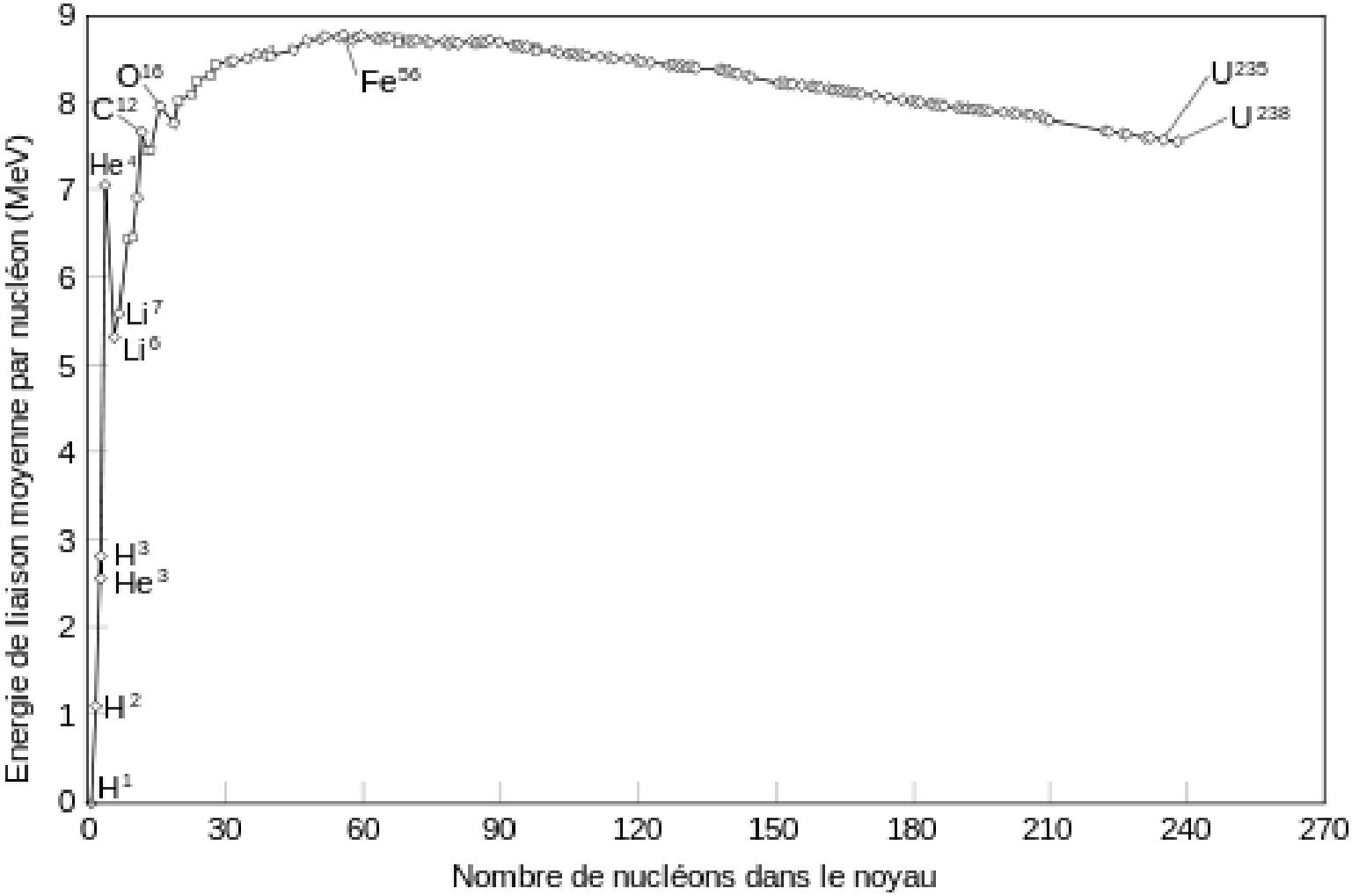
par fusions nucléaires successives : obtention des éléments jusqu'au fer (Z=26)

En fin de vie : structure « en oignon »



Source : Wikimedia Commons. Domaine public
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nucleosynthesis_in_a_star.gif

Energie de liaison par nucléon

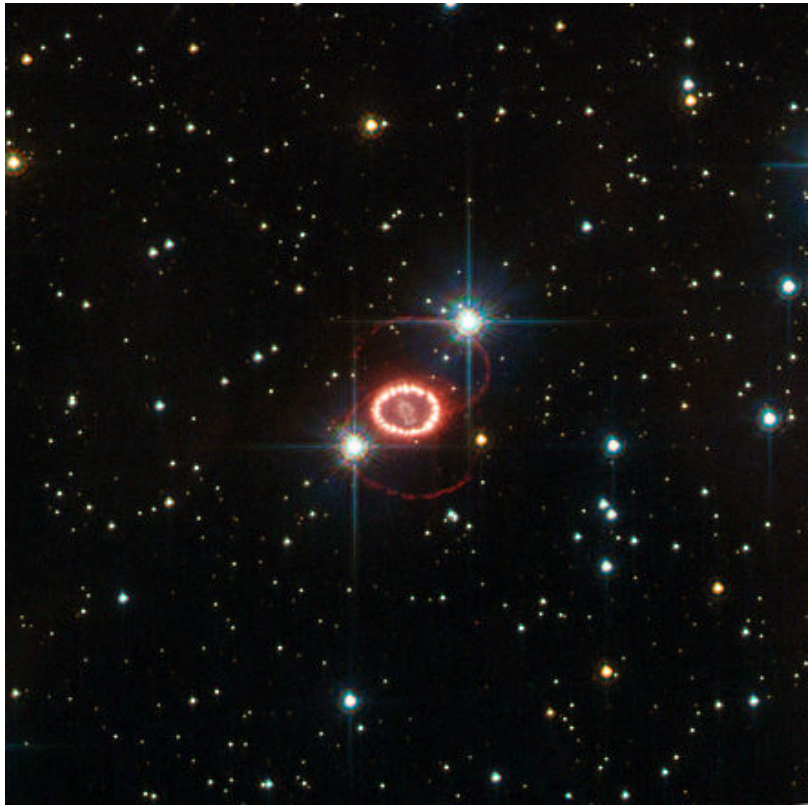


Noyau le plus stable = Fer

Origine des éléments dans l'univers
Les **supernovæ** (explosion d'étoiles massives) : les éléments de Z > Z(Fe)

La supernovæ 1987A et la nébuleuse résiduelle

© 1989-2010, Australian Astronomical Observatory, photograph by David Malin.



Crédit : ESA/Hubble & NASA

par **capture neutronique** :
formation de noyaux plus lourds que le fer ($_{26}$Fe à $_{92}$U)

Origine des éléments dans l'univers
les **nuages interstellaires** : Li, Be, B

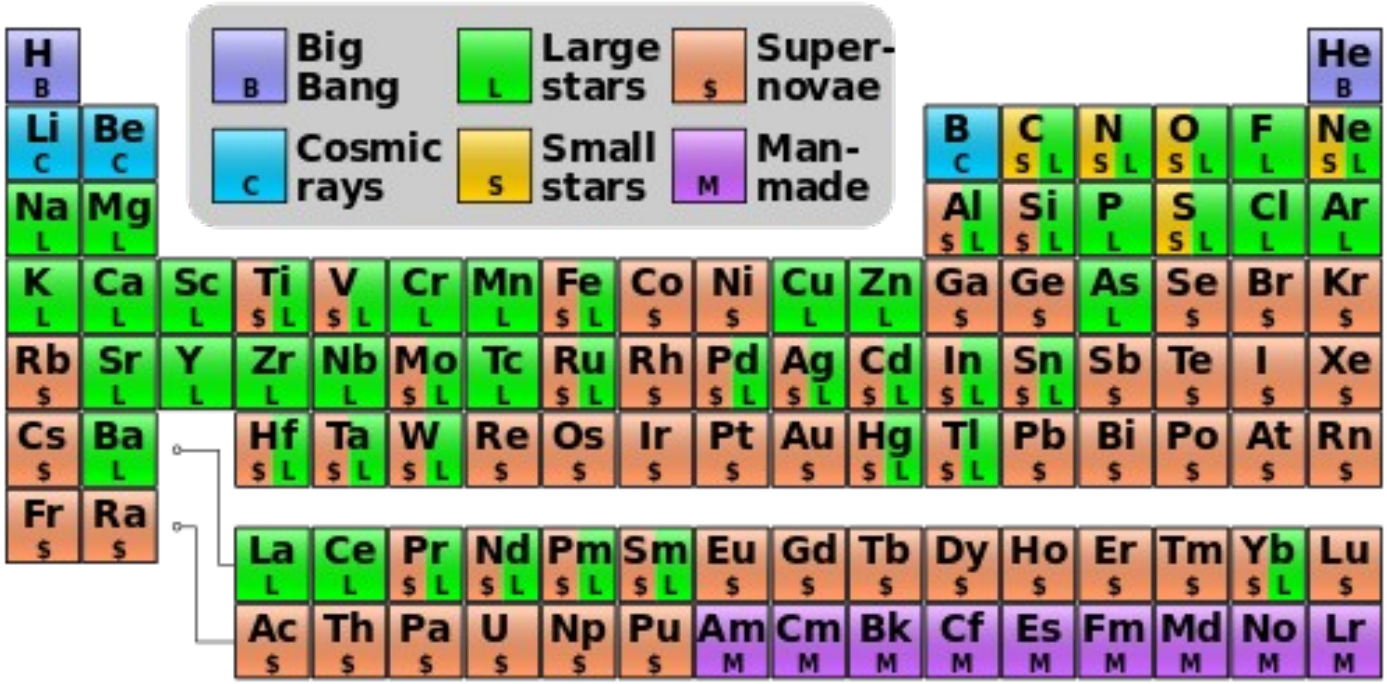
Les nuages interstellaires : production des éléments légers Li, Be, B par *spallation* due aux rayons cosmiques

- **rayons cosmiques** : flux de particules chargées (protons, noyaux d'hélium), de source galactique ou extragalactique
- **réactions de spallation** : décomposition de noyaux (ici C, N, O) sous l'action des rayons cosmiques, pour former des noyaux plus légers (Li, Be, B)

Origine des éléments dans l'univers : résumé

Nucléosynthèse :

- primordiale (Big Bang) : H (et D), He, Li, Be, B
- stellaire : Z $\leq$ Z(Fe)
- supernovae : Z > Z(Fe)
- réactions de spallation de la matière interstellaire par les rayons cosmiques : Li, Be, B



Abondance des éléments : univers actuel

Abondances en nombre :

