

Chapitre 3

Atomes ou ions polyélectroniques

3.1 Fonction d'onde et énergies d'un atome poly-électronique

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

On considère un atome (un noyau et Z électrons) ou un ion polyélectronique. Il s'agit d'un « problème à n corps ». Dans ce cas, l'équation de Schrödinger n'est plus soluble exactement.

De tels problèmes insolubles sont déjà connus en physique classique par exemple pour le mouvement des planètes : les équations de la gravitation sont solubles exactement pour un système constitué d'un Soleil et d'une seule planète (« problème à deux corps »), mais ne le sont plus dès qu'on considère un système comportant le Soleil et deux planètes.

A retenir :

L'équation de Schrödinger est soluble analytiquement pour l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes, systèmes constitués de deux entités (noyau et un seul électron) (« problème à deux corps ») mais ne l'est plus pour les atomes et ions polyélectroniques « problème à n corps ».

Cas de l'hélium ($Z=2$ donc noyau chargé $+2e$ et 2 électrons) :

Les fonctions d'onde décrivant l'hélium décrivent les deux électrons, de coordonnées respectives \vec{r}_1 et \vec{r}_2 et de distance interélectronique r_{12} .

On cherche les fonctions propres de l'hamiltonien : $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

Le potentiel électrostatique comporte non seulement les termes d'interaction attractive noyau-électron mais également un terme d'interaction répulsive entre les deux électrons.

L'hamiltonien s'écrit donc :

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

et l'équation :

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

Cas général d'un atome à Z électrons :

On cherche les fonctions d'onde polyélectroniques $\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_Z)$ où \vec{r} désigne le vecteur position de l'ensemble des Z électrons.

Hamiltonien :

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

Equation de Schrödinger :

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

L'équation n'étant pas soluble exactement, on va devoir procéder à des approximations.

3.1.2 Approximation orbitalaire : fonction d'onde et orbitales atomiques

L'approximation orbitalaire consiste à chercher la fonction d'onde polyélectronique comme produit¹ de fonctions monoélectroniques : les Orbitales Atomiques (O.A). ATTENTION aux notations : la fonction d'onde polyélectronique, solution de l'ES, est notée Ψ (comme avant pour l'atome d'Hydrogène ou les ions hydrogénoïdes). Mais pour un atome polyélectronique, elle ne se confond plus avec les OAs, monoélectroniques, qui seront notées χ .

On notera i l'électron (i).

Approximation Orbitalaire

Forme générale des fonctions d'onde polyélectroniques :

Cas de He : $\Psi(1, 2) = \chi_1(1) \otimes \chi_2(2)$

Cas général : $\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, Z) = \chi_1(1) \otimes \chi_2(2) \dots \otimes \chi_i(i) \dots \otimes \chi_Z(Z)$

où les χ_i sont les Orbitales Atomiques (O.A.) de l'atome ou ion considéré.

3.1.3 Orbitales atomiques

Les OA d'un atome polyélectronique dépendent de la nature de cet atome *via* son Hamiltonien, donc ce ne sont pas les mêmes fonctions mathématiques que celles de l'hydrogène, même si la notation est identique ($1s, 2s, 2p_x$ etc.).

Les OA sont obtenues de façon approchée par des calculs de chimie quantique (hors programme) ou, en première approximation, par un modèle simplifié : le modèle de Slater (cf. section 3.3)

OAs de Slater² : ce sont des orbitales simplifiées ; pour la partie radiale, à la place d'un polynôme en r on a une puissance de r .

$$R(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}$$

où N est une constante de normalisation et ζ est une charge nucléaire effective liée à Z , calculée dans le cadre du modèle.

Cette approximation est d'autant plus valable qu'on est loin du noyau (r grand).

1. en toute rigueur, c'est un déterminant de Slater construit sur les spin-orbitales monoélectroniques

2. L'utilisation des orbitales de Slater est hors programme.

3.1.4 Energies des OAs

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation orbitale conduit à des énergies approximatives des atomes polyélectroniques. Dans une première approche, le modèle de Slater permet de calculer simplement les énergies (*cf.* section 3.3).

3.1.4.1 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. $2s < 2p$; $3s < 3p < 3d$

Evolution des énergies avec n et l :

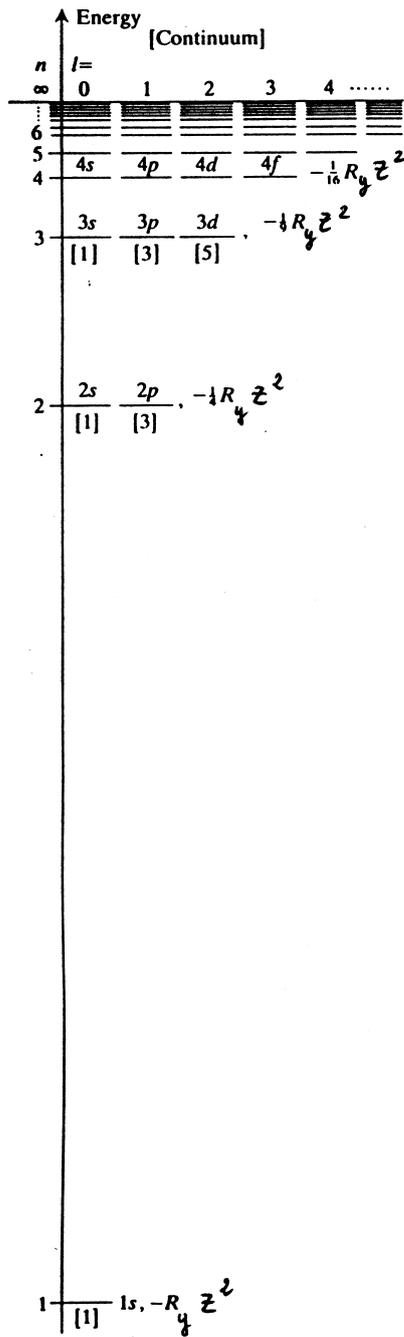


FIGURE 3.1 – Energies des hydrogénoïdes

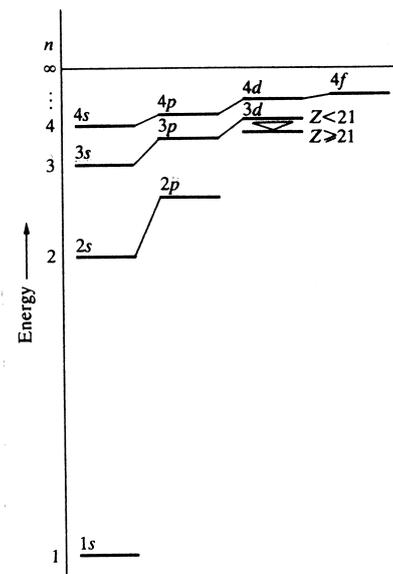


FIGURE 3.2 – Energies des atomes polyélectroniques.

