

Université Moulay Ismail
Faculté des sciences Meknès
Département de chimie

FILIERE BCG. (S1)

Cours Atomistique

Présenté par :

Pr. Zouhairi Mohammed

Année universitaire 2023 /2024

Chapitre I : Généralité sur la structure de l'atome

Dans la théorie atomique élaborée par Dalton au début du 19^{ème} siècle, l'atome constitue la partie indivisible de la matière. Par des méthodes physiques, on a pu ultérieurement décomposer l'atome en plusieurs constituants appelés particules élémentaires qui seront décrites dans ce chapitre.

I. Constituants de l'atome

L'atome est formé d'un noyau chargé positivement autour duquel gravitent des électrons.

I.1 Electron

C'est une particule élémentaire chargée négativement. L'électron est caractérisé par :

- Sa masse $m_e = 0,911 \cdot 10^{-30} \text{ Kg}$
- Sa charge électrique $q_e = -e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb (C)}$

I.2 Noyau

Le noyau est assimilable à une sphère de très petite dimension ($r = 10^{-14} \text{ m}$), le rayon de l'atome étant de l'ordre de l'Angström ($1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Il est constitué essentiellement de protons et de neutrons.

a- Proton

C'est une particule élémentaire chargée positivement et de charge égale à celle de l'électron. Le proton est caractérisé par :

- Sa masse $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} = 1836 m_e$
- Sa charge électrique $q_p = +e = +1,602 \cdot 10^{-19} \text{ (C)}$

b- Neutron

C'est une particule matérielle non chargée dont la masse est sensiblement égale à celle du proton :

- $q_n = 0$
- $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} \approx m_p$

c- Remarques importantes

- La masse du proton est 1836 fois la masse de l'électron. Ainsi la masse d'un atome sera pratiquement égale à celle de son noyau.
- L'atome étant électriquement neutre (non chargé), il y aura autant d'électrons (charges négatives) que de protons (charges positives).

d- Conclusion

L'atome est constitué d'un noyau chargé positivement (charge des protons) entouré d'électrons (charges négatives), le noyau étant formé de deux constituants fondamentaux : le proton et le neutron appelés **nucléons**.

II. Caractéristiques de l'atome

L'atome, élément fondamental de la matière possède des caractéristiques telles que le numéro atomique, le nombre de masse, etc...

II.1. Numéro atomique ou nombre de charge

a- Définition

Le N° atomique, noté **Z**, représente le nombre de **protons** que contient le noyau d'un atome. Il désigne également le nombre d'électrons si l'atome ne porte pas de charge électrique. Pour un atome chargé appelé ion, **Z** représente le nombre de protons.

b- Exemple

Si $Z = 8$ et l'atome n'est pas chargé, l'atome contient alors 8 protons et 8 électrons. La charge du noyau sera $8(+e)$, celle des électrons sera $8(-e) \Rightarrow$ la charge de l'atome = $8e - 8e = 0$

II.2. Nombre de masse

Le nombre de masse, noté **A**, est le nombre de nucléons (protons et neutrons) qui constituent le noyau de l'atome :

$$A = \sum \text{protons} + \sum \text{neutrons}$$

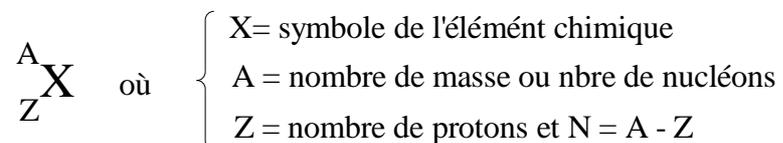
$$\text{comme } Z = \sum \text{protons}$$

$$\text{on pose } N = \sum \text{neutrons}$$

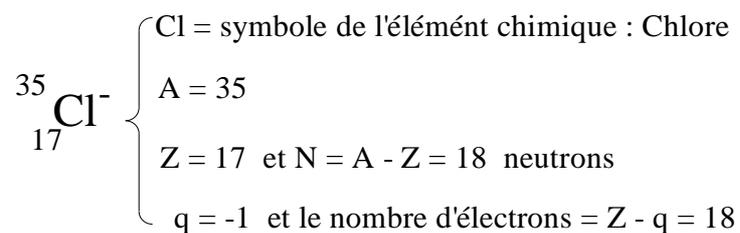
$$\text{on aura alors } A = Z + N$$

II.3. Notation d'un atome

En général, on représente un atome (= élément chimique) **X** par la notation suivante :



Exemple :



III. Les isotopes

a- Définition des isotopes (ou nucléides)

On appelle isotopes d'un même élément, des atomes qui ont le même numéro atomique **Z** et des nombres de masse **A** différents.

Les isotopes d'un même élément ne diffèrent donc que par le nombre de neutrons.

b- Exemple

| Elément chimique | Isotopes | Nbre de masse A | N° atomique Z | Nbre de neutrons N |
|------------------|---------------------|-----------------|---------------|--------------------|
| ${}^A_6\text{C}$ | ${}^{12}_6\text{C}$ | 12 | 6 | 6 |
| | ${}^{13}_6\text{C}$ | 13 | 6 | 7 |
| | ${}^{14}_6\text{C}$ | 14 | 6 | 8 |

Il faut remarquer que les isotopes de l'hydrogène (H) ont des noms et parfois des symboles différents.



c- Masse atomique d'un élément:

On appelle masse atomique la masse d'un atome. La masse atomique d'un élément chimique est la masse d'une mole d'atomes, appelée aussi : masse molaire atomique soit **la masse de N_{av} atomes**. N_{av} étant le Nombre d'Avogadro égale à $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

d- Conséquences

Les isotopes d'un même élément ont des masses atomiques différentes. Il est donc intéressant, pour des applications en chimie, de connaître la masse atomique de l'élément considéré.

Dans la nature les éléments se trouvent sous forme d'un mélange d'isotopes avec des pourcentages fixes. La masse atomique d'un élément chimique est la moyenne des masses atomiques de ses isotopes multipliées par leur abondance relative (ou pourcentage).

$$M_{\text{moy}} = \frac{\sum_{i=1}^i X_i \cdot M_i}{100} \quad \text{avec} \quad \sum_i X_i = 100$$

M_{moy} : masse atomique moyenne de l'élément

M_i : masse de l'isotope i .

X_i : l'abondance relative (massique) ou pourcentage (%) de l'isotope i dans le mélange isotopique.

Exemple :

Le chlore naturel, Cl, existe sous forme de deux isotopes :



$$M_{\text{Cl}} = 34,97 \cdot \frac{75,4}{100} + 36,97 \cdot \frac{24,6}{100} = 35,46\text{g} / \text{mol}$$

IV. La cohésion du noyau

Pour mieux définir l'énergie de liaison du noyau, il est nécessaire de définir tout d'abord l'unité de masse atomique et le défaut de masse.

IV.1. Unité de masse atomique

a- Définition

On définit l'unité de masse atomique (**u.m.a**) comme le douzième de la masse d'un atome de carbone $^{12}_6\text{C}$.

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12} \times (\text{masse d'un atome } ^{12}_6\text{C})$$

Par définition, une mole d'atomes de carbone $^{12}_6\text{C}$ pèse 12g. Or une mole d'atomes de $^{12}_6\text{C}$ contient N_{av} (nombre d'Avogadro) d'atomes. Avec $N_{av} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Donc N_{av} atomes de carbone $^{12}_6\text{C}$ pèse 12g.

D'où

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_{av}} \text{ g} = 1,6604 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

b- Exemple

La masse d'un proton $m_p = 1,673 \cdot 10^{-24} \text{ g} \rightarrow m_p = 1,0073 \text{ u.m.a}$

IV.2. Défaut de masse

a- Définition

Le défaut de masse noté Δm correspond à une libération d'énergie E absorbée par les nucléons eux-mêmes lors de la formation d'un noyau **stable** $^A_Z X$

La masse d'un noyau est toujours inférieure à la somme des masses de nucléons (protons et neutrons) qui le compose. La différence est le défaut de masse : $\Delta m = Zm_p + Nm_n - m_{\text{noy}}$

b- Exemple

- ✓ La masse du noyau d'atome d'hélium ^4_2He est : $m_{\text{noy}} = 4,0026 \text{ u.m.a}$
- ✓ La somme des masses des nucléons qui forment ce noyau est :

$$2m_p + 2m_n = 2 \times \frac{1,673 \cdot 10^{-24}}{1,6604 \cdot 10^{-24}} + 2 \times \frac{1,675 \cdot 10^{-24}}{1,6604 \cdot 10^{-24}} = 2 \times 1,0073 + 2 \times 1,0087 = 4,0319 \text{ u.m.a}$$

On voit que : $4,0026 \text{ u.m.a} = m_{\text{noy}} < 4,0319 \text{ u.m.a} = 2m_p + 2m_n$

$$\Delta m = 4,0319 - 4,0026 = 0,0293 \text{ u.m.a}$$

IV.3. Energie de liaison du noyau

a- Définition

L'énergie de liaison du noyau, noté ΔE , est l'énergie dégagée lors de la formation du noyau à partir de ses nucléons :

$$Z \text{ protons} + N \text{ neutrons} \xrightarrow{\Delta E} \text{noyau}$$

Elle représente également l'énergie à fournir au noyau pour le décomposer en protons et neutrons. ΔE est donnée par la relation d'Einstein : $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$

Δm : le défaut de masse C : la vitesse de la lumière (ou célérité), $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

b- Exemple

Calcul de l'énergie de cohésion du noyau de l'atome d'oxygène ${}^{16}_8\text{O}$.