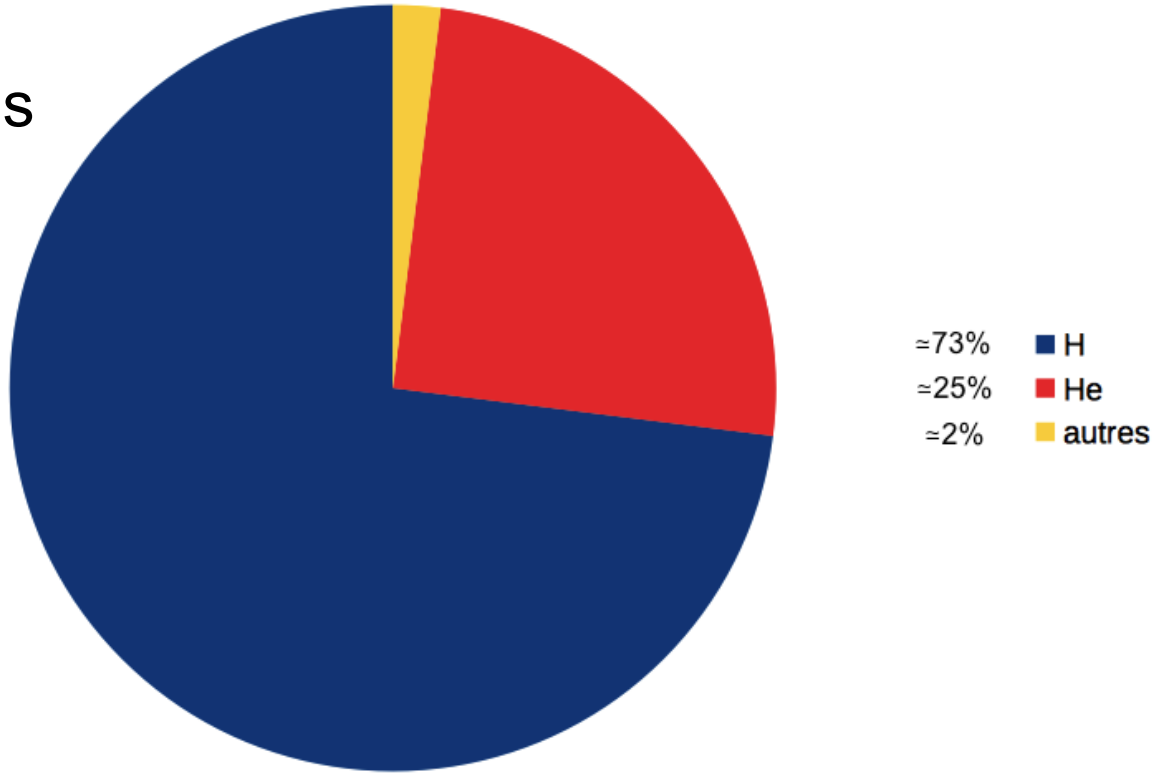
H,He >> tous les autres

H domine toujours, mais moins

1 He pour 10 H

Abondances en masse :

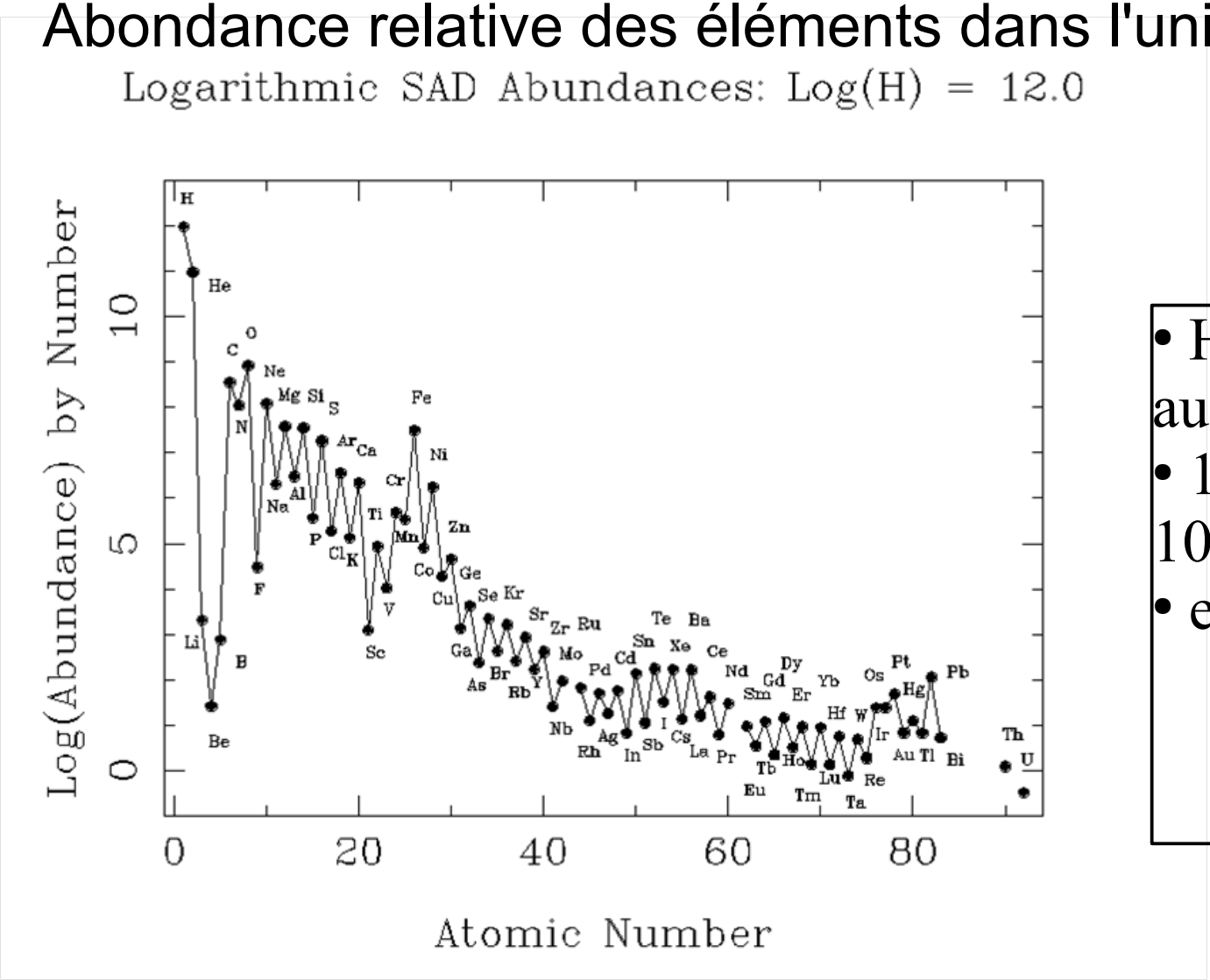
- ≈ 73% ^{1}H
- ≈ 25% ^{4}He
- ≈ 2 % autres éléments



abondances en masse

Abondance des éléments : univers

Abondance relative des éléments dans l'univers



- H, He >> tous les autres éléments
- 1 atome de He pour 10 atomes de H
- en masse :
  - 73 % H
  - 25 % He
  - 2 % autres

Attention ! échelle verticale logarithmique…

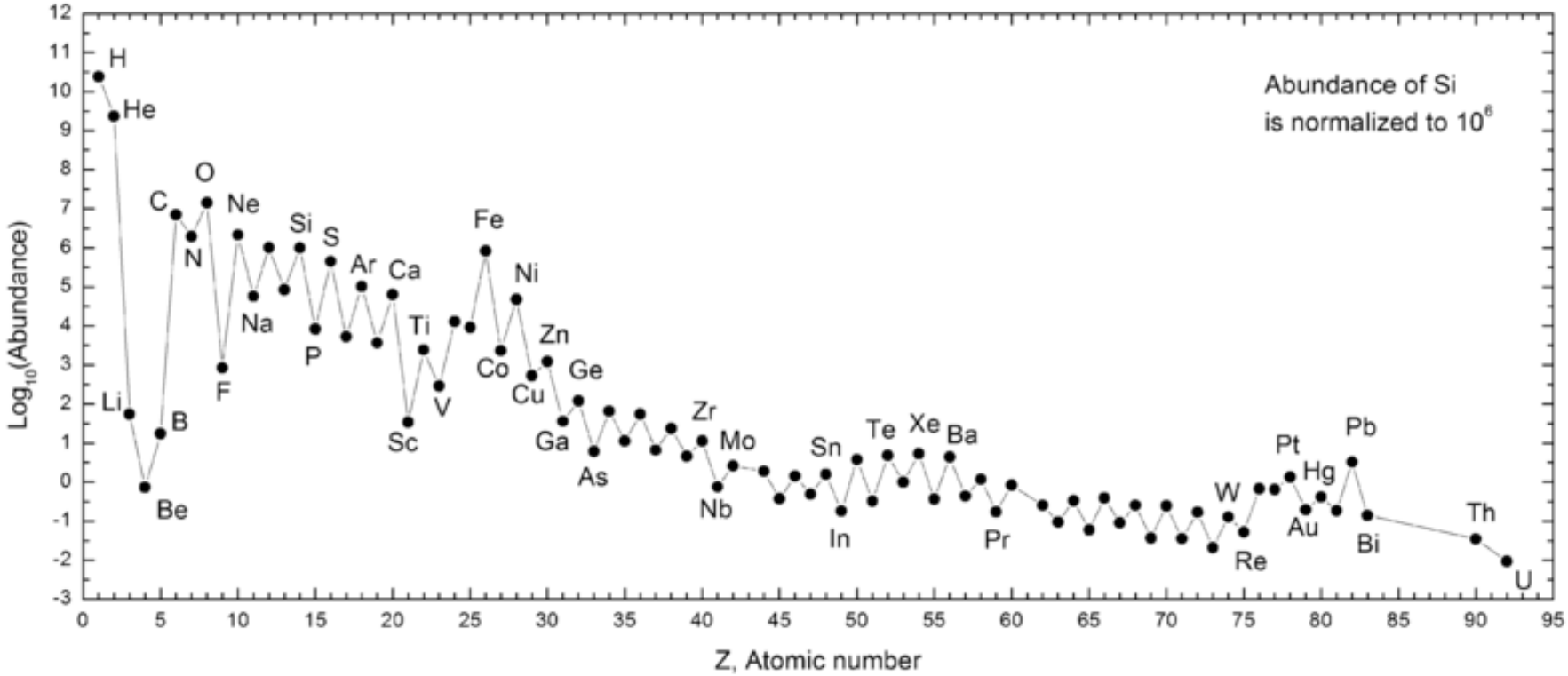
Source : http://acces.ens-lyon.fr/acces/terre/eau/comprendre/abondance-de-leau-dans-lunivers

Abondance des éléments : Soleil

H et He très majoritaires

Abondances en % en nombre d'atomes[8] : 91% H, 8.9% He, puis C,N,O
Abondances en % en masse[9] : 73,9% H, 24,8% He, 1,2% autres