3.1.4.2 Dépendance par rapport à Z : comparaison de l'énergie d'une même OA dans des atomes différents

L'énergie des OAs diminue quand Z augmente.

Les 5 premières OAs sont toujours dans le même ordre. En revanche, pour les OAs suivantes, l'ordre en énergie dépend de l'atome. Exemple pour une OA de type 1s : $E_{1s}(H) > E_{1s}(He)$

3.2. STRUCTURE (CONFIGURATION) ÉLECTRONIQUE DES ATOMES POLYÉLECTRONIQUES

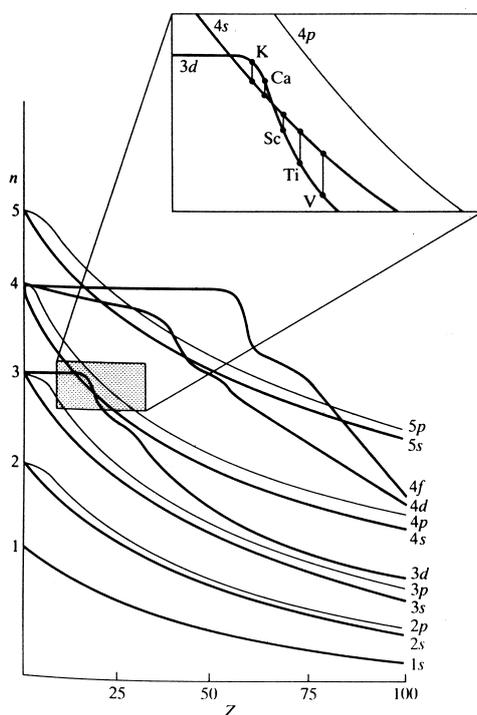


FIGURE 3.3 – Energies en fonction de Z

3.2 Structure (configuration) électronique des atomes polyélectroniques

3.2.1 But

Un atome possède Z électrons. Or le nombre d'OAs est infini (n varie de 0 à l'infini) : lesquelles sont occupées par ces Z électrons ? Autrement dit : comment se répartissent les Z électrons sur les OAs ?

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.

3.2.2 Principe d'exclusion de Pauli

Le Principe d'exclusion a été énoncé par Pauli³ en 1925 à propos des électrons d'un atome, puis généralisé à toute particule.

Principe de Pauli :

« Deux fermions ne peuvent pas occuper le même état quantique »

i.e. pour les électrons d'un atome (formulations équivalentes) :

« Deux électrons d'un atome ne peuvent pas être décrits par la même spin-orbitale »

« Deux électrons d'un atome ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques égaux »

« Dans un atome, deux électrons diffèrent par au moins un nombre quantique »

Principe de Pauli appliqué à l'atome :

« Une OA peut contenir au plus deux électrons, de spins opposés ».

3.2.3 Principe de Stabilité (*Aufbau*)

Ce principe, énoncé par Bohr, s'applique si on cherche la configuration électronique fondamentale de l'atome.

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

2 conséquences : règle de Klechkowski et règle de Hund.

3.2.4 Règle de Klechkowski

La Règle de Klechkowski⁴ donne l'ordre de remplissage des sous-couches.

Règle de Klechkowski

« Les sous-couches sont remplies par ordre de $n+l$ croissant ».

« Si 2 sous-couches ont même valeur de $n+l$, elles sont remplies par ordre de n croissant ».

Exemples : He($Z=2$) $1s^2$; O($Z=8$) $1s^2 2s^2 2p^4$.

Attention : l'ordre de remplissage n'est pas nécessairement l'ordre en énergie des OAs.

3.2.5 Règle de Hund

La Règle de Hund⁵ précise comment les électrons se répartissent (avec leur spin) sur des OAs dégénérées.

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 »

S = somme des spins électroniques.

exemple :

3. Wolfgang Pauli, physicien autrichien, 1900-1958

4. Vsevolod Klechkowski, chimiste russe, 1900-1972

5. Friedrich Hund, physicien allemand, 1896-1997

3.2. STRUCTURE (CONFIGURATION) ÉLECTRONIQUE DES ATOMES POLYÉLECTRONIQUES

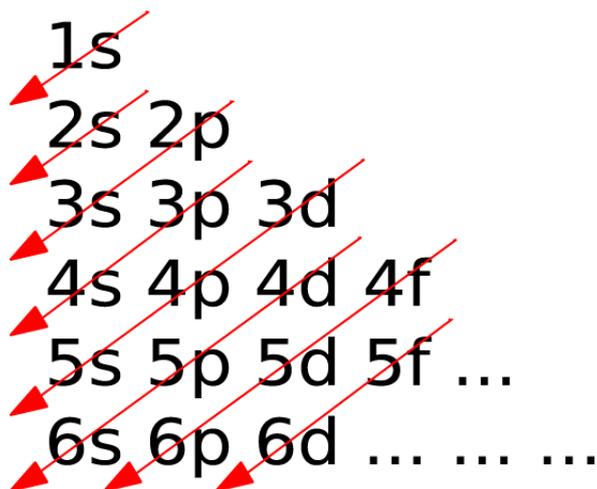


FIGURE 3.4 – Règle de Klechkovski. Source : Wikimedia Commons/DMacks et al./GFDL ou CC BY-SA. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Klechkovski_rule.svg

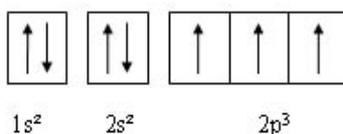


FIGURE 3.5 – Configuration de l’Azote : les électrons se placent sur les OAs 2p dégénérées en occupant le maximum d’OAs et avec des spins parallèles.

3.2.6 Structure électronique : représentations

La représentation de la structure (configuration électronique) peut être donnée soit avec les sous-couches soit avec les cases quantiques (*i.e.* orbitales atomiques représentées sous forme de cases).

Exemples :

-avec les sous-couches (en exposant le nombre d’électron qu’elles contiennent)
 H(Z=1) $1s^2$; He(Z=2) $1s^2$; O(Z=8) $1s^2 2s^2 2p^4$; Fe(Z=26) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

-avec les cases quantiques

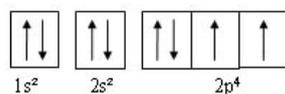


FIGURE 3.6 – Configuration de l’Oxygène

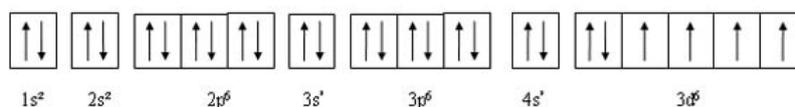


FIGURE 3.7 – Configuration du Fer

3.2.7 Couche de coeur (interne), couche de valence (externe)

Définitions :

Une *couche de coeur* (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.

Dans la configuration électronique d'un atome ou ion, on peut remplacer les couches internes par le symbole du gaz rare de même configuration, représenté par : [symbole du gaz].