Données : $m_p = 1,0073 \text{ u.m.a}$ ${}^{16}_8\text{O} \Rightarrow Z = 8 \text{ protons et } N = 8 \text{ neutrons}$

$m_n = 1,0087 \text{ u.m.a}$ $m_{\text{noy}} = 15,9905 \text{ u.m.a}$

Donc : $\Delta m = 8m_p + 8m_n - m_{\text{noy}} = 0,137 \text{ u.m.a}$

Dans le Système International (S.I), ΔE s'exprime en Joule (J) lorsque Δm est en Kg et C en m/s.

$$\Delta m = 0,137 \times 1,6604 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} = 0,227 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$C = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$\text{D'où } \Delta E = 0,227 \cdot 10^{-27} \times (3 \cdot 10^8)^2 = 2 \cdot 10^{-11} \text{ J}$$

c- Remarques

Afin de comparer les énergies de cohésion des divers noyaux, il est intéressant de calculer l'énergie de **cohésion par nucléon** $\Delta E'$ qui est égale à l'énergie de cohésion divisé par le nombre de nucléons A .

$$\Delta E' = \frac{\Delta E}{A}$$

Dans le noyau ${}^{16}_8\text{O}$

$$\Delta E' = \frac{\Delta E}{16} = \frac{2 \cdot 10^{-11}}{16} = 1,25 \cdot 10^{-12} \text{ J}$$

IV.4. Réactions nucléaires et énergies mises en jeu

Nous avons symbolisé un élément chimique par ${}^A_Z X$. On peut aussi étendre cette notation aux particules élémentaires : Electron : ${}^0_{-1}e$ (masse négligeable), neutron : 1_0n (charge nulle) et proton : 1_1p ou 1_1H (noyau d'hydrogène).

Dans les réactions nucléaires, où se forment de nouvelles espèces chimiques et parfois des particules élémentaires, Il y a conservation des nombres de charges et des nombres de masses. La somme des A et des Z sera constante dans chaque nombre.

Exemple : ${}^{14}_7N + {}^4_2He \rightarrow {}^{17}_8O + {}^1_1H$ (14 + 4 = 17 + 1) et (7 + 2 = 8 + 1)

Les réactions nucléaires mettent en jeu des énergies considérables. En effet, la formation d'un noyau à partir des ses nucléons (protons et neutrons), s'accompagne de la libération d'une grande quantité d'énergie qui est l'énergie de liaison du noyau.

a- Réactions de fission :

C'est la réaction au cours de laquelle il y a rupture de certains noyaux lourds (exemple l'Uranium) en deux noyaux renfermant un nombre moyen de nucléons de masses comparables, libère de l'énergie.

Ce type de réactions se produit dans les réacteurs nucléaires et dans ka bombe atomique.

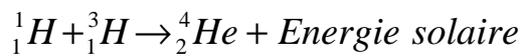
Exemple : bombardement de l'uranium 235 par les neutrons.



b- Réactions de fusion :

Ce type de réactions donne lieu à la réunion de deux noyaux légers en un noyau plus lourd avec libération d'énergie. Elles nécessitent une énergie d'activation très élevée. C'est le type de réaction qui intervient dans la bombe à hydrogène, la réaction étant amorcée par une très haute température (bombe A)

Exemple : l'énergie solaire provient d'une réaction de fusion. Le combustible étant l'hydrogène et le produit obtenu est l'hélium.



Chapitre II : La théorie quantique et l'atome de Bohr

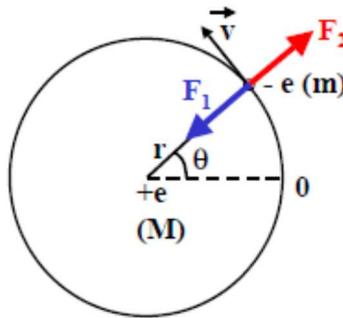
I. Modèle classique de Rutherford

a- Présentation

Le modèle de Rutherford identifie la structure de l'atome à un système planétaire : le noyau immobile joue le rôle du soleil et les électrons celui des planètes. Le noyau porte une charge positive Ze^+ et la neutralité électrique est assurée par Z électrons, la cohésion de l'atome étant assurée par les forces d'attraction électrostatique entre le noyau et les électrons.

b- Application du modèle à l'atome d'hydrogène

L'atome H comporte un électron (-e) et un proton (+e) constituant ainsi un système isolé. Rutherford a supposé que l'électron décrit une trajectoire circulaire autour du noyau supposé fixe.



Les lois de la mécanique classique permettent de calculer l'énergie totale (E_T) de l'électron sur cette trajectoire.

Energie totale : $E_T = \text{Energie cinétique } E_c + \text{Energie potentielle } E_p$

➤ calcul de E_c :
$$E_c = \frac{1}{2} m_e v^2$$

m_e : est la masse de l'électron et v : sa vitesse

Sur son orbite, l'électron est soumis à deux forces :

✓ Une force d'attraction électrostatique \vec{F}_1 :

$$F_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_p q_e}{r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}$$

ϵ_0 : est la permittivité du vide et $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9$ (S.I.)

✓ Une force centrifuge \vec{F}_2 : $F_2 = m_e \gamma_N = m_e \frac{v^2}{r}$

Les deux forces sont radiales et de sens opposés. Donc l'équilibre de l'électron sur sa trajectoire se traduit par : $|\vec{F}_1| = |\vec{F}_2|$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \Rightarrow v^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{m_e r}$$

D'où : $E_c = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$

➤ **Calcul de l'énergie potentielle E_p**

L'énergie potentielle est due à la position de l'électron dans le champ électrique du noyau.

Le potentiel V crée par la charge du noyau à une distance r est :

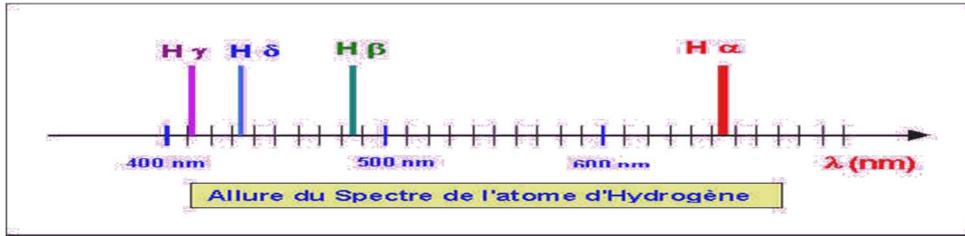
$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e}{r} \quad \text{Or } E_p = Vq_e = -Ve \Rightarrow E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

Soit l'énergie totale : $E_T = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$

c- Insuffisances du modèle de Rutherford

◆ Le modèle atomique proposé par Rutherford ne permettait pas de surmonter une difficulté radicale : Si le mouvement des électrons autour du noyau d'un atome est soumis aux lois de la mécanique et l'électrodynamique classiques, les électrons devraient émettre un rayonnement continu. Ce rayonnement s'effectue avec perte d'énergie de l'électron qui doit ainsi décrire une spirale et progressivement tomber sur le noyau. Ce qui ne se produit jamais.