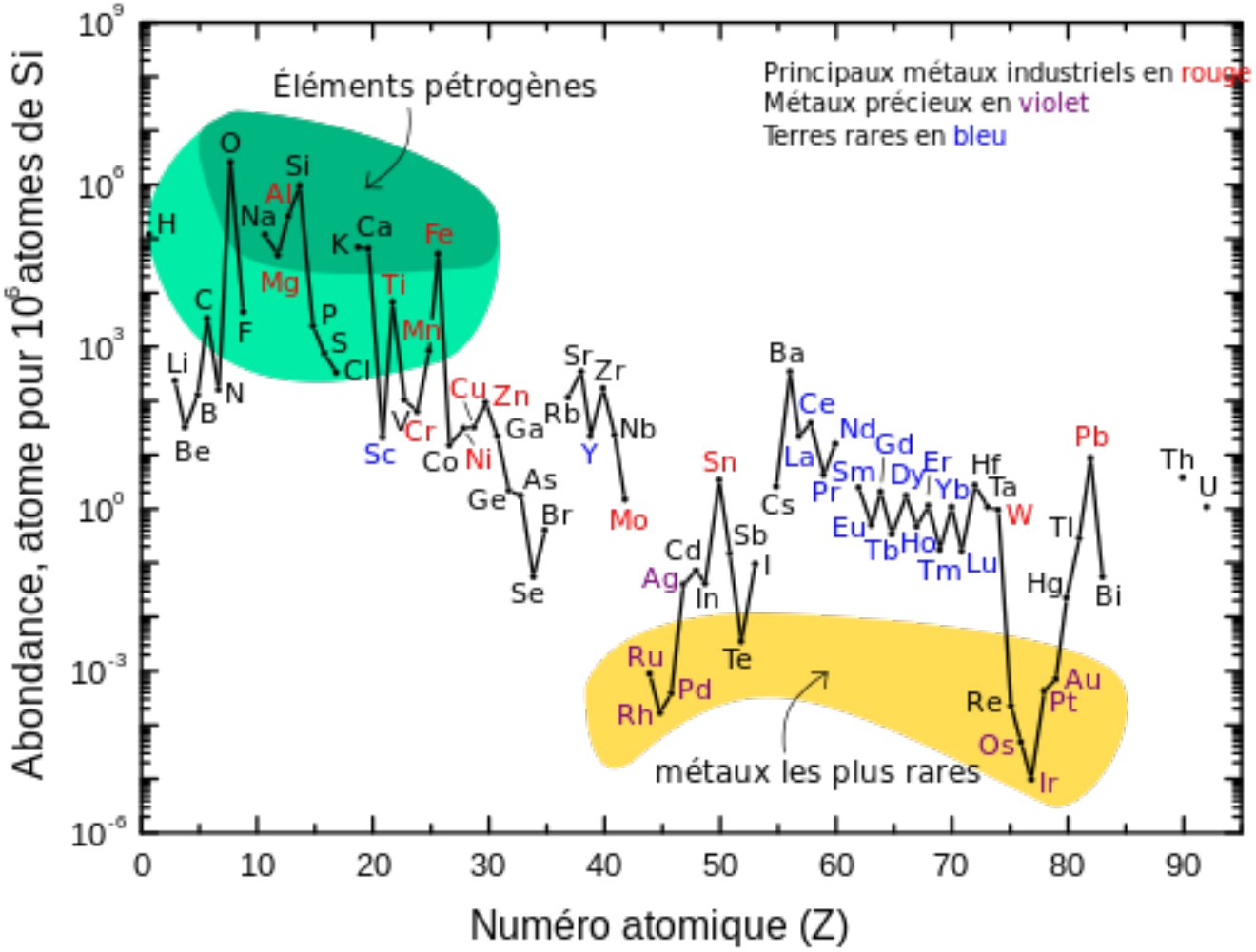
L'abondance des éléments dans le Soleil reflète l'abondance générale des éléments dans l'univers.



Attention ! échelle verticale logarithmique…

Abondance des éléments : Terre

O (silicates, eau) et Si (silicates) sont les éléments les plus abondants de l'écorce terrestre



Historique de la découverte des éléments

Avant le XVIIIe siècle : découvertes de « chimie empirique »
À partir du XVIIIe siècle (Lavoisier) : chimie moderne (scientifique)

— les arts : charbon de bois (noir des peintures rupestres) donc Carbone (Nb : les oxydes de fer (rouge, ocre) et d'autres pigments étaient connus, mais sont des corps composés),

— la métallurgie : métaux natifs (or, argent, cuivre), métaux issus de minerais (fer, étain) à partir de la découverte de la réduction thermique des minerais par le charbon (âge du fer, âge du bronze...)

— la « chimie domestique »,

— alchimie : les pratiques pré-scientifiques des alchimistes ont permis d'isoler d'autres éléments (mercure).

— débuts de la chimie : Priestley et la découverte de l'oxygène = 1774 (découvert indépendamment par Scheele)

— à partir du XVIIIe siècle, qui date la naissance de la chimie moderne (Lavoisier), de nombreux autres éléments furent découverts.

— au XXe siècle s'achève la découverte des éléments naturels (lanthanides, actinides)

Classification périodique des éléments : histoire
Premières tentatives

- Avant le XVIIIe siècle : peu d'éléments étaient connus
- XVIIIe-XIXe siècles : découverte de nombreux autres éléments
  - nécessité de les classer suivant leurs propriétés
  - premières tentatives : décennie 1860-1869

No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.	No.
H 1	F 8	Cl 15	Co & Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt & Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Os 51
G 3	Mg 10	Ca 17	Zn 24	Sr 31	Cd 38	Ba & V 45	Hg 52
Bo 4	Al 11	Cr 19	Y 25	Ce & La 33	U 40	Ta 46	Tl 53
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Pb 54
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di & Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Ro & Ru 35	Te 43	Au 49	Th 56

Une tentative de classement des éléments alors connus :
la « loi des octaves » de John Newlands (1865)

Source : Wikimedia Commons

Classification périodique des éléments : histoire

Le tableau périodique de Mendeleïev

Dmitri Mendeleïev
(1834-1907)

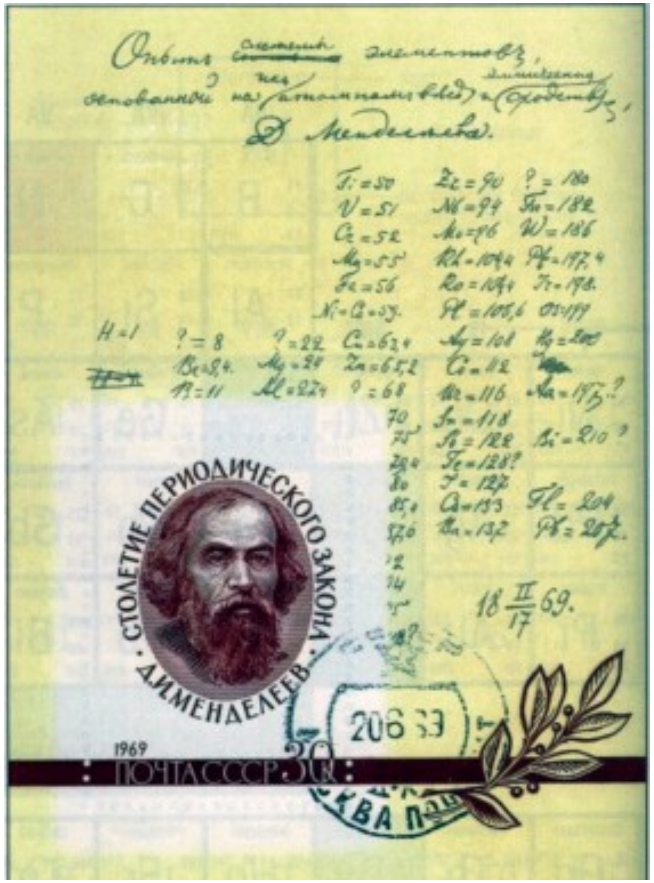


Tableau périodique de
Mendeleïev (1869)

Source : Wikimedia Commons

Classification périodique des éléments : principes et prédictions de Mendeleïev

- périodicité des propriétés : induit disposition de la CP
- masse atomique croissante, mais inversions (priorité aux propriétés)
- cases vacantes : prédiction des éléments à découvrir

  Exemple :

  il prédit l'« Eka aluminium » : M=68 ; densité d=6 g/cm^3 ; T_{fusion} basse

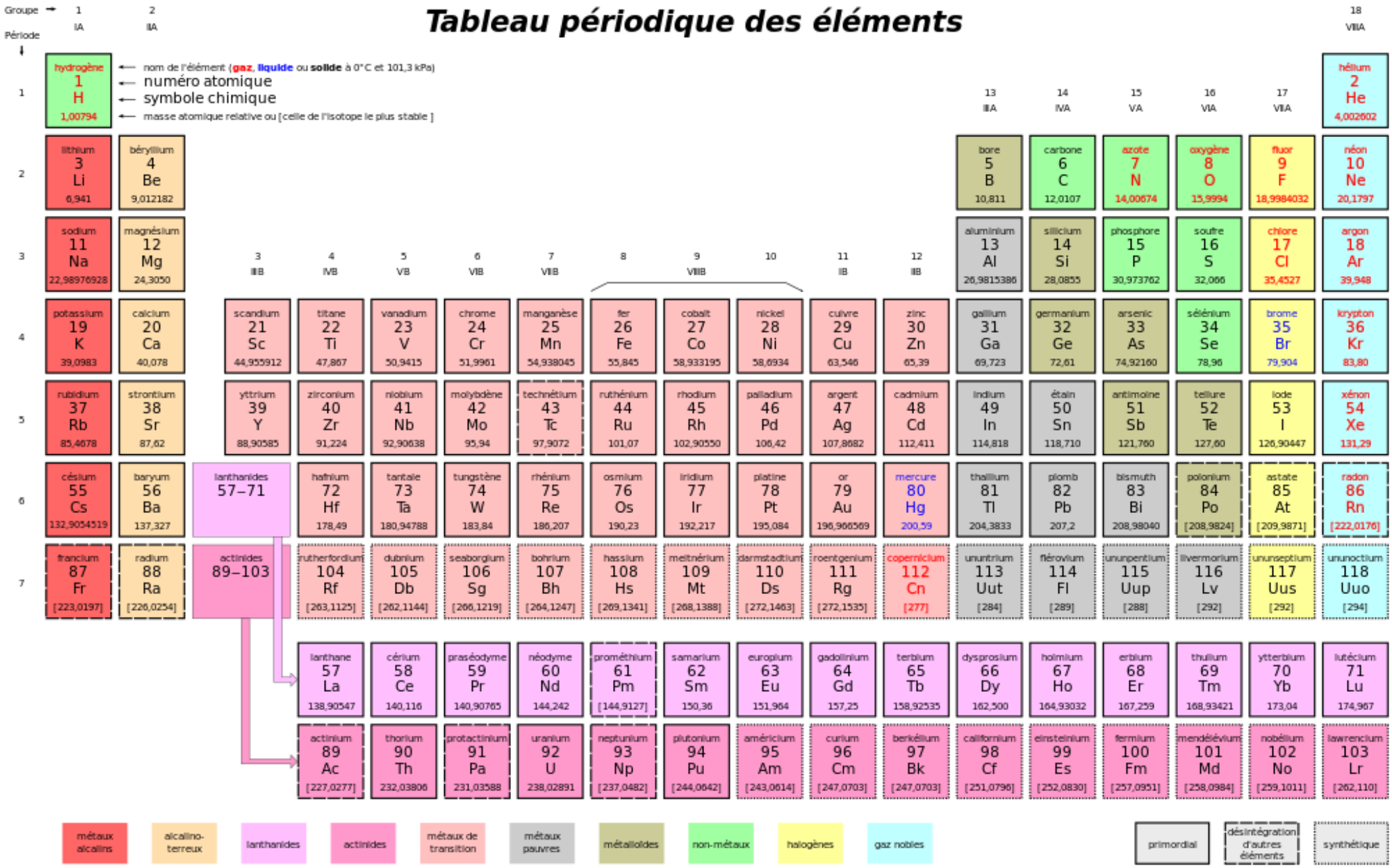
  > découverte du Gallium (1875) : M=69,7 ; d=5,9 g/cm^3 ; T_{fusion}=29,78 °C

- et d'autres éléments !