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

couche de coeur : $1s^2$ ce qui est isoélectronique de l'Hélium donc : O : $[He] 2s^2 2p^4$

3.2.8 Couche saturée (complète), couche insaturée (incomplète)

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.

Mêmes définitions pour les *sous-couches saturées ou insaturées*.

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

3.2.9 Exceptions à la règle de Klechkowski

Pour certains atomes, la stabilité maximale (énergie minimale) est obtenue en remplissant certaines couches ou sous-couches de manière à ce qu'elles soient complètes ou semi-complètes puisque cette répartition apporte une stabilisation de la configuration électronique.

Exemples :

Cr ($Z=24$) : sous-couche 3d semi-complète $3d^5 4s^1$ (au lieu de $3d^4 4s^2$)

Cu ($Z=29$) : sous-couche 3d complète $3d^{10} 4s^1$ (au lieu de $3d^9 4s^2$).

3.3 Modèle de Slater

3.3.1 Principe : notion d'écrantage

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger étant impossible en raison des termes de répulsion interélectronique, le modèle de Slater constitue l'une des approximations permettant de trouver des énergies et OA approximatives.

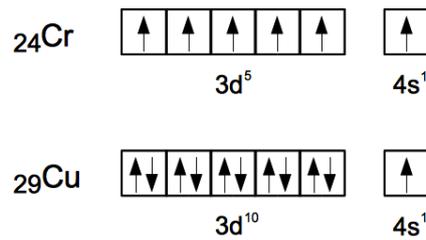


FIGURE 3.8 – Exceptions à la règle de Klechkowski

Le principe du modèle consiste à tenir compte *indirectement* de la répulsion interélectronique, sous forme d'un *effet d'écran* ou *écranage* du noyau, effet exercé par les autres électrons sur l'électron considéré et consistant à *diminuer l'attraction effectivement ressentie de la part du noyau*.

Dans l'atome réel, chaque électron est attiré par le noyau mais repoussé par les autres 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* $Z_{eff} < Ze$. Un tel problème monoélectronique est alors analogue à un hydrogénoïde, pour lequel les énergies sont connues.
- électrons écrantants : *l'écranage 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.

Remarque : par abus de langage, on qualifie souvent Z ou Z_{eff} de « charge » alors que ce sont des « nombres de charges », la charge du noyau étant $Z_{eff}e$ ou Ze .

3.3.2 Constante d'écran et charge effective Z_{eff} ressentie par un électron donné. Table des constantes d'écran de Slater.

L'électron écranté sera noté (i), les électrons écrantants (j).

Slater groupe les électrons en fonction de n et l.

Il calcule pour chaque groupe d'électrons, une constante d'écran $\sigma_{j \rightarrow i}$ représentant l'écranage exercé d'une part par les électrons plus internes, d'autre part par les électrons de la même sous-couche ou groupe de sous-couches⁶. Ces constantes d'écran $\sigma_{j \rightarrow i}$ sont rassemblées dans la table des constantes d'écran de Slater (*cf infra*).

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

$$\sigma_i = \sum_{j \leq i} \sigma_{j \rightarrow i}$$

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

6. On note parfois les constantes d'écran σ_{ij}

Electron « écranté » i	Ecran dû à un électron j					
	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p	4d
1s	0,31					
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

FIGURE 3.9 – Table des constantes d'écran de Slater

La charge nucléaire effective $Z_{eff(i)}$ ressentie par l'électron écranté (i) est calculée par :

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

3.3.3 Energie d'une OA dans le modèle de Slater

L'énergie d'un électron dans une OA, dans le cadre du modèle de Slater, est l'énergie d'un hydrogénoïde de charge nucléaire effective $Z_{eff(i)}$:

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

Elle dépend du nombre quantique principal n, et indirectement à travers $Z_{eff(i)}$, du nombre quantique secondaire l (sauf pour les sous-couches 2s, 2p traitées à l'identique, ainsi que 3s, 3p : pas de différence suivant l).

NB : en toute rigueur, le modèle de Slater utilise un n^* empirique à la place de n, pour ajuster les énergies aux valeurs expérimentales, et tel que : pour n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, alors $n^* = 1, 2, 3, 3,7, 4,0$ et 4,2.

nombre principal effectif n^*

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

FIGURE 3.10 – Nombre quantique principal effectif n^* du modèle de Slater

L'énergie d'une O.A. dans le modèle de Slater amélioré est corrigée en :

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

3.3.4 Energie d'un atome dans le modèle de Slater

L'énergie d'un atome dans le modèle de Slater est la somme des énergies des électrons :

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

3.3.5 Orbitales atomiques de Slater

Orbitales de Slater :

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

Forme générale d'une OA de Slater = d'une OA hydrogénoïde simplifiée :

le polynôme en r est simplifié : r^{n^*-1}

Ceci est acceptable car les oscillations du polynôme en r d'une OA hydrogénoïde sont très réduites dans l'espace pour un atome plus chargé (Z). Ceci est aussi acceptable suffisamment loin du noyau (Les oscillations diminuent avec r).

La partie angulaire reste une harmonique sphérique.

Les OA de Slater sont normalisées.

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

3.4 Classification périodique des éléments

Aujourd'hui, on connaît 95 éléments naturels et 23 éléments artificiels, soit au total 118 éléments. Les éléments naturels n'ont fini d'être découverts qu'au XXe siècle. L'origine des éléments dans l'univers n'a été comprise qu'au XXe siècle.

3.4.1 Origine des éléments chimiques dans l'univers : du Big Bang aux étoiles

3.4.1.1 La formation des éléments légers

Peu après le Big Bang (-13,7 milliards d'années) a eu lieu la « nucléosynthèse primordiale » qui a formé les noyaux des éléments légers : H (proton), He (2 protons, 2 neutrons), et des traces de Li et Be. Aux débuts de l'univers, la lumière ne pouvait pas circuler car les particules chargées étant libres, les photons étaient constamment piégés par l'interaction avec celles-ci. Environ 300 000 ans, les atomes se forment (électrons liés aux noyaux), ce qui permet aux photons de circuler librement : c'est l'origine du rayonnement qui baigne tout l'univers, aujourd'hui refroidi à 2,7 K et nommé « rayonnement fossile » ou « fond diffus cosmologique »).