◆ Ce modèle ne permettait pas non plus d'interpréter le spectre d'absorption des atomes. Pour l'atome d'hydrogène par exemple, ce modèle prévoit un spectre continu ($E_T = f(r)$), mais en fait le spectre de l'hydrogène est discontinu (spectre de raies) : Dans le domaine de la lumière visible ($400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) ce spectre est composé de 4 raies :



II. Modèle de Bohr pour l'atome d'hydrogène

a- Présentation

En s'inspirant des idées de Rutherford et de la théorie des **quanta** de Planck, Bohr a fait le rapprochement entre les discontinuités observées dans le spectre de l'atome d'hydrogène et la structure atomique. Il émit deux hypothèses (ou postulats) que nous énoncerons ainsi :

- Les électrons ne gravitent autour du noyau que sur un nombre discret d'orbites privilégiées appelées **Orbites stationnaires** : (énergie reste constante dans le temps). Le mouvement de l'électron sur cette orbite ne s'accompagne d'aucun rayonnement.
- **Le moment angulaire** (ou moment cinétique orbital) de chaque électron ne peut prendre que certaines **valeurs** discrètes ou **quanta** : **il est quantifié**.

b- Application à l'atome d'hydrogène = atome de Bohr

Bohr a conservé le modèle planétaire de Rutherford disant que l'électron gravite autour du noyau sur des trajectoires circulaires. Donc le calcul de l'énergie totale E_T de l'électron est le même dans les deux modèles.

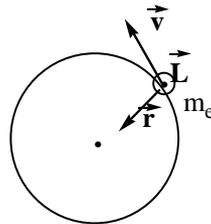
On obtient :

$$E_T = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

Ici interviennent les hypothèses ou postulats de Bohr :

- Condition de quantification du moment angulaire (L).

$$|\vec{L}| = |\vec{r} \wedge \vec{p}| = |\vec{r} \wedge m_e \vec{v}| = r m_e v \sin \frac{\pi}{2} = r m_e v$$



Bohr a émis l'hypothèse que ce moment cinétique est un multiple de $\frac{h}{2\pi}$: $L = \frac{nh}{2\pi}$

Quantification
$$L = m_e v r = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad (1) \quad n \in \mathbb{N}^*$$

\hbar : constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s

n : nombre qui permet la quantification du moment cinétique de l'électron, il est appelé **nombre quantique principal** et prend les valeurs : 1, 2, 3,4,..... ∞ .

Considérant maintenant l'égalité des deux forces $|\vec{F}_1| \text{ et } |\vec{F}_2|$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \quad (2)$$

Des deux expressions (1) et (2), on tire r qui sera fonction de n . Soit :

$$(1) \rightarrow (m_e v r)^2 = \left(\frac{nh}{2\pi}\right)^2 \Rightarrow m_e^2 v^2 r^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2} \Rightarrow v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e^2 r^2}$$

$$(2) : \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \Rightarrow v^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r}$$

$$\frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e^2 r^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r}$$

$$\text{D'où : } r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} \times n^2$$

r_n est appelé rayon de l'orbite de Bohr de rang n .

r_n peut être mis sous forme de $r_n = a_0 \times n^2$

Avec
$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ représente le rayon de la **1^{ère} orbite de Bohr (n=1)**

En portant l'expression de r_n dans celle de l'énergie totale E_T , on obtient :

$$E_n = \frac{-m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \times \frac{1}{n^2}$$

E_n dépend de n , donc E_n est discontinue et prend des valeurs discrètes : elle est **quantifiée**.

Dans le Système International (S.I.) :

$$\frac{-m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 2,18.10^{-18} \text{ J}$$

Or $1\text{eV} = 1,602. 10^{-19} \text{ J}$

D'où
$$E_n = -13,6 \times \frac{1}{n^2} \text{ eV}$$

L'état fondamental de l'atome est l'état de plus basse énergie. Il correspond donc à : $n = 1$ et $E_1 = -13,6 \text{ eV}$.

Les états excités correspondent à : $n > 1$

$n = 2$ 1^{er} état excité

$n = 3$ 2^{ème} état excité

Pour $n \rightarrow \infty, E_\infty \rightarrow 0$: l'électron n'appartient plus à l'atome, on obtient alors un ion.

c- **Explication du spectre d'émission de l'atome hydrogène**

Le spectre de l'atome d'hydrogène peut être obtenu par décharge électrique dans un tube de Geissler, tube capillaire contenant de l'hydrogène sous faible pression ($P = 1\text{mmHg}$), et analysé à l'aide d'un Spectroscopie à prisme.

Le spectre expérimental obtenu est constitué de 4 raies (situées respectivement à des λ de 410, 434, 486 et 656 nm) dans le domaine du visible. Ces raies forment la série de **Balmer**.

Balmer a montré empiriquement une relation entre les nombres d'onde (σ) associés aux 4

radiations :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

Avec p : un entier qui peut prendre les valeurs 3, 4, 5 et 6.

R_H : constante de Rydberg

En 1908, **Ritz** a généralisé la relation de Balmer à tous les atomes et pour trouver d'autres séries de raies :

$$\text{formule de Ritz} : \sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \text{avec } m > n$$

A chaque valeur de **n** correspond une série de raies :

| Série | N | m | Région |
|-----------------|---|-------------|---------|
| Lyman | 1 | 2, 3, 4.... | U.V |
| Balmer | 2 | 3, 4, 5.... | Visible |
| Paschen | 3 | 4, 5, 6... | I.R |
| Brackett | 4 | 5, 6, 7... | I.R |
| Pfund | 5 | 6, 7, 8... | I.R |

Conclusion :

Nous pouvons dire que le spectre atomique d'émission de l'hydrogène est un spectre discontinu de raies. Les caractéristiques expérimentales de ce spectre sont exprimées par la loi de **Ritz**.

Le modèle de Bohr, qui tient compte de la quantification de l'énergie, permet d'interpréter ce spectre d'émission d'hydrogène.

En conséquence, il est possible de démontrer la loi de Ritz à partir de ce modèle.

Supposons qu'un électron d'énergie E_m ($E_m = \frac{E_1}{m^2}$) passe à un état d'énergie moins élevée E_n

($E_n = \frac{E_1}{n^2}$), il y aura émission de rayonnement de fréquence ν tels que :

$$|E_m - E_n| = h\nu \quad \text{avec } m > n \text{ et } \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$|E_m - E_n| = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} (|E_m - E_n|) = \frac{|E_1|}{hc} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Si on remplace E_1 par son expression :

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Cette relation s'identifie à la loi de Ritz si on pose : $R_H = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$

La valeur de R_H calculée à partir de cette relation est $R_H = 1,097374 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. Cette valeur théorique de la constante de Rydberg diffère de la valeur mesurée expérimentalement : $R_H = 1,0967776 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. Cet écart est dû à une hypothèse émise par Bohr qui considère que le noyau est immobile. En effet, c'est le centre de gravité du système noyau-électron qui est fixe.

Par conséquent, il suffit de remplacer, dans la relation donnant R_H , la masse m_e de l'électron par la masse réduite μ du système noyau-électron pour pouvoir éliminer cet écart.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{M} \Rightarrow \mu = \frac{m_e M}{m_e + M} \quad \text{Avec } m_e : \text{masse de l'électron et } M : \text{masse du noyau}$$

d- Diagramme d'énergie

Dans le diagramme d'énergie, la valeur du nombre entier n définit la couche d'énergie :

Pour $n = 1$ (état fondamental)

$$E_1 = \frac{-\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -21,8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

Les valeurs de n supérieures, correspondent aux différents états excités :