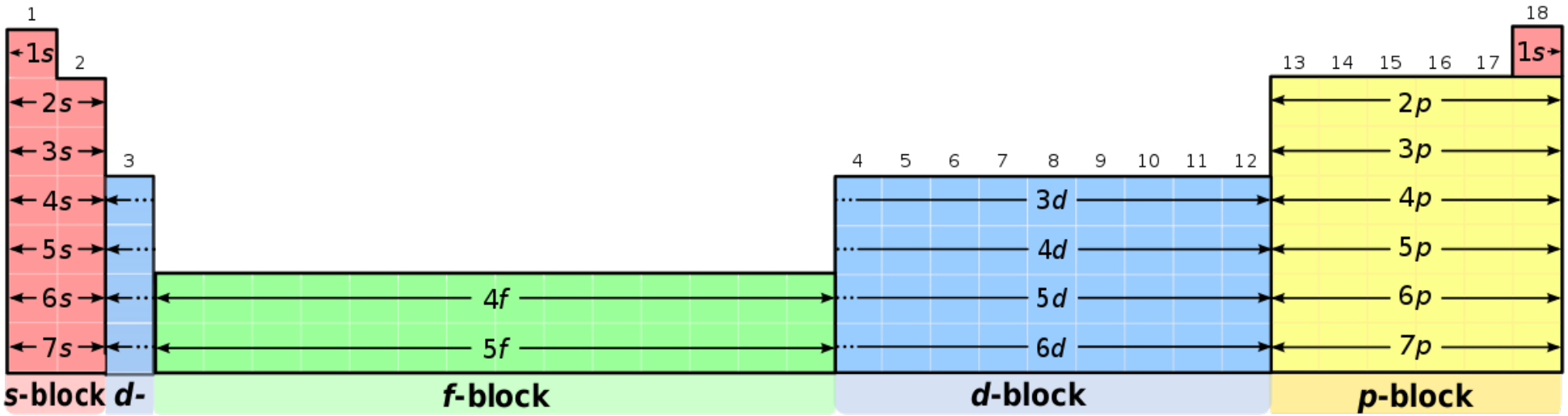
Classification Périodique moderne
Principes de construction

- Les éléments sont classés par **numéro atomique Z croissant (Henry Moseley, 1913)**
- Une nouvelle ligne est entamée pour chaque nouveau **nombre quantique principal n** dans la configuration électronique
- Corollaire :
  les éléments ayant une **couche de valence** analogue se trouvent dans une même colonne.

Classification Périodique moderne
familles et autres regroupements

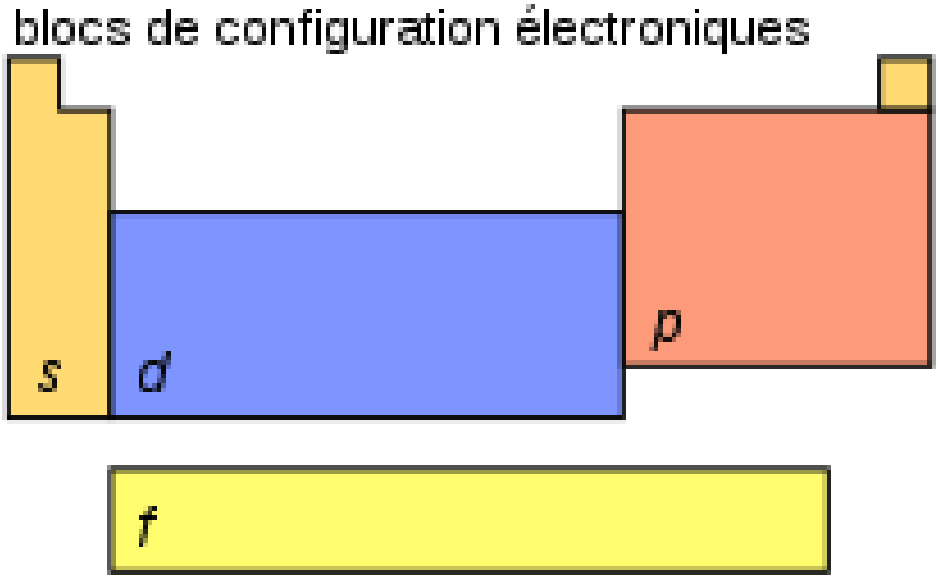


Classification Périodique moderne

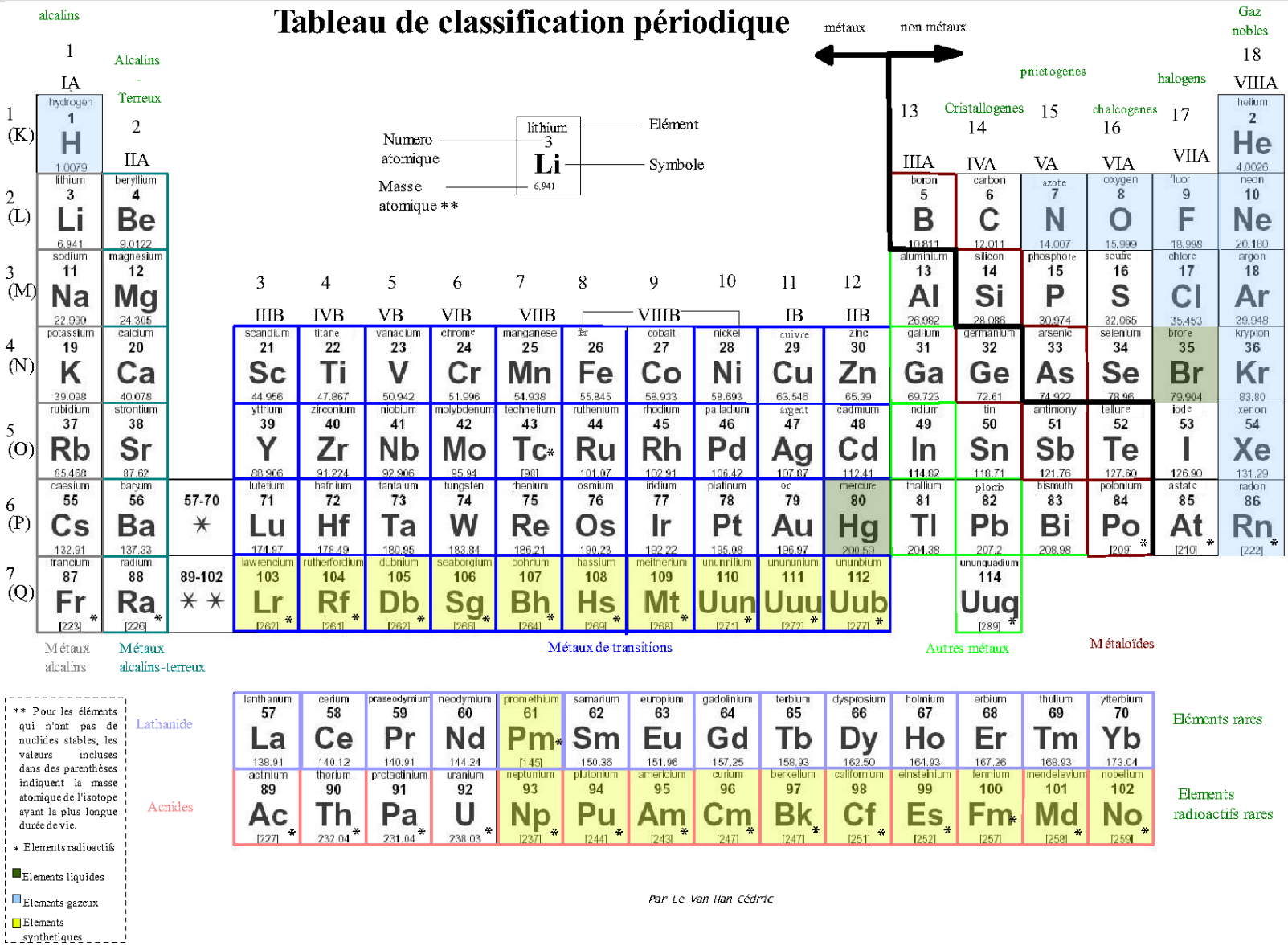


Classification Périodique moderne
Définitions

- Une **période** est une ligne de la classification.
- Une **famille** est une colonne de la classification.
- Un **bloc** regroupe les colonnes des éléments possédant la même sous-couche en cours de remplissage : bloc s, bloc p, bloc d, bloc f



Classification périodique des éléments



en jaune : éléments radioactifs

Source : Wikipedia, auteur : Cédric Le Van Han, sous licence libre Creative Commons Attribution ShareAlike 3.0 Unported
http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Tableau_de_classification_p%C3%A9riodique.png

Classification Périodique moderne :
photos des **corps simples** des éléments
(ou de leur découvreur sinon)

Evolution des propriétés atomiques dans la classification

Propriétés atomiques :

caractéristiques de l'*atome* lui-même (atome gazeux isolé)

Evolution des propriétés atomiques : charge nucléaire effective Z_{eff}

Rappel : $Z_{eff(i)} = Z - \sigma_i$

H 1,0							**He** 1,70
Li 1,30	**Be** 1,95	**B** 2,60	**C** 3,25	**N** 3,90	**O** 4,56	**F** 5,20	**Ne** 5,85
Na 2,20	**Mg** 2,85	**Al** 3,50	**Si** 4,15	**P** 4,80	**S** 5,45	**Cl** 6,10	**Ar** 6,75
K 2,20	**Ca** 2,85	**Ga** 5,00	**Ge** 5,65	**As** 6,30	**Se** 6,95	**Br** 7,60	**Kr** 8,25
Rb 2,20	**Sr** 2,85	**In** 5,00	**Sn** 5,65	**Sb** 6,30	**Te** 6,95	**I** 7,60	**Xe** 8,25

Charge nucléaire effective Z_{eff} ressentie par les **électrons de valence**

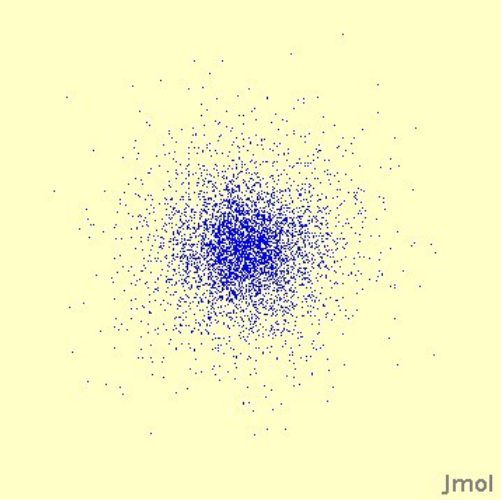
Evolution de Z_{eff} dans la CP :

•le long d'une ligne : augmentation de l'écrantage mais moins que Z, qui l'emporte : Zeff augmente

•le long d'une colonne : faible augmentation de l'écrantage , du même ordre que celle de Z (Zeff augmente peu)

Rayon atomique

Rappel : pas de limite nette à un atome !
Donc la définition du rayon atomique ne peut qu'être conventionnelle !