Actuellement la théorie du Big Bang est la seule à rendre compte des observations : les trois preuves de la validité de cette théorie sont le fond diffus cosmologique, la récession des galaxies (attestée par le décalage vers le rouge des raies spectrales, par exemple de H,⁷) et la nucléosynthèse primordiale (abondances constatées de H et He en particulier),

7. découverte par Hubble

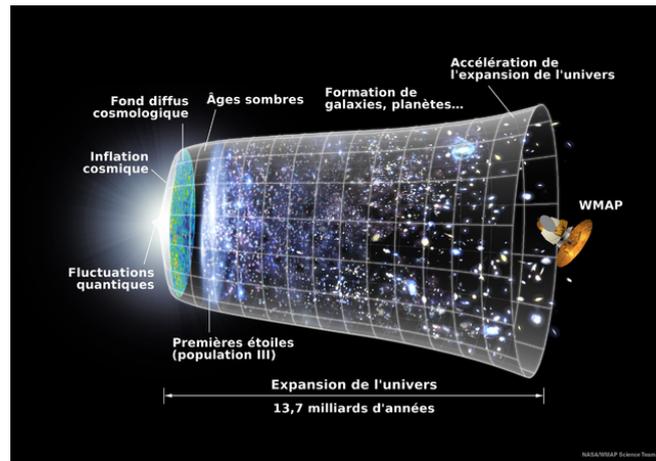


FIGURE 3.11 – Big Bang et expansion de l'univers. Source : WMAP/Nasa/Domaine public/Wikimedia Commons

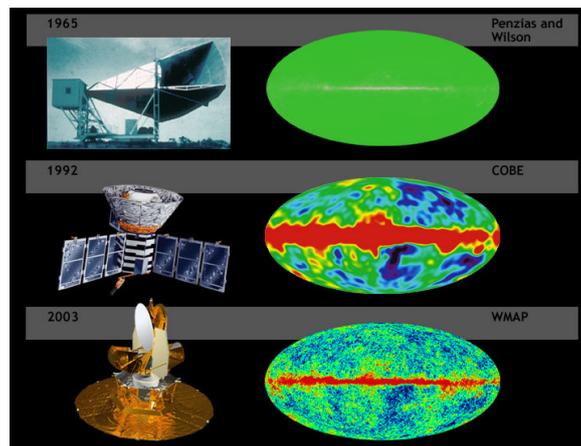


FIGURE 3.12 – Fond diffus cosmologique. Source : Nasa/Domaine public/Wikimedia Commons

3.4.1.2 La formation des éléments de $Z < Z(Fe) = 26$

Eléments de $Z < Z(Fe)$ (à l'exception de Li, Be, B) :

Ils se forment par des réactions de fusion nucléaire dans les étoiles : suivant la masse initiale de l'étoile, la température qui règne au cœur de celle-ci est plus ou moins élevée, les réactions de fusion peuvent engendrer des éléments de Z plus ou moins élevé.

Ainsi, au cœur du Soleil, la température de 15 millions de degrés rend possible la fusion de l'hydrogène en hélium : 600 millions de tonnes de H par seconde sont converties en He!

Les deux grands types de réactions qui transforment l'hydrogène en hélium sont le cycle pp (pour proton-proton) qui domine dans les étoiles de petite masse (comme le Soleil) et le cycle CNO (pour Carbone-Azote-Oxygène qui agissent globalement comme catalyseurs) dans les étoiles de grande masse.

Quand l'Hydrogène est épuisé, si l'étoile est suffisamment massive, elle va subir un ef-

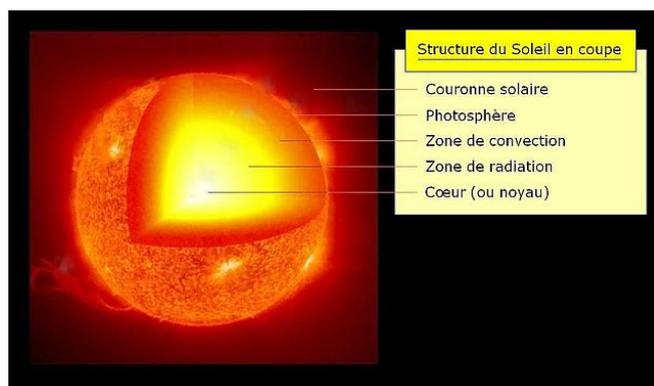


FIGURE 3.13 – Structure du Soleil. Source : Wikipedia/Kokin/domaine public

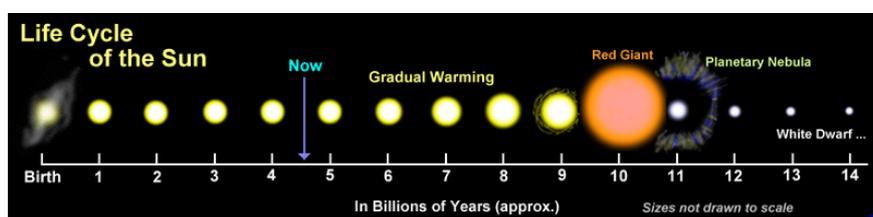


FIGURE 3.14 – Evolution du Soleil ("cycle de vie").Source : Wikipedia/Tablizer traduit par Kokin/ GNU FDL 1.2 ou CC BY-SA 3.0

fondrement gravitationnel (la fusion ayant cessé) engendrant une augmentation de la température du cœur qui permet le déclenchement de la réaction de fusion suivante : celle de l'Hélium, cet amorçage de la fusion provoquant une dilatation (ainsi le Soleil deviendra une Géante rouge). Suivant la masse de l'étoile, la succession des réactions de fusion se poursuit, éventuellement jusqu'au Fer.

Pour des étoiles de masse comprise entre 0,5 et 7 masses solaires environ) :

Il faut une augmentation de température du cœur à $2 \cdot 10^{18}$ K pour que s'amorce la fusion de He : l'étoile devient alors une géante rouge.

Puis à une température du cœur $T = 7 \cdot 10^{18}$ K : C et O fusionnent, donnant Ne, Mg et Si.

NB : l'hélium « brûle » (fusionne) dans le cœur selon la réaction « triple alpha » (trois noyaux d'hélium) pour former du carbone puis de l'oxygène, du néon et du magnésium par de nouvelles captures de noyaux d'hélium.

Pour des étoiles de masse comprise entre 8 et 12 masses solaires :

après la fusion de l'hydrogène, puis de l'hélium dans le cœur, le carbone peut fusionner pour former des atomes jusqu'au silicium.

Au delà de 12 masses solaires : l'oxygène fusionne dans le cœur de l'étoile. Ainsi de suite jusqu'au fer.

Ainsi, à mesure qu'elle avance en âge, l'étoile acquiert une structure interne « en oignon » : les couches les plus externes, où la température atteinte est la plus basse, contenant encore de l'hydrogène, les couches de plus en plus internes contenant des éléments de plus en plus lourds et le cœur contenant les noyaux plus lourds.