$$\text{Pour } n = 2 \Rightarrow E_2 = \frac{-13,6}{2^2} = -3,4 \text{ eV}$$

$$\text{Pour } n = 3 \Rightarrow E_3 = \frac{-13,6}{3^2} = -1,5 \text{ eV}$$

$$\text{Pour } n = 4 \Rightarrow E_4 = \frac{-13,6}{4^2} = -0,85 \text{ eV}$$

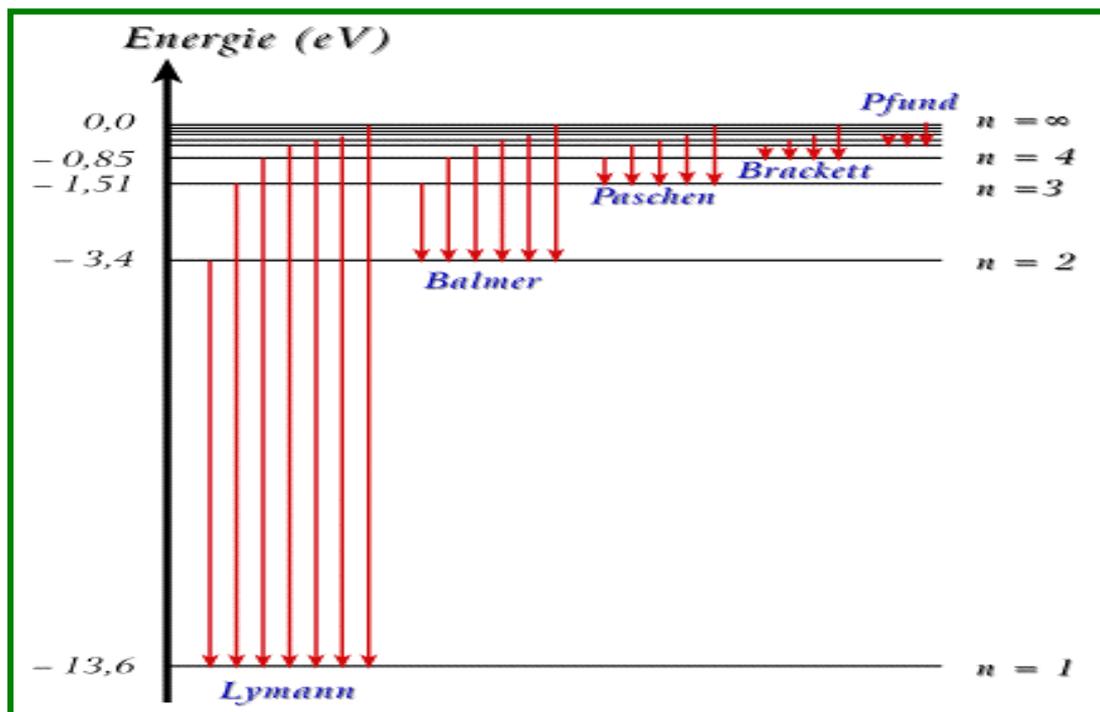
Pour $n = \infty$: la distance r est infinie et l'électron n'est plus lié au noyau, l'atome devient alors un ion par perte de son électron : $E_{\infty} = 0$.

Pour différente valeur de n , on aura différentes séries de raies :

Série de Lyman : retour de l'électron d'un état excité vers l'état fondamental.

Série de Balmer : passage de l'électron des niveaux 3, 4... vers le niveau $n = 2$.

Série de Paschen, Brackett et Pfund : passage de l'électron respectivement à leurs niveaux caractéristiques 3, 4 et 5.



Séries spectrales de l'atome d'hydrogène

Remarque :

→ Tous les atomes ou ions ont des raies d'émission caractéristiques ce qui permet leur identification.

→ L'énergie d'ionisation (E.I) : énergie nécessaire qu'il faut fournir pour arracher un électron à un atome à l'état gazeux. Elle se traduit par la transition : ($n=1 \rightarrow n=\infty$) telle que :



$$E.I = E_{\infty} - E_1 = 0 - E_1 = +13,6 \text{ eV}$$

e- Application de la théorie de Bohr aux hydrogènoïdes

Un ion hydrogènoïde est un édifice monoatomique à un **seul** électron.

Exemples : ${}^4_2\text{He}^+$, ${}^7_3\text{Li}^{2+}$

Si **Z** est le nombre de protons de l'hydrogènoïde, la charge du noyau sera **+Ze** et les calculs faits par Bohr pour l'hydrogène restent valables dans le cas de l'ion hydrogènoïde à condition de remplacer la charge **+e** du noyau par **+Ze**.

On trouve alors :
$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \quad (eV)$$

$$r_n = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0,529 \frac{n^2}{Z} \quad \text{en } \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\sigma = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \text{avec } m > n$$

Application :

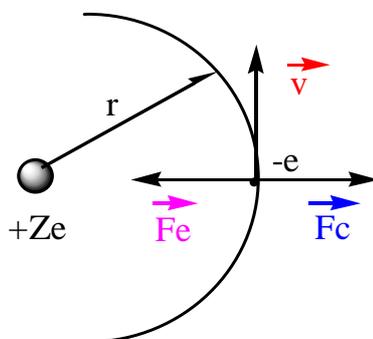
Etablir pour un atome hydrogènoïde les formules donnant :

- 1) Le rayon de l'orbite de rang n.
- 2) L'énergie du système noyau-électron correspondant à cette orbite.

Corrigé :

- 1) **Le rayon de l'orbite de rang n.**

Système :



Bilan des forces : Sur l'électron s'exercent deux forces **colinéaires** et de **sens opposés** :

F_e (électrostatique) et F_c (centrifuge due au mouvement).

$F_e = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ et $F_c = \frac{m_e \cdot v^2}{r}$ te de rayon r , il faut que :

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad \text{équation (1)} \quad |\vec{F}_e| = |\vec{F}_c|$$

Selon l'hypothèse de Bohr, le moment cinétique orbital est quantifié : La condition de quantification du moment cinétique orbital est donnée par la relation :

$$L = m_e \cdot v \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad \text{équation (2)}$$

A partir des expressions (1) et (2), on détermine celle du rayon de l'orbite de rang n : r_n

$$(1) \Rightarrow \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = m_e \cdot v^2$$

$$(2) \Rightarrow (m_e \cdot v \cdot r)^2 = n^2 \cdot \frac{h^2}{4\pi^2} \Rightarrow m_e \cdot v^2 = n^2 \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 m_e \cdot r^2}$$

$$\Rightarrow n^2 \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 m_e \cdot r^2} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \Rightarrow r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi \cdot e^2 m_e} \cdot \frac{n^2}{Z}$$

Cette relation peut être mise sous la forme : $r_n = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z}$ Avec : $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi \cdot e^2 m_e}$

2) L'énergie totale (E_T) :

Pour l'atome hydrogène, l'énergie totale de l'électron est donnée par :

$$E_T = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

Dans le cas d'un ion hydrogènoïde, on doit remplacer la charge du noyau par $+Ze$ et l'expression de l'énergie E_T devient :

$$E_T = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} \quad r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi \cdot e^2 m_e} \cdot \frac{n^2}{Z}$$

En remplaçant le rayon r par son expression :

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad 19$$

Nous obtenons :

$$\text{Si on exprime l'énergie en (eV) : } E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

f- Insuffisance de la théorie de Bohr

L'importance de la théorie de Bohr vient de son remarquable succès dans l'interprétation du spectre atomique d'hydrogène et des hydrogènoïdes.

Cependant, cette théorie s'est montrée incapable d'interpréter les spectres des atomes à plusieurs électrons.

De plus, Lorsqu'on place l'atome d'hydrogène excité dans un champ magnétique, de nouvelles raies non prévues par la théorie de Bohr apparaissent sur le spectre.

Pour interpréter ce phénomène, **Sommerfeld** remplaça les orbites circulaires par des orbites elliptiques dont un foyer est occupé par le noyau de l'atome.

Ceci amène à introduire un nombre quantique secondaire : **l** lié au nombre quantique principal **n** par la relation : $l \leq n - 1$

Toutefois, le modèle de **Bohr-Sommerfeld** ne pouvait pas décrire les spectres d'atomes autres que l'hydrogène. Ce modèle est remplacé par :

La théorie fondamentale de la physique atomique formulée par **De Broglie, Heisenberg et Schrödinger** : Il s'agit du modèle quantique de l'atome.

C'est la **mécanique quantique** ou ondulatoire qui a conduit à la conception actuelle de la structure atomique.

Chapitre III : Le concept de l'atome d'après la mécanique ondulatoire

I. Dualité Onde-Corpuscule

Planck et Einstein ont montré que la lumière présentait une double nature : Nature ondulatoire et nature corpusculaire.

- L'énergie d'un photon est $\Delta E = h\nu$
- D'après la relation d'Einstein, l'énergie $\Delta E = mc^2$, équivaut à une masse **m** du photon et **c** : vitesse de la lumière.

On aura alors : $mc^2 = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mc}$

Où mc est la quantité de mouvement du photon.

La relation $\lambda = \frac{h}{mc}$: traduit le double aspect de la **lumière** :

Ondulatoire $\rightarrow \lambda$ Et **corpusculaire** $\rightarrow mc$

En 1924, Louis De Broglie émit l'hypothèse que cette dualité onde-corpuscule devait être extensible à la matière. Il associa à toute particule en mouvement une radiation de longueur

d'onde λ telle que : $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$

λ : Exprime l'aspect **ondulatoire** de la **lumière**

m : Exprime l'aspect **corpusculaire** de la **matière**

m est la masse de la particule et v sa vitesse

Cette hypothèse purement théorique fût brillamment confirmée en 1927 par Davisson et Germer qui observèrent pour la première fois la diffraction des électrons.