Définition conventionnelle : **rayon atomique**
rayon du maximum de la densité radiale d'une orbitale de Slater

$$r = \frac{n^2}{Z_{eff}} \cdot a_0$$

où $a_0 = 0{,}0529\,\mathrm{nm}$ rayon de la première orbite de Bohr.

n nombre quantique de la couche de valence
(ou n* nombre quantique effectif corrigé empiriquement pour les couches de n ≥ 4)

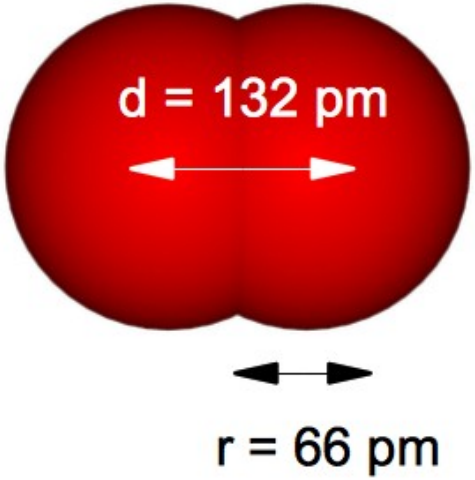
Rayon covalent

Définition : rayon covalent
C'est la moitié de la distance entre les noyaux de deux atomes du même élément, dans la molécule du corps simple.

donc la demi-longueur de liaison

s'applique aux corps simples moléculaires

Exemple : rayon covalent de l'Oxygène, obtenu à partir de la longueur de liaison O=O dans la molécule de dioxygène



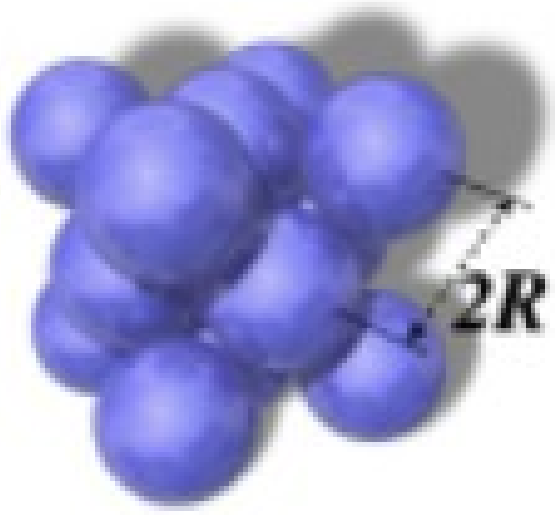
Rayon cristallographique/rayon métallique

Définition : rayon cristallographique/métallique
C'est la moitié de la distance entre les noyaux de deux atomes du même élément, dans le corps simple cristallisé.

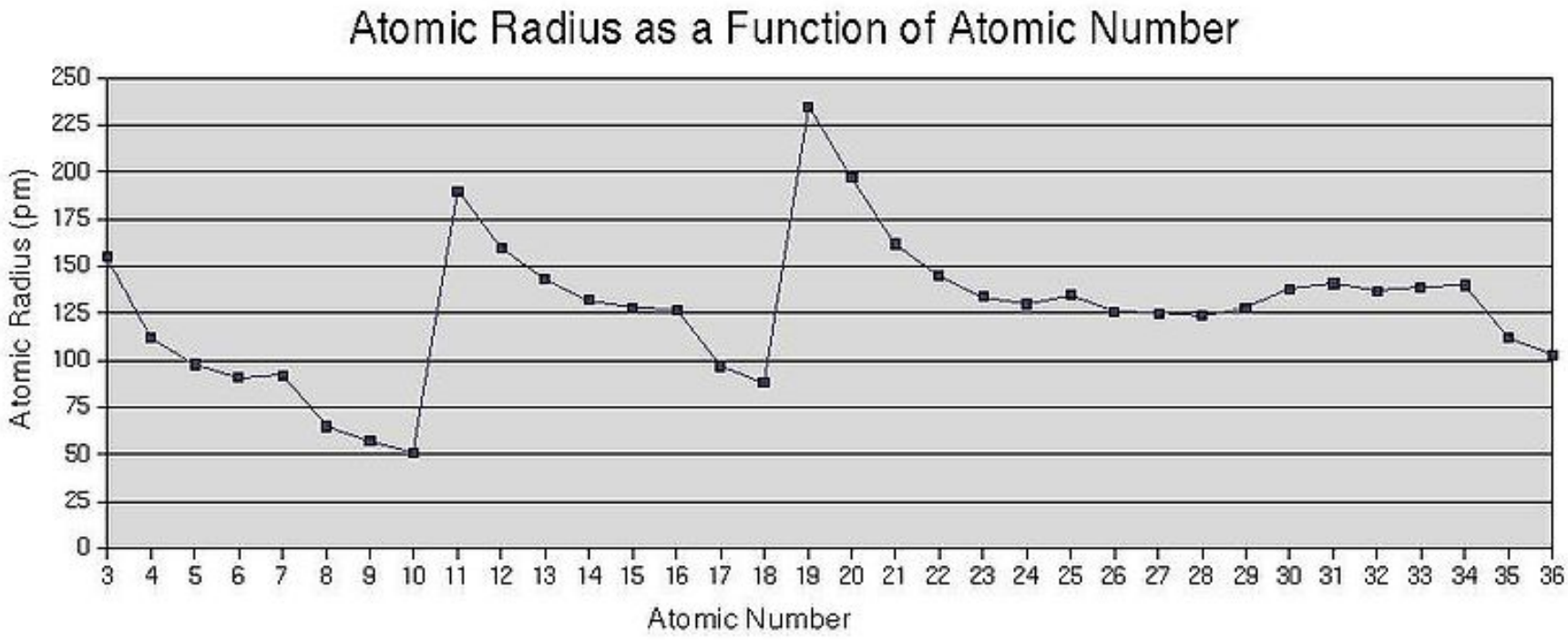
donc la demi-longueur de liaison dans le cristal, les atomes étant modélisés ici par des sphères dures

s'applique aux corps simples métalliques ou semi-métalliques ou aux gaz rares cristallisés à basse température

Exemple : un cristal métallique



Evolution des propriétés atomiques : rayon atomique



Source : Wikimedia Commons - Auteurs : Joseph Zullo et Thomas Levine
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atomic_radius_as_a_function_of_atomic_number.jpg
sous licences GNU FDL 1.2 ou ultérieure, ou Creative Commons BY-SA 3.0 ou antérieures.

Evolution du rayon atomique dans la CP :

- le long d'une ligne : diminution de r, car augmentation de Zeff
- le long d'une colonne : augmentation de r, car la couche de valence a un n croissant donc plus diffuse (l'emporte sur Zeff qui augmente mais peu)

Energie d'ionisation EI
1ere ionisation EI_1, n^e ionisation EI_n

Energie d'ionisation EI : définition

L'énergie d'ionisation EI d'un atome est l'énergie à fournir à l'atome gazeux à 0 K pour lui arracher un électron externe au repos. Elle est positive.

C'est la variation d'énergie interne du système (atome puis ion) à 0 K, associée à la « réaction » :

$$A_{(g)} \rightarrow A^{+}_{(g)} + e^{-}_{(g)}$$

$$\boxed{EI_1 = E(A^{+}) - E(A)}$$

NB : EI désigne ici l'énergie de première ionisation EI_1

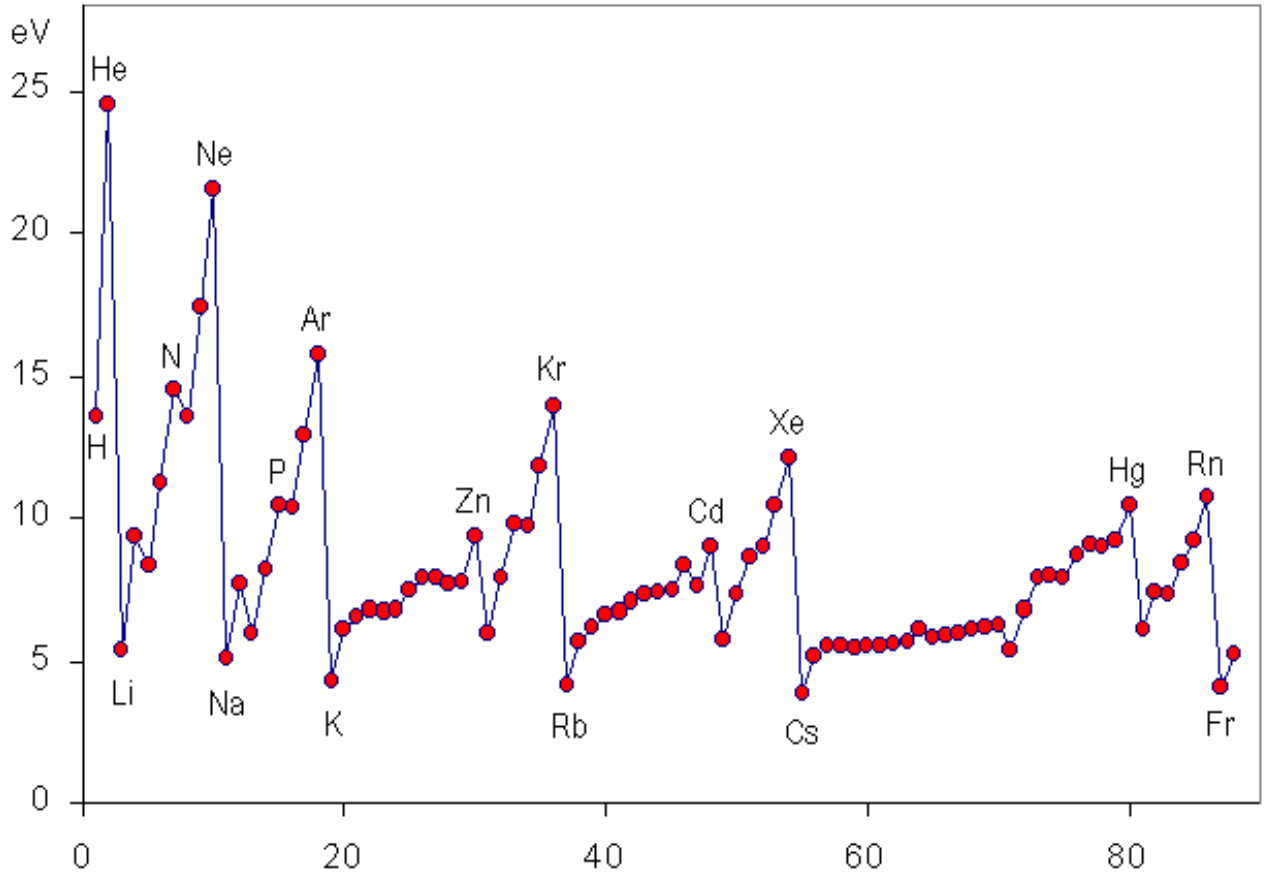
Energies d'ionisation successives EI_n : définition

même définition mais pour l'arrachage du n^e électron

$$A^{(n-1)+}_{(g)} \rightarrow A^{n+}_{(g)} + e^{-}_{(g)}$$

$$\boxed{EI_1 = E(A^{n+}) - E(A^{(n-1)+})}$$

Evolution des propriétés atomiques : énergie de 1ere ionisation EI_1



Source : Tsemii et Svante/Wikimedia Commons/licences GNU FDL 1.2 ou ultérieure ou Creative Commons BY_SA 3.0.
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:First_ionization_energies.png

Evolution de l'énergie d'ionisation EI_1 dans la CP :

- le long d'une ligne : augmentation de EI, car augmentation de Zeff
- le long d'une colonne : diminution de EI, car l'électron arraché a un n plus élevé donc moins lié au noyau (l'emporte sur Zeff qui augmente mais peu)