La formation de Li, B, Be :

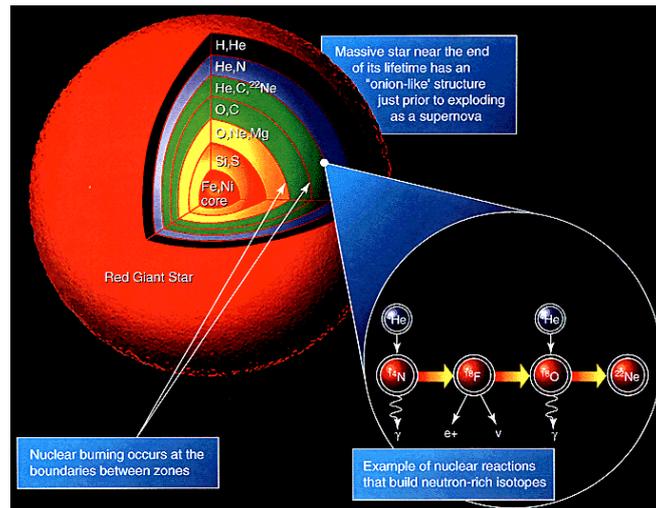


FIGURE 3.15 – Nucléosynthèse dans une étoile massive : en fin de vie, structure "en oignon". Source : Wikimedia Commons/Domaine public

Ces éléments légers, produits en faible quantité lors du Big Bang mais également consommés par des désintégrations dans les étoiles, sont produits à nouveau dans les nuages interstellaires par des réactions de *spallation* (décomposition d'un noyau en particules et noyau plus léger) lors de l'interaction du rayonnement cosmique avec des noyaux de C, de N et de O.

3.4.1.3 La formation des éléments de $Z > Z(Fe) = 26$:

Domaine de stabilité des noyaux : quantités relatives de protons et de neutrons assurant la stabilité d'un noyau.

Le graphe représentant l'énergie de liaison par nucléon admet un maximum pour le nombre de nucléons du fer ($Z = 26$), qui est donc le plus stable de tous les noyaux existants.

Les éléments plus lourds que le fer ne peuvent donc pas être formés par fusion nucléaire de noyaux plus légers. Ils se forment par d'autres processus, comme la capture neutronique (processus S (Slow) ou R (Rapid)) lors de l'explosion d'étoiles massives (nommées *supernovae*).

3.4.2 Abondance des éléments chimiques

3.4.2.1 Abondance dans l'univers

Lors de la nucléosynthèse primordiale (% en masse) :

75% d'Hydrogène 1H , environ 25% d'Hélium 4He , environ 0,01% de Deuterium, des quantités traces de Lithium and Beryllium. Ces abondances sont issues des modèles.

Aujourd'hui : 1 atome d'hélium pour 10 atomes d'hydrogène, soit en % en masse : environ 73% H, 25% He, 2% autres éléments. Ces abondances sont déterminées notamment par l'analyse des spectres des étoiles et du milieu interstellaire.

En effet, l'Hydrogène a été partiellement consommé par les réactions de fusion nucléaire dans les étoiles, alors que l'Hélium est à la fois produit par la fusion de H et consommé

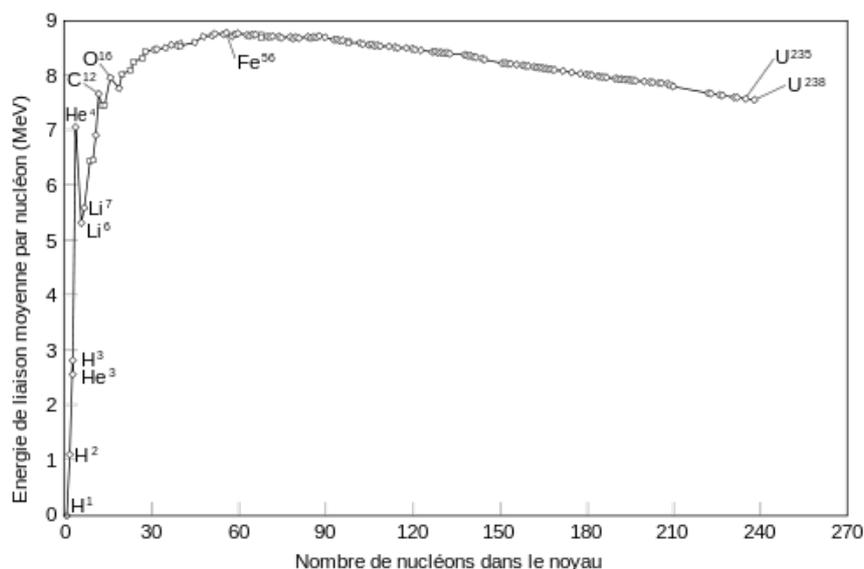


FIGURE 3.16 – Energie de liaison d’un noyau par nucléon. Source : Wikimedia Commons/Eric Bajart/CC BY-SA ou GFDL. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Binding_energy_curve_-_common_isotopes_FR.svg

par sa propre fusion pour donner des éléments plus lourds, de sorte que son % est resté pour le moment à peu près constant.

3.4.2.2 Abondance dans le système solaire

Les masses des planètes étant très inférieures à celle du Soleil, les abondances des éléments dans le système solaire reflète leur abondance dans le Soleil.

Abondances en % en nombre d’atomes⁸ : 91% H, 8.9% He, puis C,N,O

Abondances en % en masse⁹ : 73,9% H, 24,8% He, 1,2% autres

Ces abondances sont déterminées par l’analyse du spectre solaire et l’analyse de météorites.

8. <http://ie.lbl.gov/chem2.pdf>

9. <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1010/1010.2746.pdf>

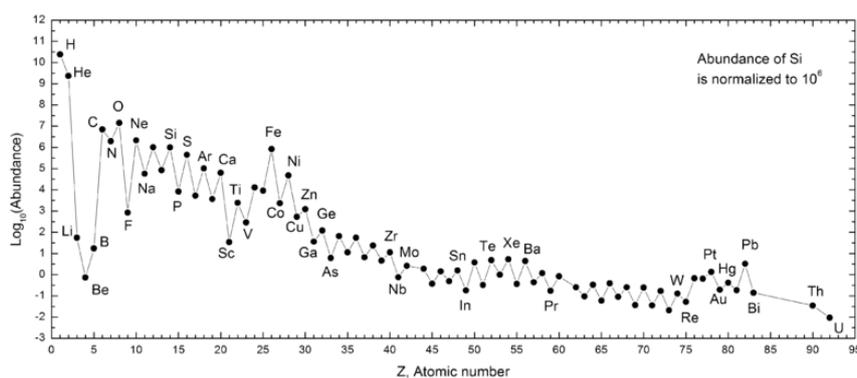


FIGURE 3.17 – Abondance des éléments dans le système solaire. Source : Wikimedia Commons/Sitka1000/CC BY-SA 3.0.<http://en.wikipedia.org/wiki/File:SolarSystemAbundances.png>

3.4.2.3 Abondance sur Terre

% en masse (en atomes)¹⁰ :

O 49,5 % (53,3%) : la moitié de la masse

Si 25,7 % (15,9%) : le quart de la masse (silicates : sables, argiles (motifs SiO_4))

Al 7,5 % (4,6%)

Fe 4,7 % (1,5%)