Exemples :

Calculer les longueurs d'ondes λ associées aux particules suivantes :

1- Particule macroscopique : Balle de tennis de masse : 0,05 Kg et de vitesse : 40 m/s.

$$\lambda = \frac{h}{m.v} = \frac{6,626.10^{-34}}{0,05 \times 40} = 3,3.10^{-34} \text{ m}$$

Cette valeur est très faible et ne correspond à aucune radiation. Elle n'a aucun sens physique.

2- Particule microscopique : électron de masse : $9,11.10^{-31}$ Kg et de vitesse : 10^7 m/s.

$$\lambda = \frac{h}{m.v} = \frac{6,626.10^{-34}}{9,11.10^{-31} \times 10^7} = 0,736.10^{-10} m$$

Valeur tout à fait **mesurable** et correspond aux longueurs d'ondes des rayons X.

I.1. Principe d'incertitude d'Heisenberg

« Il est impossible de connaître simultanément et avec précision la position et la vitesse d'un corpuscule »

Si on appelle Δx : l'incertitude sur la position du corpuscule et Δp : l'incertitude sur la quantité de mouvement ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$), le principe d'Heisenberg se traduit comme :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{2\pi \cdot m}$$

On remarque que pour les particules lourdes (m est grand), le produit des incertitudes $\Delta x \cdot \Delta v_x$ tend vers zéro. On retrouve alors les résultats de la mécanique classique c'est-à-dire la position et la quantité de mouvement sont déterminés avec précision.

Cependant, dans le cas des particules infiniment petit (électron, proton, neutron) la masse m est très faible et le produit $\Delta x \cdot \Delta v_x$ est très grand et on ne peut plus ignorer les deux termes.

Δx et Δv_x

I.2. Equation de Schrödinger

En 1926, Schrödinger a formulé l'équation différentielle reliant la fonction d'onde $\psi_{(x,y,z)}$ et l'énergie E de l'électron. En coordonnées cartésiennes, l'équation de Schrödinger s'écrit comme :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta + V \right) \psi_{(x,y,z)} = E \psi_{(x,y,z)}$$

Où V et E représentent respectivement les énergies potentielle et totale du système.

En considérant l'opérateur **Hamiltonien** \hat{H} défini par :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta + V$$

La forme générale de l'équation de Schrödinger s'écrit comme : $\hat{H}\psi = E\psi$

La résolution de l'équation de Schrödinger a montré que celle-ci n'a de solution physiquement acceptable que pour certaines valeurs de l'énergie appelées **valeurs propres** de l'opérateur Hamiltonien H.

A chacune de ces valeurs propres de l'énergie correspondent une ou plusieurs fonctions ψ appelées **fonctions propres** de l'opérateur H.

Soit en général, l'opérateur \hat{A} qui agit sur la fonction ψ tels que : $\hat{A}\psi = a\psi$

Avec ψ Appelée **fonction propre** de l'opérateur \hat{A}

a Constante multiplicative appelée **valeur propre** de l'opérateur \hat{A}

Exemple : Soit $\psi_{(x)} = e^{-\alpha x}$ et $\hat{A} = \frac{\partial}{\partial x}$ Alors : $\hat{A}\psi_{(x)} = \frac{\partial e^{-\alpha x}}{\partial x} = -\alpha e^{-\alpha x} = -\alpha \psi_{(x)}$

D'où $-\alpha$ est la valeur propre de l'opérateur \hat{A} .

II. Atome d'Hydrogène en mécanique quantique

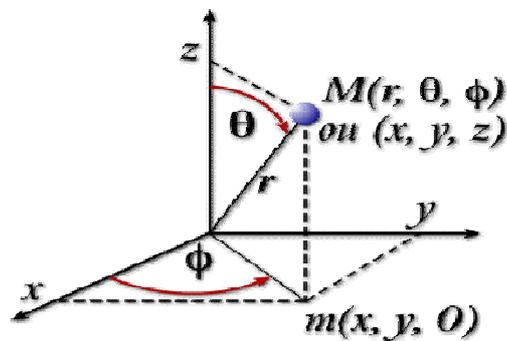
Le système étudié se limite à l'interaction entre le proton et l'électron situés l'un de l'autre

à une distance \mathbf{r} . son énergie potentielle $V_{(r)}$ est donnée par : $V_{(r)} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$

L'équation de Schrödinger pour l'atome hydrogène en coordonnées cartésiennes s'écrit alors :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi_{(x,y,z)} = E \psi_{(x,y,z)}$$

Comme Energie potentielle ne dépend que de r, il est plus avantageux d'exprimer cette équation en coordonnées sphériques : (r, θ, φ) .



Le proton est placé à l'origine du référentiel et l'électron au point **M** de coordonnées :

$$x = r \cdot \sin\theta \cdot \cos\phi \quad r \in [0, \infty[$$

$$y = r \cdot \sin\theta \cdot \sin\phi \quad \theta \in [0, \pi]$$

$$z = r \cdot \cos\theta \quad \phi \in [0, 2\pi]$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad dV = dx dy dz = r^2 \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \cdot dr$$

La résolution de l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques nous donne une fonction $\psi(r, \theta, \varphi)$ sous forme du produit de deux termes indépendants :

$$\psi_{(n,l,m_l)}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

$R_{n,l}(r)$: **Partie radiale** de la fonction d'onde qui dépend des nombres quantiques **n** et **l** et qui définit la taille ou la dimension de l'orbitale atomique.

$Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$: **Partie angulaire** de la fonction d'onde qui dépend des nombres quantiques **l** et **m_l** et qui nous renseigne sur la forme géométrique de l'orbitale atomique.

$$Y_{l,m_l}(\theta, \varphi), \text{ peut être à son tour séparée en deux termes : } Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)$$

$$\text{On écrit alors : } \psi_{(n,l,m_l)}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)$$

A chaque fonction d'onde sont associés les nombres : **n, l et m_l** appelés nombres quantiques.

III. Nombres quantiques

a- Nombre quantique principal : **n**

C'est un entier positif, il prend les valeurs 1, 2, 3, ∞ .

A chaque valeur de **n** correspond un niveau d'énergie ou couche quantique caractérisé par une lettre :

n=1 niveau ou couche **K**

n=2 niveau ou couche **L**

n=3 niveau ou couche **M**

b- Nombre quantique secondaire ou azimutal : **l**

C'est un entier positif ou nul. Pour **n** donné, **l** prend les valeurs comprises entre **zéro** et **n-1** :

$0 \leq l \leq n - 1$: Donc pour **n** donné, **l** prend **n** valeurs.

A chaque valeur de **l** correspond une sous-couche (ou sous-niveau) à laquelle on associe une lettre :

l=0 sous-couche **s** (sharp)

l=1 sous-couche **p** (principal)

l=2 sous-couche **d** (diffuse)

l=3 sous-couche **f** (fundamental)

l : définit la **forme** ou la **géométrie** du domaine de l'espace où l'électron est en mouvement autour du noyau de l'atome.

c- Nombre quantique magnétique : **m_l**

C'est un entier négatif, nul ou positif.

Pour **l** donné, **m_l** prend les valeurs comprises entre **-l** et **+l** .

$-l \leq m_l \leq +l$ Soit **(2l + 1)** valeurs.

Le nombre **m_l** définit une case quantique. Il détermine la direction et l'orientation du domaine où l'électron est en mouvement.

Exemple :

Pour **l = 1** **m_l** prend les valeurs : **-1, 0, +1**

$$l=1 \begin{cases} m_l = -1 \longrightarrow \text{case quantique } p_x \text{ (orientation suivant Ox)} \\ m_l = 0 \longrightarrow \text{case quantique } p_z \text{ (orientation suivant Oz)} \\ m_l = +1 \longrightarrow \text{case quantique } p_y \text{ (orientation suivant Oy)} \end{cases}$$

Remarque importante : Nomenclature des O.A.

On désigne une **O.A.** par la valeur du nombre quantique **n** accompagnée par une lettre minuscule reliée à la valeur du nombre quantique secondaire **l**.

On aura donc : ns (l=0), np (l=1), nd (l=2), nf (l=3)

La valeur du nombre quantique magnétique **m_l** est spécifiée en indice et nous renseigne sur l'orientation de l'orbitale.

A chaque état (**n,l,m_l**) du système caractérise une O.A. donnée et correspond à une fonction d'onde $\psi_{(n,l,m_l)}(r, \theta, \varphi)$

$\psi_{(n,l,m_l)}(r, \theta, \varphi)$ est aussi appelée **O.A.**, elle définit la distribution spatiale de l'électron autour du noyau.