Evolution des propriétés atomiques : énergies de 1ere ionisation EI_1 et 2e ionisation EI_2

H 13,6 (1310)							**He** 24,6 (23 54,5 (52
Li 5,4 (519) 75,8 (7300)	**Be** 9,3 (900) 18,2 (1760)	**B** 8,3 (799) 25,1 (2420)	**C** 11,3 (1090) 24,4 (2350)	**N** 14,5 (1400) 29,7 (2860)	**O** 13,6 (1310) 35,2 (3390)	**F** 17,4 (1680) 35,0 (3370)	**Ne** 21,6 (20 41,0 (39
Na 5,1 (494) 47,3 (4560)	**Mg** 7,6 (736) 15,0 (1450)	**Al** 6,0 (577) 18,9 (1820)	**Si** 8,2 (786) 16,4 (1577)	**P** 11,0 (1060) 19,7 (1900)	**S** 10,4 (1000) 23,4 (2251)	**Cl** 13,1 (1260) 23,8 (2297)	**Ar** 15,8 (15 27,7 (26
K 4,3 (418) 31,9 (3070)	**Ca** 6,1 (590) 11,8 (1137)	**Ga** 6,0 (577) 20,5 (1979)	**Ge** 7,9 (762) 16,0 (1537)	**As** 10,0 (966) 18,7 (1798)	**Se** 9,8 (941) 21,2 (2044)	**Br** 11,8 (1140) 21,8 (2104)	**Kr** 14,0 (13 24,4 (23
Rb 4,2 (402) 27,5 (2650)	**Sr** 5,7 (548) 11,0 (1060)	**In** 5,77 (556) 18,9 (1820)	**Sn** 7,3 (707) 14,6 (1412)	**Sb** 8,6 (833) 18,6 (1794)	**Te** 9,0 (870) 18,6 (1795)	**I** 10,5 (1010) 19,2 (1846)	**Xe** 12,1 (11 21,2 (20
Cs 3,9 (376) 25,1 (2420)	**Ba** 5,2 (502) 10,0 (966)	**Tl** 6,1 (590) 20,4 (1971)	**Pb** 7,4 (716) 15,0 (1450)	**Bi** 7,3 (703) 16,7 (1610)	**Po** 8,4 (812)	**At** 9,6 (920)	**Rn** 10,8 (10

Energies de première et deuxième ionisation en eV/atome (en kJ/mol)

Evolution de l'énergie de n^{e} ionisation EI_1 dans la CP : idem que EI_1

Attention ! exceptions (couches, sous-couches complètes ou demi-complètes)

Affinité électronique AE

Affinité Electronique AE : définition

L'Affinité électronique AE est l'énergie à fournir à l'anion gazeux à 0 K pour lui arracher son électron supplémentaire, au repos. Son signe dépend de l'élément. C'est la variation d'énergie interne du système à 0 K, associée à la « réaction » :

$$A^-_{(g)} \rightarrow A_{(g)} + e^-_{(g)}$$

AE > 0 : l'anion existe
AE < 0 : l'anion n'existe pas

Exemple des halogènes (F, Cl, Br, I) : AE > 0 et valeurs élevées

➔ les anions halogénures existent tous : F^-, Cl^-, Br^-, I^-

Evolution des propriétés atomiques : affinité électronique AE

H 0,75 (72)							**He** -0,22 (-21)
Li 0,61 (59)	**Be** -0,19 (-18)	**B** 0,29 (28)	**C** 1,27 (122)	**N** -0,07 (-7)	**O** 1,47 (142)	**F** 3,40 (328)	**Ne** -0,30 (-29)
Na 0,55 (53)	**Mg** -0,70 (-67)	**Al** 0,45 (44)	**Si** 1,40 (135)	**P** 0,75 (72)	**S** 2,07 (200)	**Cl** 3,62 (349)	**Ar** -0,36 (-35)
K 0,50 (48)	**Ca** -1,93 (-186)	**Ga** 0,30 (29)	**Ge** 1,21 (117)	**As** 0,80 (77)	**Se** 2,02 (195)	**Br** 3,37 (325)	**Kr** -0,40 (-39)
Rb 0,49 (47)	**Sr** 1,51 (-146)	**In** 0,30 (29)	**Sn** 1,26 (121)	**Sb** 1,04 (101)	**Te** 1,97 (190)	**I** 3,06 (295)	**Xe** -0,42 (-41)
Cs 0,48 (46)	**Ba** -0,48 (-46)	**Tl** 0,31 (30)	**Pb** 0,36 (35)	**Bi** 1,05 (101)	**Po** 1,93 (186)	**At** 2,80 (270)	**Rn** -0,42 (-41)

Affinité électronique (en eV)

Evolution de l'affinité électronique AE dans la CP : idem que EI
attention exceptions, pas les mêmes

Remarque : les halogènes F, Cl, Br, I ont l'AE la plus élevée (ion halogénure X^- très stable)

Evolution des propriétés atomiques : électronégativité χ

Electronégativité χ : définition qualitative

tendance qu'a un atome à attirer les électrons

- soit dans une liaison
- soit pour former un anion

Electronégativité χ : définitions quantitatives

- échelle de Pauling (dans liaison A-B ; et on fixe $\chi(H)=2,1$)
- échelle de Mulliken χ **= k(EI+AE)**
- échelle d'Allred-Rochow

Electronégativité χ : grandeur sans dimension

Evolution des propriétés atomiques : électronégativité χ

Définition de Pauling :

$$\boxed{\Delta\chi_{AB} = 0,102 * ((D_{AB} - (D_{AA} * D_{BB})^{1/2})^{1/2}}$$

où D désigne l'enthalpie (forme d'énergie) de dissociation de liaison dans les liaisons A-A, B-B, A-B respectivement.
Cette échelle donne une différence, il faut donc fixer une valeur arbitraire pour un élément afin de calculer les autres. Pauling fixe :

$$\chi(H) = 2,1$$

Valeur maximale : $\chi(F) = 4,0$.

Définition de Mulliken :

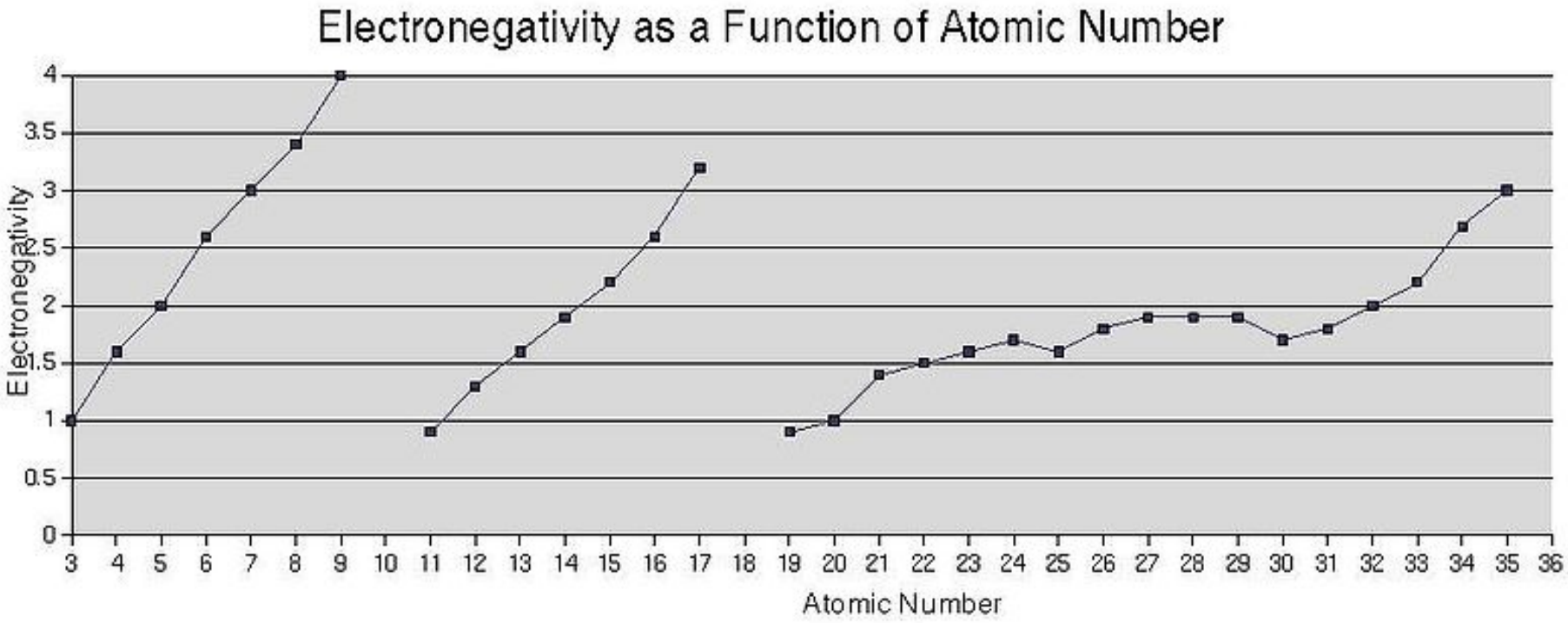
$$\boxed{\chi = 0.317 * \frac{A_e + E_I}{2}}$$

Définition d'Allred-Rochow :

$$\boxed{\chi = \frac{Z_{eff}e^2}{r_{cov}^2}}$$

r_{cov} rayon covalent.

Evolution des propriétés atomiques : électronégativité χ

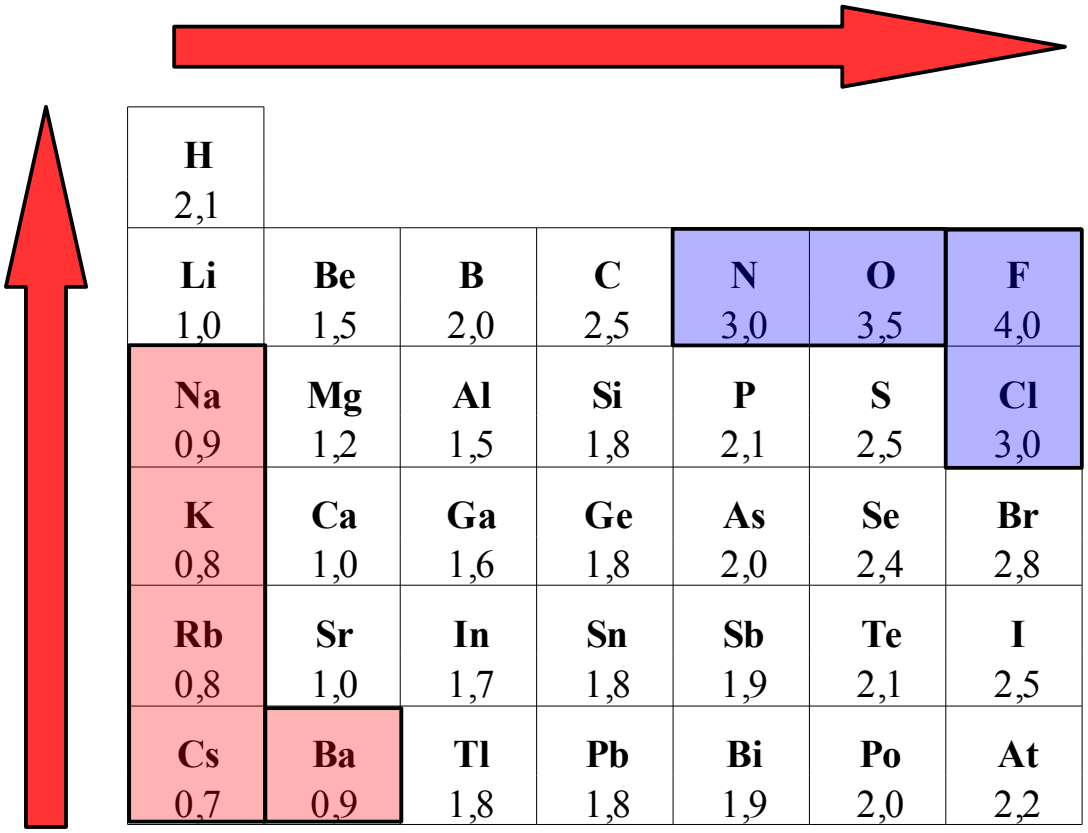


Source : Wikimedia Commons/Auteurs : Joseph Zullo et Thomas Levine
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electronegativity_as_a_function_of_atomic_number.jpg
sous licences GNU FDL 1.2 ou ultérieure, ou Creative Commons BY-SA 3.0 ou antérieures