10. Bernard M. *Chimie minérale*. Dunod

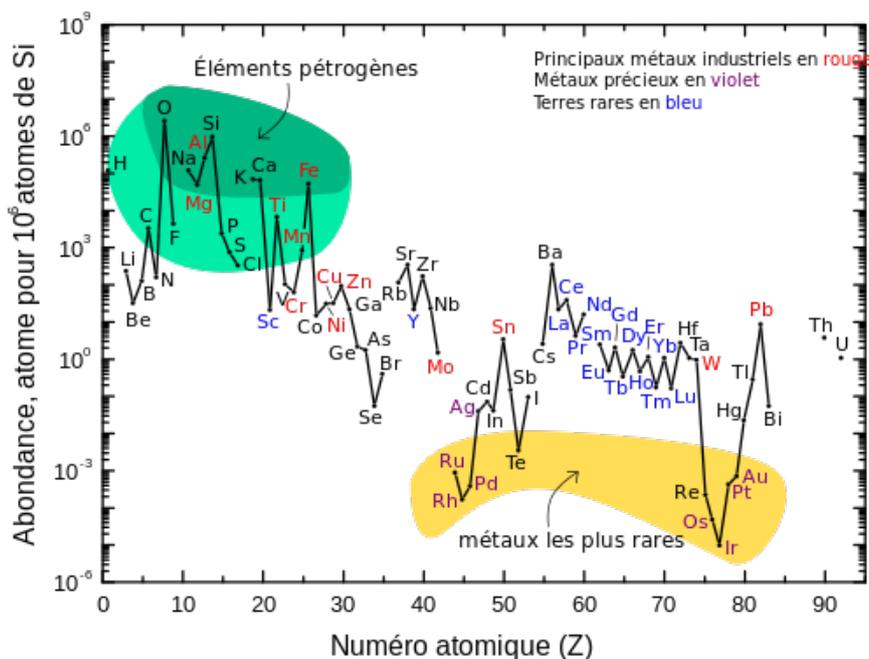


FIGURE 3.18 – Abondance des éléments dans l'écorce terrestre. Source : Wikimedia Commons/Rhadamante/CC BY-SA 3.0.http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Elemental_abundances_-_fr.svg

3.4.3 Historique de la découverte et de la classification des éléments

Jusqu'au XVIII^e siècle, seuls quelques éléments étaient connus, à travers l'usage de techniques (« chimie empirique »). Les éléments ont été découverts au cours de la préhistoire puis de l'Histoire dans divers contextes non scientifiques. C'est seulement à partir du XVIII^e siècle que l'isolation de nouveaux éléments (en fait, le corps simple constitué de l'élément) a fait l'objet d'investigations scientifiques.

- 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 XVIII^e siècle, qui date la naissance de la chimie moderne (Lavoisier), de nombreux autres éléments furent découverts.
- au XX^e siècle s'achève la découverte des éléments naturels (lanthanides, actinides)

3.4.4 Historique de la classification périodique

Le chimiste français Lavoisier fut le premier à tenter de classer les éléments alors connus.

Au XIXe siècle, la découverte de nombreux nouveaux éléments et l'essor de la chimie incita les chimistes à tenter de classer ces éléments en familles en fonction de leurs propriétés physiques et chimiques. Plusieurs tentatives eurent lieu dans la décennie 1860-1870 (classifications de Newlands -octaves-, Chancourtois-vis tellurique-, Meyer...) mais c'est le tableau périodique du chimiste russe Dimitri Mendeleïev (1869) qui remporta la plus de succès.

Mendeleïev classa les éléments par masse atomique croissante¹¹ en plaçant sur une même ligne¹² de éléments de propriétés analogues. Il eût l'idée à procéder à des inversions pour prioriser l'analogie de propriétés sur la succession des masses, ce qui s'explique aujourd'hui par le classement par numéro atomique Z croissant. Il eût également l'idée de laisser des cases vides en prévision d'éléments qui n'avaient pas encore été découverts. Ainsi, il prévit l'existence et les propriétés d'un élément situé sous l'aluminium qu'il nomma ekaaluminium, élément effectivement découvert quelques années plus tard et nommé Gallium ; et de même, un élément sous le silicium qu'il nomma ekasilicium (Germanium). C'est le physicien anglais Henry Moseley qui proposa en 1913 de classer les éléments par numéro atomique Z croissant.

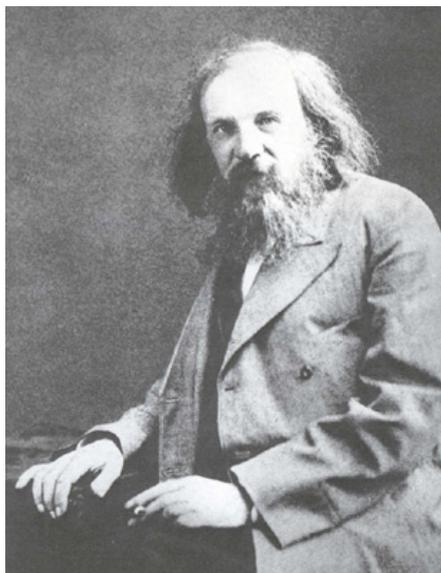


FIGURE 3.19 – Dimitri Mendeleev

FIGURE 3.20 – Le tableau périodique de Mendeleev

3.4.5 Principes d'édification de la CP actuelle

3.4.5.1 Principes de construction :

— Les éléments sont classés par numéro atomique Z croissant.

11. aujourd'hui, par numéro atomique Z croissant

12. aujourd'hui, une même colonne

- Une nouvelle ligne est entamée de façon à placer les éléments de propriétés analogues dans une même colonne. Chaque nouvelle ligne correspond à une nouvelle valeur du nombre quantique principal n de valence.

Le terme *périodique* vient de la périodicité des propriétés chimiques, d'une ligne à l'autre.

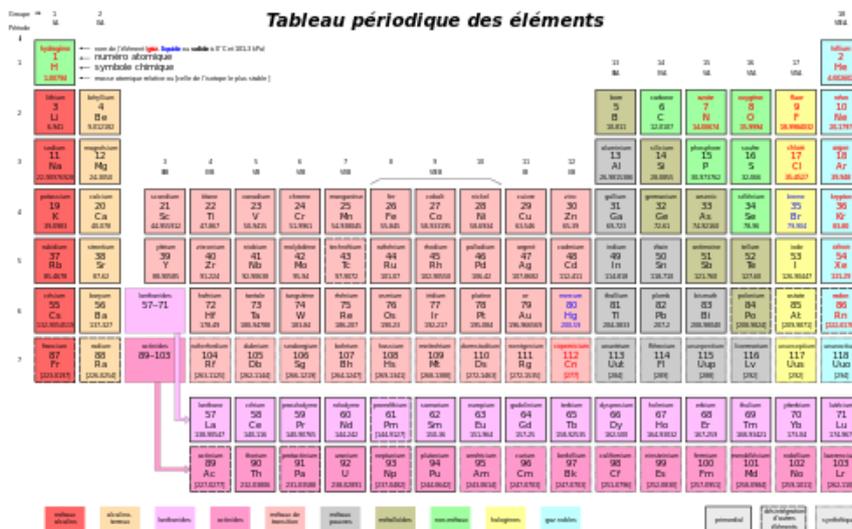


FIGURE 3.21 – Tableau périodique des éléments

3.4.6 Description de la CP : périodes, familles, blocs

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.