Remarque : Pour une valeur donnée de **n**, il existe **n²** états (fonctions d'onde ou orbitales atomiques) possibles.

Pour **n = 2** → **2² = 4** états possibles.

| Couche : n | Sous-couche : l $0 \leq l \leq n-1$ | m_l : Case quantique $-l \leq m_l \leq +l$ | Etats ou fonction ou orbitale atomique |
|------------|--|--|---|
| 2 | 0 | → 0 | (2, 0,0) ou $\psi_{2,0,0}$ ou 2s |
| | 1 | → -1 | (2, 1,-1) ou $\psi_{2,1,-1}$ ou 2p _x |
| | | → 0 | (2, 1,0) ou $\psi_{2,1,0}$ ou 2p _z |
| | | → +1 | (2, 1,1) ou $\psi_{2,1,1}$ ou 2p _y |

a- Nombre quantique de Spin : m_s

Ce quatrième nombre quantique n'apparaît pas dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

m_s est appelé : nombre quantique de spin. Il est dû à la rotation de l'électron autour de lui-même. Il prend les valeurs : $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$

Selon le sens de rotation :



En conclusion, nous disons que l'état quantique d'un électron dans un atome est alors défini par quatre nombres quantiques : **n , l , m_l et m_s** .

Par convention, un électron est représenté par une flèche : $\left(\uparrow m_s = +\frac{1}{2} \text{ ou } \downarrow m_s = -\frac{1}{2} \right)$

Remarque :

Le problème de l'application de la mécanique ondulatoire aux hydrogènoïdes se traite de la même façon que dans le cas de l'atome d'hydrogène avec le remplacement de la charge $+e$ du noyau par celle de $+Ze$ de l'ion hydrogènoïde.

IV. Les Orbitales atomiques (O.A)

On appelle orbitale une fonction d'onde mono électronique, c'est-à-dire une fonction des coordonnées de position d'un seul électron. Elle décrit les propriétés d'un électron dans un environnement donné. Le mot orbital désigne à la fois la fonction ψ et le volume correspondant à une certaine probabilité de présence maximale d'environ 95%.

Les expressions des solutions de l'équation de Schrödinger sont données par ordre d'énergie croissante et les constantes de normalisation sont regroupées pour les deux fonctions de la partie angulaire.

En général, et comme on a vu plus haut, la forme et l'orientation d'une O.A. sont déterminées par le facteur Angulaire : $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)$ de la fonction d'onde $\psi_{(n,l,m_l)}(r, \theta, \varphi)$. La partie radiale : $R_{n,l}(r)$ donne la taille de l'O.A.

➤ A l'état fondamental : $n = 1 \rightarrow l = 0$ et $m_l = 0$:

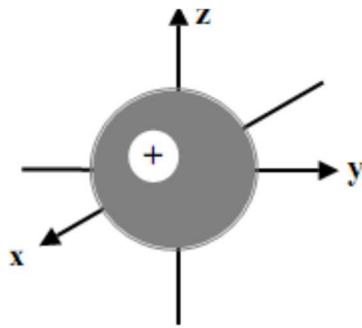
Seul l'état (1, 0,0) est possible. Il est décrit par la fonction d'onde :

$$\psi_{1,0,0} = R_{1,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \varphi)$$

| Fonction | Orbitale | Partie Radiale $R_{1,0}(r)$ | Partie Angulaire $\Theta_{0,0} \times \Phi_0$ |
|----------------|-----------|---|--|
| $\Psi_{1,0,0}$ | 1s | $\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$ | $\frac{1}{\sqrt{\pi}}$ |

C'est une orbitale atomique **1s** : indépendante des angles θ et φ et ne dépend que de r . Sa forme est sphérique :

$$\psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad a_0 : \text{rayon de Bohr } (a_0 = 0,529 \text{ \AA})$$



Orbitale "1s"

Remarque : le signe +
indiqué à l'intérieur
de la sphère est le
signe de la fonction
d'onde Ψ_{1s}

➤ Pour $n = 2$ Quatre solutions sont possibles :

- $l = 0 \rightarrow m_l = 0$

La fonction d'onde s'écrit : $\psi_{2,0,0} = R_{2,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \varphi)$

| Fonction | Orbitale | Partie Radiale $R_{2,0}(r)$ | Partie Angulaire $\Theta_{0,0} \times \Phi_0$ |
|----------|----------|--------------------------------|--|
| | | | |

| | | | |
|----------------|-----------|--|--------------------------|
| $\Psi_{2,0,0}$ | 2s | $\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{r}{2a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}$ | $\frac{1}{2\sqrt{2\pi}}$ |
|----------------|-----------|--|--------------------------|

Cette Orbitale Atomique sera sphérique : **c'est l'état 2s.**

$$\psi_{2,0,0} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{r}{2a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

L'orbitale atomique **2s** possède donc la même forme sphérique que l'O.A. **1s**, seul le diamètre de la sphère qui change : (diam. 2s > diam. 1s).

- **l = 1** → **m_l = -1, 0, +1** : d'où trois fonctions 2p

| Fonction | Orbitale | Partie Radiale $R_{2,1}(r)$ | Partie Angulaire $\Theta_{1,(-1,0,1)} \times \Phi_{(-1,0,1)}$ |
|-----------------|-----------------|---|---|
| $\Psi_{2,1,-1}$ | 2p _x | $\frac{1}{2\sqrt{6}}\left[\frac{1}{a_0}\right]^{3/2} \cdot \frac{1}{a_0} \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$ | $\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi$ |
| $\Psi_{2,1,0}$ | 2p _z | | $\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$ |
| $\Psi_{2,1,1}$ | 2p _y | | $\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi$ |

Les fonctions d'onde s'écrivent comme suit :

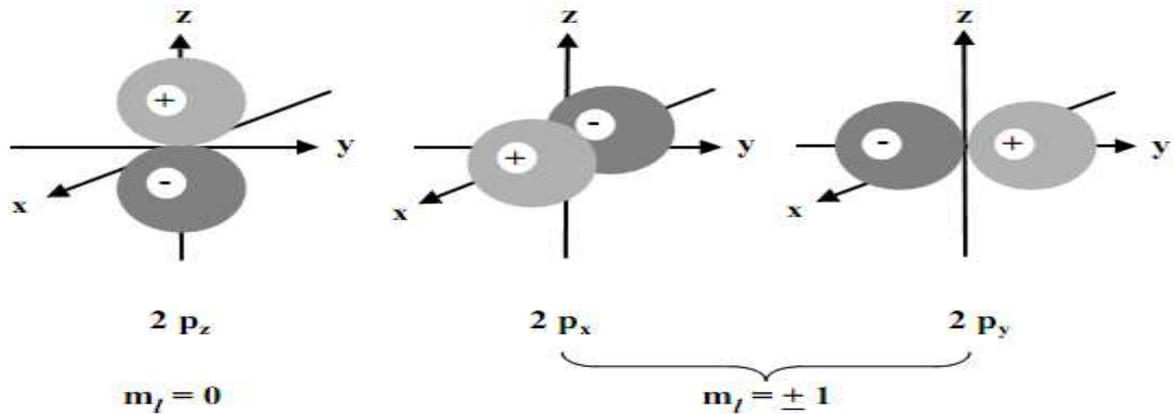
$$\psi_{2,1,-1} = R_{2,1}(r) \cdot Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = K \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta \cos \varphi$$

$$\psi_{2,1,0} = R_{2,1}(r) \cdot Y_{1,0}(\theta, \varphi) = K \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta$$

$$\psi_{2,1,1} = R_{2,1}(r) \cdot Y_{1,1}(\theta, \varphi) = K \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta \sin \varphi$$

Dans le cas des orbitales np, nd, nf, etc...la fonction d'onde dépend des grandeurs angulaires $\Theta(\theta)$ et $\Phi(\varphi)$. Cette dépendance angulaire est à l'origine du caractère directionnel de ces orbitales. La probabilité de présence prend des valeurs différentes en fonction de la direction. La symétrie de ces orbitales n'est plus sphérique. Elles possèdent une certaine forme géométrique qui leur est propre.