Evolution de l'électronégativité χ dans la CP :

- le long d'une ligne : augmentation de χ, avec EI et AE
- le long d'une colonne : diminution de χ, avec EI et AE

Evolution des propriétés atomiques : électronégativité χ. Echelle de Pauling



H 2,1						
Li 1,0	**Be** 1,5	**B** 2,0	**C** 2,5	**N** 3,0	**O** 3,5	**F** 4,0
Na 0,9	**Mg** 1,2	**Al** 1,5	**Si** 1,8	**P** 2,1	**S** 2,5	**Cl** 3,0
K 0,8	**Ca** 1,0	**Ga** 1,6	**Ge** 1,8	**As** 2,0	**Se** 2,4	**Br** 2,8
Rb 0,8	**Sr** 1,0	**In** 1,7	**Sn** 1,8	**Sb** 1,9	**Te** 2,1	**I** 2,5
Cs 0,7	**Ba** 0,9	**Tl** 1,8	**Pb** 1,8	**Bi** 1,9	**Po** 2,0	**At** 2,2

éléments très électronégatifs

éléments très électropositifs

Attention ! ici sont donnés seulement les éléments des : bloc s bloc p

Elément le plus électronégatif : le fluor χ(F) = 4,0
Elément le plus électropositif : le césium χ(Fr) = 0,7
(idem pour le Francium (Fr sous Cs), mais élément très peu abondant)

Evolution des propriétés atomiques : électronégativité χ

A quoi sert la notion d'électronégativité ?

- permet d'expliquer la *polarisation* de liaisons A-B dans les molécules : l'atome le plus électronégatif (ex. B) attire vers lui les électrons de la liaison

$$\delta^{+}e \quad A \longrightarrow B \quad \delta^{-}e$$

  - apparition d'un *moment dipolaire électrique*, à l'origine de nombreuses propriétés (cf. chapitre 4)
  - structure des solides : différence cristaux *ioniques*/cristaux covalents (cf. chapitre 7)
  - phases condensées de la matière : contribue à expliquer les *liaisons hydrogène* (cf. chapitre 7)
- permet d'expliquer la *réactivité* de certains atomes dans des molécules organiques (atomes électronégatifs porteurs de doublet d'électrons libres : atomes nucléophiles)

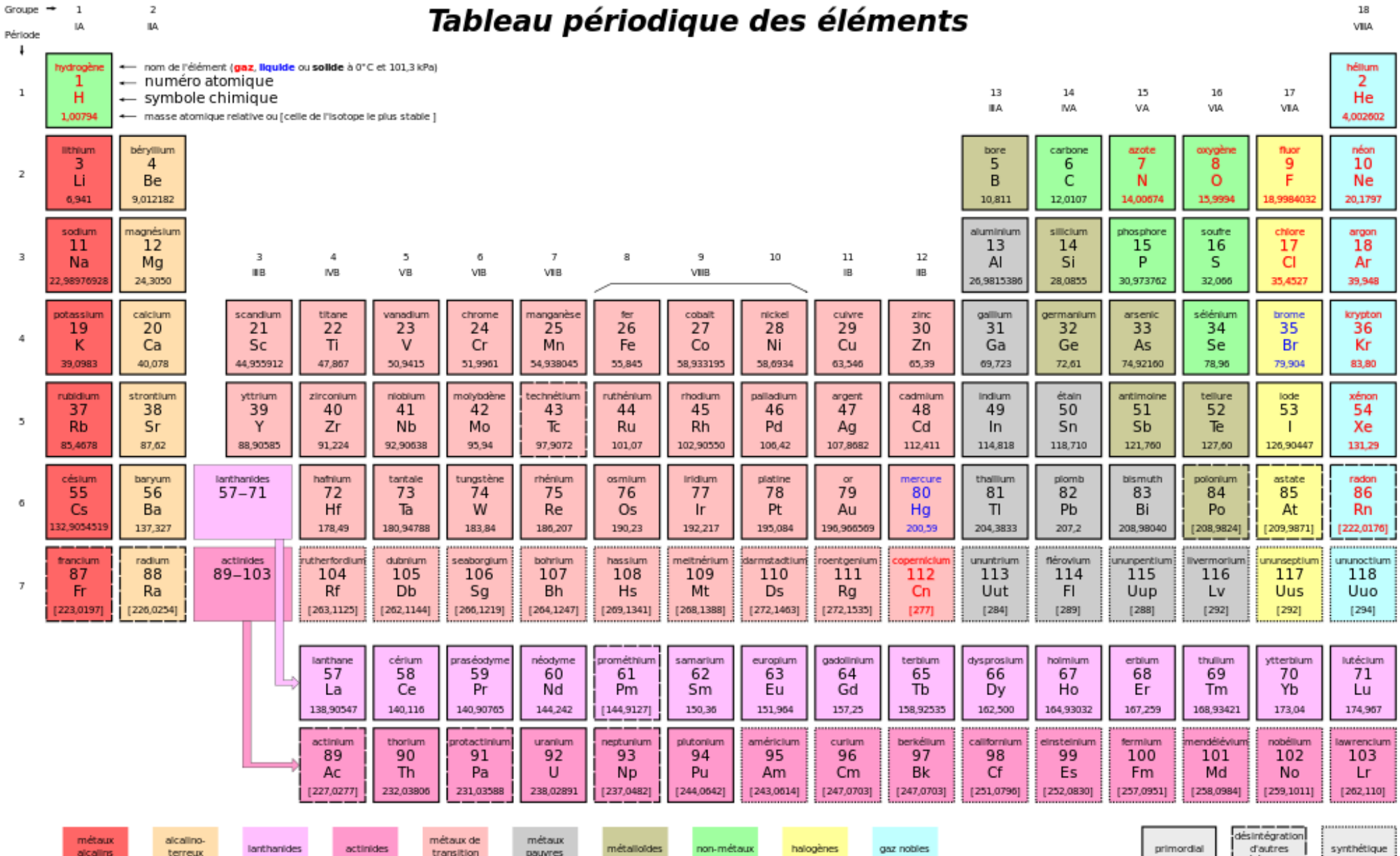
Propriétés chimiques des éléments

Propriétés *chimiques* : dues aux *électrons de valence*
(couche de valence : couche de n le plus élevé)

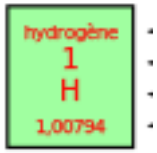
- Quelles espèces chimiques forment les éléments ?
  dans la nature, sur Terre ou dans l'espace, dans l'industrie, au laboratoire…
  - corps simples et corps composés
  - moléculaires ou métalliques
  - quels cations ou anions sont formés préférentiellement
  - ...

Propriétés chimiques des éléments

les corps simples des éléments



Propriétés chimiques des éléments
Bloc s : hydrogène H (colonne 1)



H : couche de valence $1s^1$

–corps simple = molécule diatomique H_2 dihydrogène, gazeux à T et P ordinaires.
–hydrures : composés ioniques contenant l'anion hydrure H (ex. LiH hydrure de lithium). Les hydrures sont très réducteurs.
–dérivés covalents d'éléments du bloc p non-métalliques (avec O, S, Cl : ex. H_2O, H_2S, HCl)
–complexes avec des éléments de transition des deuxième et troisième séries de transition.

Propriétés chimiques des éléments
Bloc s : alcalins (colonne 1)

Alcalins Li, Na, K, Ru, Cs, Fr : couche de valence n s^1

–corps simple métallique. Métaux gris mous très réducteurs (très électropositifs), réactivité élevée.

Réduisent l'eau pour donner leur hydroxyde et H_2 gazeux.

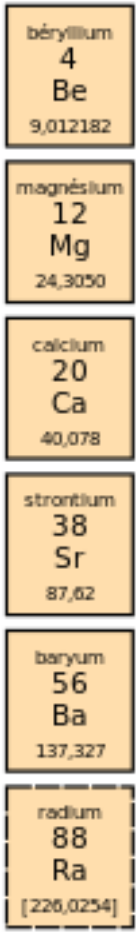
ex morceau de sodium + H_2O + phénolphtaléine

$$Na + H_2O = NaOH + \frac{1}{2}H_2$$

–composés ioniques où ils se trouvent sous forme du cation M$^+$: chlorures, hydroxydes NaCl, AgCl, NaOH

En effet ils donnent facilement le cation chargé une fois M$^+$: Li^+, Na^+, K^+. (ns^1 et énergie d'ionisation EI faible par conséquent).

Propriétés chimiques des éléments
Bloc s : alcalino-terreux (colonne 2)



Alcalinoterreux : Be, Mg, Ca etc. couche de valence ns²

Les alcalino-terreux ont une chimie analogue à celle des alcalins, on les rencontre sous deux formes :

– corps simple métallique : métaux très réducteurs, un peu moins que les alcalins. Réaction avec O_2 pour donner l'oxyde, basique :

$$M + O_2 = MO$$

$$\text{ex.} Mg + O_2 = MgO$$

réaction avec les dihalogènes X_2 pour donner l'halogénure MX_2 :

$$M + X_2 = MX_2$$

$$\text{ex.} Ca + Cl_2 = CaCl_2$$

– composés ioniques où ils se trouvent sous forme du cation M^{2+} : chlorures etc. carbonates oxydes $MgCl_2, CaCl_2, CaF_2, MgCO_3, CaCO_3, MgO, CaO$

En effet ils donnent facilement le cation chargé deux fois M^{2+} : (ns^2)

Propriétés chimiques des éléments
Bloc p (colonnes 13 à 18)

On classe ces éléments en métaux, non métaux, gaz rares (les non métaux étant eux-mêmes subdivisés en semi-métaux, semi-conducteurs, non métaux covalents).

					hélium 2 He 4,002602
bore 5 B 10,811	carbone 6 C 12,0107	azote 7 N 14,00674	oxygène 8 O 15,9994	fluor 9 F 18,9984032	néon 10 Ne 20,1797
aluminium 13 Al 26,9815386	silicium 14 Si 28,0855	phosphore 15 P 30,973762	soufre 16 S 32,066	chlore 17 Cl 35,4527	argon 18 Ar 39,948
gallium 31 Ga 69,723	germanium 32 Ge 72,61	arsenic 33 As 74,92160	sélénium 34 Se 78,96	brome 35 Br 79,904	krypton 36 Kr 83,80
indium 49 In 114,818	étain 50 Sn 118,710	antimoine 51 Sb 121,760	tellure 52 Te 127,60	iode 53 I 126,90447	xénon 54 Xe 131,29
thallium 81 Tl 204,3833	plomb 82 Pb 207,2	bismuth 83 Bi 208,98040	polonium 84 Po [208,9824]	astate 85 At [209,9871]	radon 86 Rn [222,0176]
ununtrium 113 Uut [284]	flérovium 114 Fl [289]	ununpentium 115 Uup [288]	livermorium 116 Lv [292]	ununseptium 117 Uus [292]	ununoctium 118 Uuo [294]

Généralités sur les groupes 13 à 16 : ns^2np^x

Les éléments de faible électronégativité forment :

–des corps simples métalliques,

–des composés ioniques isolants où l'élément est sous forme de cation ex. Al^{3+}, Pb^{2+}.