3.4.7 Corps simples des éléments

Les éléments en se rencontrent pas sous fore d'atomes dans la nature, sauf les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr, Xe). On les rencontre sous forme de *corps simples* (contenant un seul élément) ou de *corps composés* (contenant plusieurs éléments) Les corps simples des éléments peuvent être :

- des métaux (pour la majorité des éléments, sauf en haut à droite),
- des non métaux : semi-métaux (B), semi-conducteurs (Si, Ge), molécules (O_2 , F_2 , S_8 etc.), pour les éléments situés en haut à droite
- des atomes : gaz rares

3.4.8 Evolution des propriétés atomiques

3.4.8.1 Charge nucléaire effective (cf modèle de Slater)

Rappel de la définition : charge nucléaire effective Z_{eff}

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

Evolution dans la classification périodique :

A mesure que l'on avance dans la classification, Z croît.

Lorsqu'on parcourt une ligne (plus d'électrons écrantants), la constante d'écran ressentie par un électron croît aussi .

Lorsqu'on parcourt une colonne, Z croît, la constante d'écran augmente brusquement d'une ligne à l'autre car les électrons précédemment de la même couche deviennent des électrons internes donc l'écran augmente brusquement.

Entre les deux, la croissance de Z l'emporte plus ou moins de sorte que :

- le long d'une ligne, Z_{eff} croît,
- le long d'une colonne, Z_{eff} croît mais peu ou stagne.

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

FIGURE 3.22 – Charge nucléaire effective des électrons externes

3.4.8.2 Rayon atomique et autres rayons

3.4.8.3 Rayon d'une orbitale : Slater

Un atome n'a pas de limite (la probabilité de présence des électrons tend vers zéro à l'infini). La définition du rayon d'un atome ne peut donc être que conventionnelle. On adoptera comme définition, le *rayon du maximum de la densité radiale pour une orbitale atomique de Slater*. On admet :

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

où $a_0 = 0,0529$ nm rayon de la première orbite de Bohr.

Ordres de grandeur, de H à U : 30 à 300 pm.

Evolution dans la classification périodique :

A mesure que l'on avance dans la classification, Z_{eff} croît.

Lorsqu'on parcourt une ligne, Z_{eff} croît mais n est constant. Donc r décroît.

Lorsqu'on parcourt une colonne, Z_{eff} croît, mais n augmente d'une unité d'une ligne à l'autre car on entame une nouvelle couche. n l'emporte sur Z_{eff} .

Conclusion :

- le long d'une ligne, r décroît,
- le long d'une colonne, r croît.

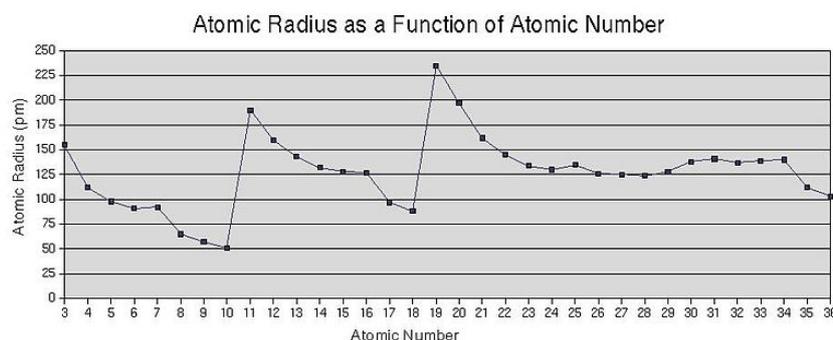


FIGURE 3.23 – Rayon atomique. Source : Wikimedia Commons/Joseph Zullo et Thomas Levine/GNU FDL 1.2 ou ultérieure, ou Creative Commons BY-SA 3.0

3.4.8.4 Rayons covalents

Dans une molécule diatomique de corps simple (ex. O_2), on peut définir un rayon covalent comme la moitié de la distance entre les deux noyaux.

3.4.8.5 Rayons métalliques

Dans un cristal métallique (un métal), on peut définir un rayon métallique comme la moitié de la distance entre deux noyaux.

3.4.8.6 Rayons ioniques

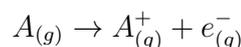
Dans un cristal ionique, constitué de cations et d'anions, on peut définir un rayon ionique pour chacun, à partir des cartes de densité électronique (courbes d'isodensité).

3.4.8.7 Energie d'ionisation (EI_1 , EI_2 , 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 » :



Evolution dans la classification périodique :

Lorsqu'on parcourt une ligne, Z_{eff} croît donc il est plus difficile d'arracher un électron. Lorsqu'on parcourt une colonne, les électrons externes peuplent une couche externe de n croissant donc sont moins liés au noyau, ils deviennent plus faciles à arracher.

Conclusion : tendance générale (avec exceptions)

- le long d'une ligne, EI croît,
- le long d'une colonne, EI décroît.

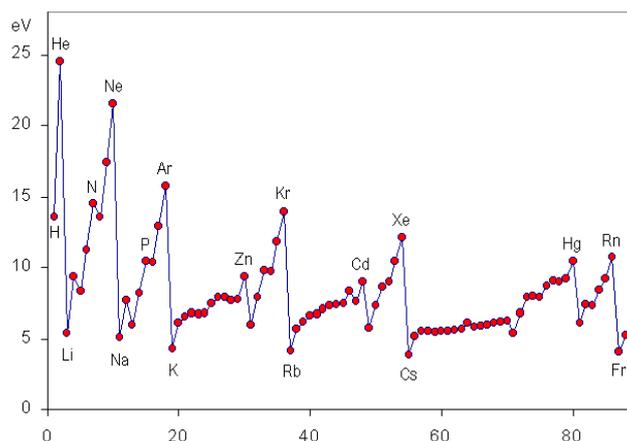
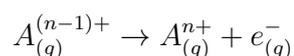


FIGURE 3.24 – Evolution des énergies de première ionisation. Source : Wikimedia Commons/Tsemii et Svante/GNU FDL 1.2 ou ultérieure ou Creative Commons BY-SA 3.0.

Energie de $n^{\text{ième}}$ ionisation EI_n : définition

L'énergie de $n^{\text{ième}}$ ionisation EI_n d'un atome est l'énergie à fournir à l'ion chargé $(n-1)^+$ gazeux à 0 K pour lui arracher un électron externe au repos. Elle est positive.

C'est la variation d'énergie interne du système à 0 K, associée à la « réaction » :

**Comparaison des énergies d'ionisation successives**

Les énergies d'ionisation successives sont croissantes : à mesure que l'ion est plus chargé, il retient plus l'électron donc celui-ci est de plus en plus difficile à arracher.