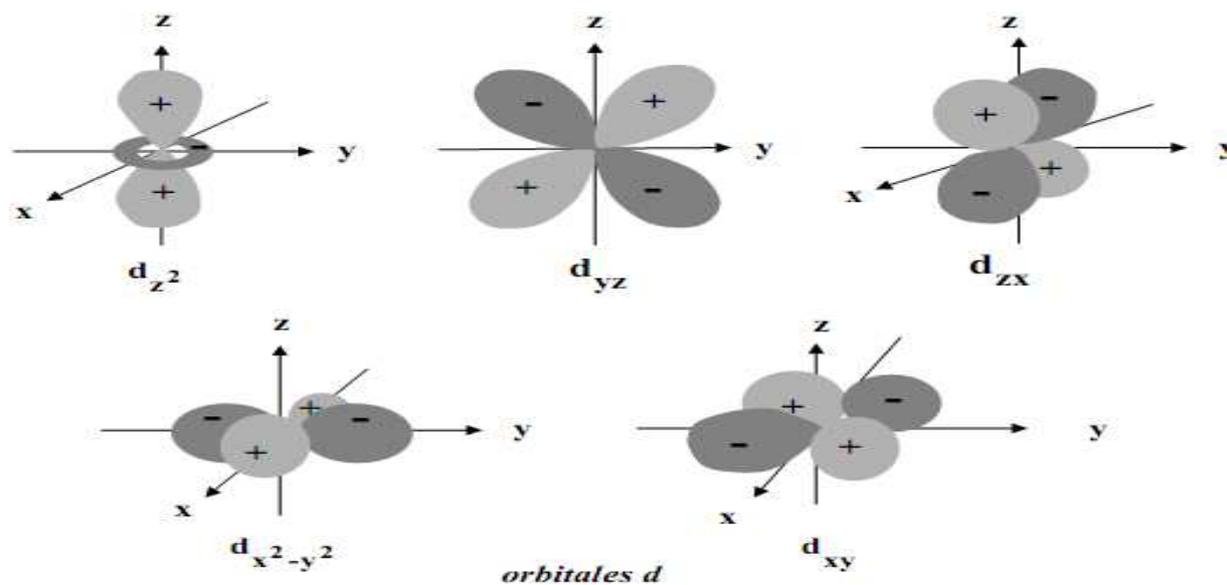
Pour représenter la forme géométrique des O.A. $2p$, on utilise le carré de leur partie angulaire. On obtient deux sphères tangentes en O : $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ portées respectivement par les axes : Ox, Oy et Oz.



Dans chaque couche électronique, à partir de $n = 3$, il peut être défini une sous-couche **d** comportant 5 Orbitales désignées par les symboles : dz^2 , dx^2-y^2 , dyz , dxy et dxz . La sous-couche **d** correspond à $l = 2$ et $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ d'où 5 orbitales.

L'expression mathématique des orbitales atomiques est donnée sur le tableau de la page qui suit.

Excepté pour dz^2 , les orbitales **d** ont des formes identiques mais des orientations différentes.



V. Structure électronique des atomes et configuration électronique

V.1. Règles de remplissage

Chaque orbitale atomique est définie par les trois nombres quantiques : **n**, **l** et **m_l**. Elle sera représentée par une case quantique.

Pour une valeur de **l** donnée il existe **(2l + 1)** cases quantiques.

Exemples :

| | | | | | |
|-------------|-----------|---------------------|---------------|----------------------|--|
| Sous-couche | ns | $\rightarrow l = 0$ | \rightarrow | 1 O.A. (ns) | <input type="checkbox"/> |
| Sous-couche | np | $\rightarrow l = 1$ | \rightarrow | 3 O.A. (np) | <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> |
| Sous-couche | nd | $\rightarrow l = 2$ | \rightarrow | 5 O.A. (nd) | <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> |
| Sous-couche | nf | $\rightarrow l = 3$ | \rightarrow | 7 O.A. (nf) | <input type="checkbox"/> |

L'occupation de ces orbitales atomiques par les électrons obéit aux 4 règles suivantes :

V.1.1 Principe de stabilité

Les électrons d'un atome à l'état fondamental doivent occuper les niveaux de plus basse énergie dans la limite des places disponibles, de manière à assurer à l'atome une énergie totale minimale.

V.1.2 Principe d'exclusion de Pauli

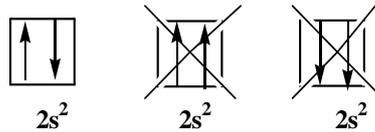
Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. Ils diffèrent au moins par le nombre de spin **m_s** ($+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$) et ont alors des spins opposés (antiparallèles).

Exemple : l'orbitale atomique **2s²**

Dans cette orbitale, on a $2 e^-$ qui ont les mêmes nombres quantiques n, l et m_l .

$$n = 2 \quad l = 0 \quad m_l = 0$$

Ces deux électrons auront donc nécessairement des valeurs différentes de m_s : un électron va avoir $m_s = +1/2$ et l'autre $m_s = -1/2$.

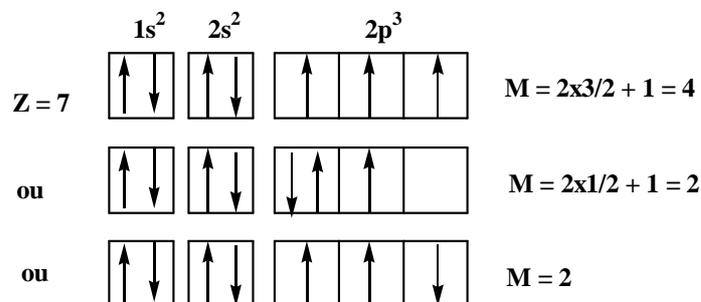


V.1.3 Règle de Hund ou de la multiplicité maximale

Les électrons d'un atome occupent le maximum de cases quantiques d'une sous-couche, sous forme d'électrons dits célibataires, avant de commencer la saturation. Autrement dit, l'état fondamental d'un atome correspond à l'état de plus grande multiplicité.

La multiplicité étant : $M = 2S + 1$ où $S = \sum m_s$

Exemple : l'azote : ${}_7N$



Donc la 1^{ère} configuration de l'azote est la plus stable.

Remarques importantes

- ✓ Une orbitale atomique (ou case quantique) ne peut contenir que $2 e^-$ avec des spins opposés.
- ✓ Une sous-couche caractérisée par le nombre quantique l contient $(2l + 1)$ cases quantiques qui peuvent être occupées par $2 \times (2l + 1)$ électrons.

Exemple : Pour $l = 1 \rightarrow m_l = -1, 0, +1$

→ Sous-couche : **p** ($2 \times 1 + 1 = 3$ O.A.)

Le nombre maximum d'électrons que peuvent contenir ces orbitales est : $2 \times (2 \times 1 + 1) = 6 e^-$

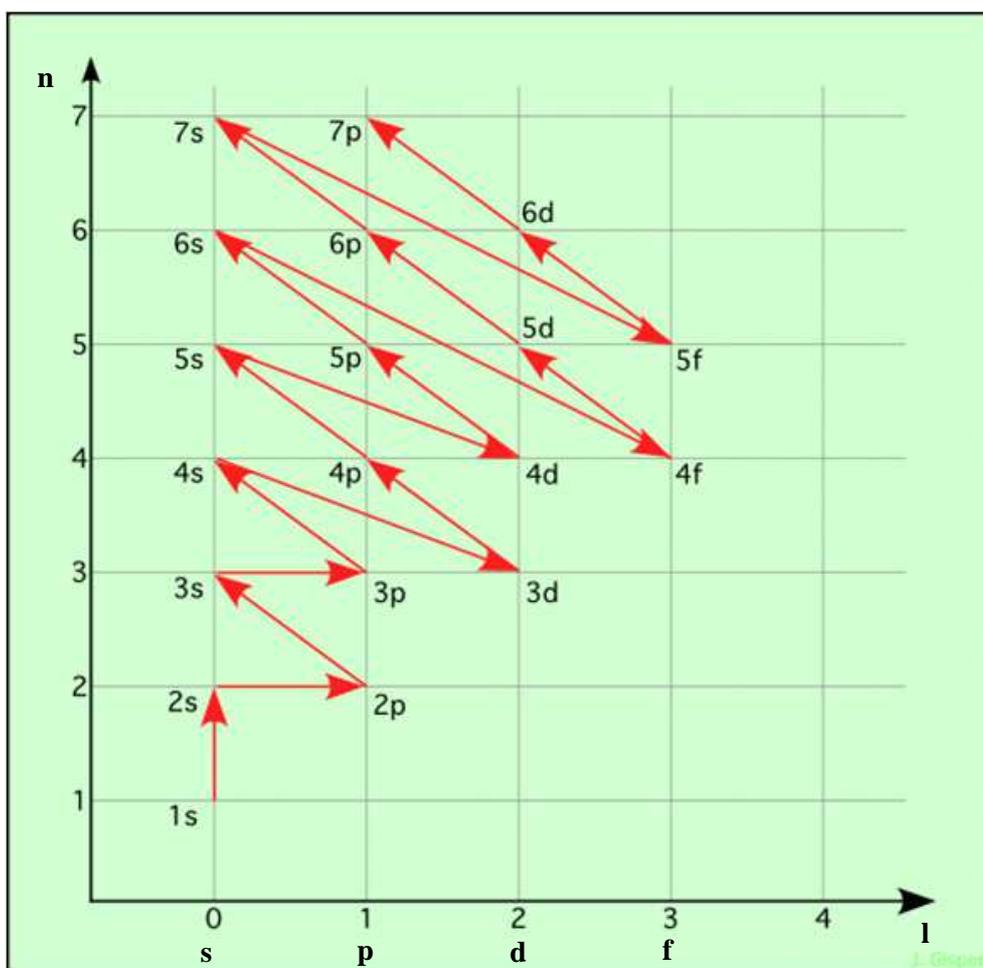
- ✓ Une couche de rang **n** renferme **n** sous-couches (**n** valeurs de **l**), soit **n²** cases quantiques et le nombre d'électrons pouvant occuper cette couche est **2n²**.