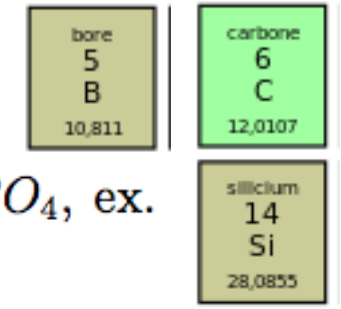
Les éléments d'électronégativité plus forte forment :

– des corps simples dits « non métaux » covalents ex. O_2, S_8

– des composés covalents (cas de C, S)

– des composés ioniques avec plusieurs degrés d'oxydation (S^{2-}, S^{4+}, S^{6+} ; anion O^{2-})

Propriétés chimiques des éléments
Bloc p : bore B (colonne 13)
carbone C, silicium Si (colonne 14)

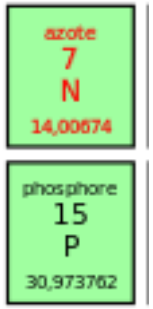


B : $2s^2 2p^1$ valence 3 ; corps simple = semi-conducteur
composés moléculaires : $BF_3, BH_3, B_2O_3, H_3BO_3$, borates motifs BO_3, BO_4, ex. M(III) BO_3 boranes B_nH_{2n}

C, Si : ns^2np^2 ou ns^1np^3 valence 2 ou 4
C : corps simples = diamant (cristal cubique) graphite (semi-métal)(cristal formé d'hexagones de carbone assemblés en plans), fullerènes et nanotubes de carbone, fibres de carbone (avec matrice de polymère, forment des matériaux dits composites, légers et résistants – cadres de vélo, coques de voiliers)
composés inorganiques :
covalents CSi, CS_2, CO, CO_2
composés ioniques : carbonates : composés ioniques dont l'anion est l'anion carbonate CO_3^{2-}
composés organiques = par définition, molécules contenant C et H (chimie organique : historiquement, chimie des molécules issues du vivant – Friedrich Wöhler,1828, synthèse de l'urée $OC((NH_2)_2)$.
Si : corps simple = semi-conducteur
silicates et aluminosilicates ex. argiles (contenant le motif SiO_4), zéolithes avec des Si remplacés par des Al^{3+}.

Propriétés chimiques des éléments
Bloc p : azote N, phosphore P (colonne 15)

N, P : ns^2np^3 valence 3



non-métaux
N : N_2
ammoniac NH_3, ion ammonium NH_4^+, ion nitrite NO_2^-, ion nitrate NO_3^- acide nitreux HNO_2 acide nitrique $HNO3$
P : P_4 phosphore blanc, phosphore rouge des allumettes
phosphine PH_3, Acide phosphorique H_3PO_4, anion phosphate PO_4^{3-}, polyphosphates motif $POPO$ (lessives)

Propriétés chimiques des éléments
Bloc p : oxygène O, soufre S (colonne 16)

O, S : ns^2np^4 **valence 2**

non-métaux

O :

corps simple moléculaire : dioxygène O_2, ozone O_3

composés covalents : eau H_2O, peroxyde d'hydrogène H_2O_2

oxydes : plus ou moins ioniques ou covalents

Oxydes ioniques : contenant l'anion oxyde O_2^- ex.d'oxydes MgO, Fe_2O_3

Supraconducteurs à température "normale" : ex. YBaCuO est un oxyde. hydroxydes $M_p(OH)_q$ ex NaOH

S :

corps simple moléculaire : S_8 jaune (soufre en fleur, fleur de soufre)

composés ioniques contenant l'anion sulfure S_2^- : sulfures, ex. NiS

composés covalents (oxydes covalents) dioxyde de soufre SO_2, trioxyde de soufre SO_3

acides inorganiques = acide sulfureux H_2SO_3 acide sulfurique H_2SO_4, sulfure d'hydrogène (acide sulfhydrique) H_2S

Propriétés chimiques des éléments
Bloc p : halogènes (colonne 17)

Cas du groupe 17 : halogènes F, Cl, Br, I ns^2np^5 valence 1

non-métaux

ns^2np^5 et éléments très électronégatifs : donnent facilement X^-

corps simple moléculaire X_2 : F_2 gazeux, Cl_2 gazeux, Br_2 liquide, I_2 solide

composés ioniques : halogénures contenant un anion halogénure X^- ex. $NaCl$, $AgCl$

composés covalents ou ionocovalents :

acides hydrogénés = hydracides HX

acides oxygénés ex pour le chlore : $HClO HClO_2 HClO_3 HClO_4$

Propriétés chimiques des éléments
Bloc p : gaz rares (colonne 18)

Cas du groupe 18 : gaz rares He Ne Ar Kr Xe ns^2np^6

Ils se rencontrent essentiellement à l'état de corps simple monoatomique (gazeux à température et pression ordinaires). En effet ces éléments ne possèdent que des couches ou sous-couches complètes (fermées). Leur réactivité chimique est quasi-nulle. Quelques composés ex XeF_2, XeF_6.

Propriétés chimiques des éléments
Bloc d : métaux de transition (colonnes 3 à 12)

$(n-1)d^x\,ns^2$

scandium 21 Sc 44,955912	titane 22 Ti 47,867	vanadium 23 V 50,9415	chrome 24 Cr 51,9961	manganèse 25 Mn 54,938045	fer 26 Fe 55,845	cobalt 27 Co 58,933195	nickel 28 Ni 58,6934	cuivre 29 Cu 63,546	zinc 30 Zn 65,39
yttrium 39 Y 88,90585	zirconium 40 Zr 91,224	niobium 41 Nb 92,90638	molybdène 42 Mo 95,94	technétium 43 Tc 97,9072	ruthénium 44 Ru 101,07	rhodium 45 Rh 102,90550	palladium 46 Pd 106,42	argent 47 Ag 107,8682	cadmium 48 Cd 112,411
anthanides 57–71	hafnium 72 Hf 178,49	tantale 73 Ta 180,94788	tungstène 74 W 183,84	rhénium 75 Re 186,207	osmium 76 Os 190,23	iridium 77 Ir 192,217	platine 78 Pt 195,084	or 79 Au 196,966569	mercure 80 Hg 200,59
actinides 89–103	rutherfordium 104 Rf [263,1125]	dubnium 105 Db [262,1144]	seaborgium 106 Sg [266,1219]	bohrium 107 Bh [264,1247]	hassium 108 Hs [269,1341]	meitnérium 109 Mt [268,1388]	darmstadtium 110 Ds [272,1463]	roentgenium 111 Rg [272,1535]	copernicium 112 Cn [277]

Ce sont les éléments de transition. Ils possèdent une chimie très riche :

-on les trouve sous forme de métaux aux propriétés électriques, mécaniques et magnétiques intéressantes. Ce sont des réducteurs moyens.

-ils adoptent plusieurs degrés d'oxydation positifs (cations Mn+) et forment de ce fait de nombreux composés ioniques : oxydes, sulfures, chlorures, carbonates, nitrates

ex. Fer : $FeII$, $FeIII$, oxydes de fer Fe_2O_3 (hématite), Fe_3O_4 (magnétite), sulfure de fer FeS (pyrite) , chlorure de fer $FeCl_3$

ex. Manganèse : $MnII, MnIII, MnIV, MnV, MnVII$, MnO_2, ion permanganate $Mn_2O_7^{2-}$

-leur sous-couche d incomplète (3d ou 4d ou 5d) leur permet de former de nombreux *complexes* avec différents ligands : complexes de coordination, complexes organométalliques (liaison M-C)

ex. $Fe(H_2O)_6^{3+}, Cu(NH_3)_6^{2+}, CuCl_4^{2-}$

ex. $Fe(CO)_5$

Propriétés chimiques des éléments
Bloc f : lanthanides et actinides (insérés colonne 3)

Lanthanides : sous-couche $4f^x$

-les corps simples sont des métaux, dont les propriétés sont semblables à celles du calcium au début de la série puis de l'aluminium à la fin de la série.
-les lanthanides forment des composés ioniques : oxydes, halogénures, carbonates, nitrates... où leur degré d'oxydation est le plus souvent +III (cependant CeIV et TbIV existent ainsi que EuII et YbII).
-ils forment des complexes avec des ligands azotés ou oxygénés.

Actinides : sous-couche $5f^x$

-les corps simples sont des métaux réducteurs très réactifs.
-les actinides adoptent plusieurs degrés d'oxydation et forment des composés ioniques : oxydes, sulfures, halogénures (par exemple UF_6, d'importance capitale dans les procédés de séparation de $_{235}U$ et $_{238}U$ lors de l'élaboration du "combustible" nucléaire).

lanthanides 57–71	lanthane 57 La 138,90547	cérium 58 Ce 140,116	praséodyme 59 Pr 140,90765	néodyme 60 Nd 144,242	prométhium 61 Pm [144,9127]	samarium 62 Sm 150,36	europium 63 Eu 151,964	gadolinium 64 Gd 157,25	terbium 65 Tb 158,92535	dysprosium 66 Dy 162,500	holmium 67 Ho 164,93032	erbium 68 Er 167,259	thulium 69 Tm 168,93421	ytterbium 70 Yb 173,04	lutécium 71 Lu 174,967
actinides 89–103	actinium 89 Ac [227,0277]	thorium 90 Th 232,03806	protactinium 91 Pa 231,03588	uranium 92 U 238,02891	neptunium 93 Np [237,0482]	plutonium 94 Pu [244,0642]	américium 95 Am [243,0614]	curium 96 Cm [247,0703]	berkélium 97 Bk [247,0703]	californium 98 Cf [251,0796]	einsteinium 99 Es [252,0830]	fermium 100 Fm [257,0951]	mendélévium 101 Md [258,0984]	nobélium 102 No [259,1011]	lawrencium 103 Lr [262,110]

Propriétés chimiques des éléments

démonstrations des propriétés de quelques familles :

cf séance de travaux pratiques n°2
« la classification périodique des éléments »

Crédits des illustrations

- la plupart des illustrations proviennent de la banque d'images libres Wikimedia Commons (http://commons.wikimedia.org) ou de Wikipedia (http://fr.wikipedia.org)
    - licence Creative Commons BY-SA
    - ou Domaine public
- certaines illustrations proviennent d'UEL, Université En Ligne http://uel.unisciel.fr (du portail UNISCIEL : l'Université Numérique des Sciences en Ligne : http://unisciel.fr)
    - licence Creative Commons BY-NC-SA 3.0 FR
- d'autres illustrations ont été créées par l'auteur