Evolution dans la classification périodique :

Les énergies d'ionisation successives varient comme $EI = EI_1$.

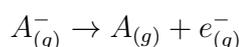
H 13,6 (1310)							He 24,6 (2370) 54,5 (5250)
Li 5,4 (519) 75,8 (7300)	Be 9,3 (900) 18,2 (1760)	B 8,3 (799) 25,1 (2420)	C 11,3 (1090) 24,4 (2350)	N 14,5 (1400) 29,7 (2860)	O 13,6 (1310) 35,2 (3390)	F 17,4 (1680) 35,0 (3370)	Ne 21,6 (2080) 41,0 (3950)
Na 5,1 (494) 47,3 (4560)	Mg 7,6 (736) 15,0 (1450)	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 (1520) 27,7 (2665)
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 (1350) 24,4 (2350)
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 (1170) 21,2 (2046)
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 (1040)

FIGURE 3.25 – Energies de première et deuxième ionisation en eV/atome (en kJ/mol)

3.4.8.8 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 » :



Si elle est positive, cela signifie que l’anion A^- est stable (existe) par exemple F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Si elle est négative il n’est pas stable.

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)

FIGURE 3.26 – Affinité électronique (eV)

Evolution dans la classification périodique :

Identique à celle de EI, avec quelques exceptions

Lorsqu’on parcourt une ligne, Z_{eff} croit donc il est plus difficile d’arracher l’électron. Lorsqu’on parcourt une colonne, l’électron ajouté peuple une couche externe de n croissant donc est moins lié au noyau.

Conclusion : tendance générale (avec exceptions)

- le long d'une ligne, AE croît,
- le long d'une colonne, AE décroît.

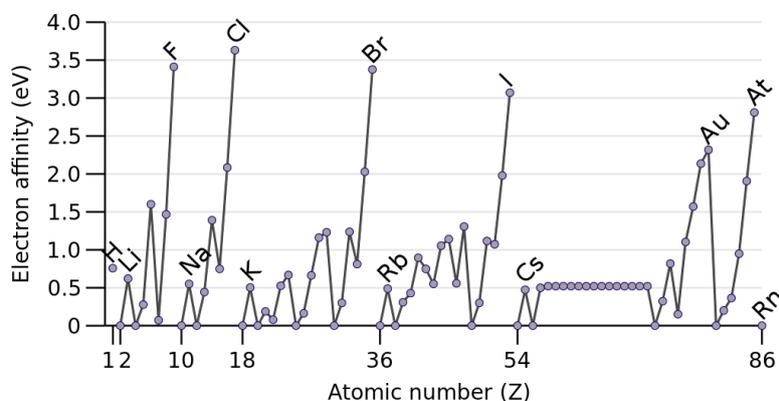


FIGURE 3.27 – Evolution de l’Affinité électronique

3.4.8.9 Electronegativité

Electronegativité : définition qualitative

L’électronégativité est la tendance d’un atome à attirer les électrons, que ce soit dans une liaison covalente avec un autre atome ou pour former un anion.

Intérêt : par exemple, prévoir la polarité des liaisons (cf chapitre 4).

Définitions quantitatives : il y a trois échelles d’électronégativité.

Définition de Pauling¹³ :

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

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

NB : Ultérieurement, la valeur de $\chi(H)$ sera changée pour 2,2.

13. Pauling, L. (1932). "The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms". Journal of the American Chemical Society. 54 (9) : 3570–3582. Bibcode :1932JChS..54.2610C. doi :10.1021/ja01348a011

Définition de Mulliken ¹⁴ :

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

Définition d'Allred-Rochow ¹⁵ :

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

r_{cov} rayon covalent.

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

FIGURE 3.28 – Electronégativité (échelle de Pauling)

Evolution dans la classification périodique :

L'évolution se prévoit aisément en utilisant l'échelle de Mulliken : on voit que *l'électronégativité varie comme E_i et AE* .

- le long d'une ligne, χ croît,
- le long d'une colonne, χ décroît.

14. Mulliken, R. S. (1934). "A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities". *Journal of Chemical Physics*. 2 (11) : 782–793. Bibcode :1934JChPh...2..782M. doi :10.1063/1.1749394.

15. Allred, A. L.; Rochow, E. G. (1958). "A scale of electronegativity based on electrostatic force". *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 5 (4) : 264–268. doi :10.1016/0022-1902(58)80003-2.

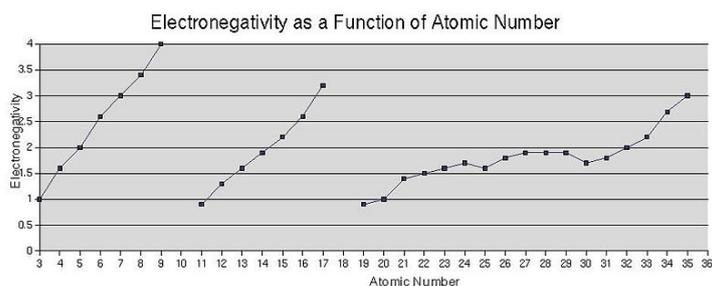


FIGURE 3.29 – Evolution de l'électronégativité. Source : Wikimedia Commons/DePiep/CC BY-SA 3.0

3.4.9 Propriétés chimiques des familles et séries

3.4.9.1 Bloc s

H : couche de valence $1s^1$

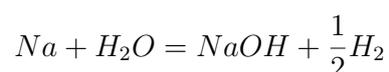
- corps simple = molécule diatomique H_2 dihydrogène, gazeux à T et P ordinaires.
- hydrures : composés ioniques contenant l'anion hydrure H (ex. LiH hydrure de lithium). Les hydrures sont très réducteurs.
- dérivés covalents d'éléments du bloc p non-métalliques (avec O, S, Cl : ex. H_2O , H_2S , HCl)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

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



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

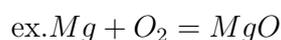
En effet ils donnent facilement le cation chargé une fois M^+ : Li^+ , Na^+ , K^+ . (ns^1 et énergie d'ionisation EI faible par conséquent).

Alcalinoterreux : Be, Mg, Ca etc. couche de valence ns^2

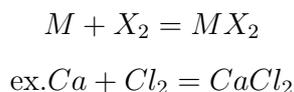
Les alcalino-terreux ont une chimie analogue à celle des alcalins, on les rencontre sous deux formes :

– corps simple métallique : métaux très réducteurs, un peu moins que les alcalins.

Réaction avec O_2 pour donner l'oxyde, basique :



réaction avec les dihalogènes X_2 pour donner l'halogénure MX_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)

3.4.9.2 Bloc p

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).

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-})

B : $2s^22p^1$ 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+} .

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 HNO_3

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)

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

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 : $HClO, HClO_2, HClO_3, HClO_4$

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 .

3.4.9.3 Bloc d

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. $Fe(CO)_5$

3.4.9.4 Bloc f

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).