V.1.4 Règle de Klechkowsky

Suivant Klechkowsky, le remplissage progressif des sous-couches s'effectue par ordre de **(n + l)** croissant et pour le cas où **(n + l)** est le même, dans l'ordre de **n** croissant.

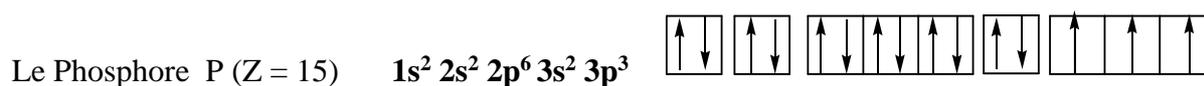
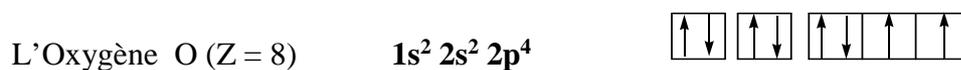
| O.A. | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p | 5d | 5f | 6s | 6p |
|--------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| n | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 6 | 6 |
| L | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 3 | 0 | 1 | 2 | 3 | 0 | 1 |
| (n+l) | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 4 | 5 | 6 | 7 | 5 | 6 | 7 | 8 | 6 | 7 |

On obtient alors l'ordre de remplissage suivant :



Connaissant le numéro atomique Z d'un élément quelconque. On peut écrire sa configuration électronique par application des règles précédentes.

Exemples :



Remarque :

La sous-couche **d** présente un état de stabilité maximale si elle est à moitié remplie ou bien totalement remplie.

$ns^1 (n-1) d^5$ est plus stable que $ns^2 (n-1) d^4$

$ns^1 (n-1) d^{10}$ est plus stable que $ns^2 (n-1) d^9$

La même remarque peut être faite pour la sous-couche **f**. ce sont des exceptions (anomalies) à la règle de Klechkowsky.

Exemple : Le Chrome : Cr et Le Cuivre : Cu

Cr (Z = 24) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ plus stable que $\dots 4s^2 3d^4$

Cu (Z = 29) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ plus stable que $\dots 3d^9 4s^2$ (selon **n** croissant)

Le Nickel Ni (Z = 28) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ = Configuration normale

V.2 Electrons de valence

Définition : Ce sont les électrons contenus dans la couche la plus externe d'un atome. Pour un atome présentant une sous-couche **d** ou **f** partiellement remplie, les électrons de valence sont ceux de la dernière couche **plus** les électrons de la sous-couche **d** ou **f**.

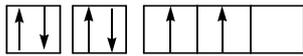
Exemple : L'oxygène O (Z = 8) : $1s^2 \underline{2s^2 2p^4}$ ← couche de valence

La couche externe ou couche de valence correspond à **n = 2**. Les électrons de valence sont : $2s^2 2p^4$ soient **6 e⁻**.

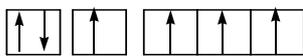
Le Scandium Sc (Z = 21) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^1 4s^2}$ → électrons de valence = 3

V.3 Etat fondamental et état excité

En écrivant les configurations électroniques des atomes, tout en respectant les 4 règles de remplissage. On obtient des configurations à l'état fondamental.

Exemple : Le Carbone C (Z = 6) $1s^2 2s^2 2p^2$ 

L'état excité consiste à avoir dans une couche le maximum d'électrons célibataires :

C* (Z = 6) $1s^2 2s^1 2p^3$ 

VI. Schéma de Lewis atomique

Les atomes des gaz rares ne réagissent pas entre eux et réagissent très difficilement avec d'autres atomes pour former des molécules.

On conclue donc que la structure électronique externe ($ns^2 np^6$) typique de ces atomes leur confère une grande stabilité.

Lewis a émis l'hypothèse que les liaisons chimiques dans une molécule doivent conduire les atomes à avoir des structures électroniques.

Définition de Lewis

La liaison entre deux atomes est une mise en commun de deux électrons de valence.



Une liaison covalente simple est une mise en commun de 2 électrons de deux atomes A et B.

Ces électrons proviennent des couches de valences de ces atomes. Cette mise en commun a pour effet de minimiser l'énergie du système.

La liaison est représentée par un simple trait qui relie les deux atomes (A-B).

N.B : La suite sera donner dans le cours de liaison chimique

Chapitre IV : Classification périodique des éléments

I. Tableau périodique des éléments

I.1 Présentation du tableau

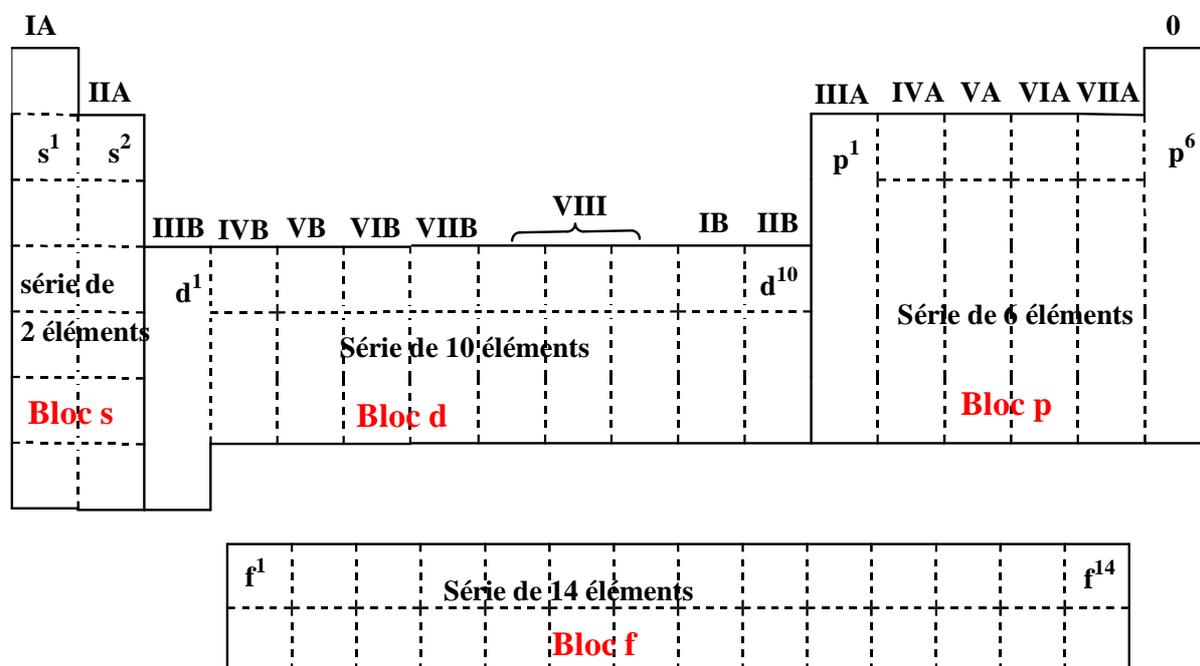
La classification périodique actuelle est basée sur la disposition des éléments par ordre de numéro atomique **Z** croissant.

Les atomes qui ont la même configuration électronique de la couche externe sont réunis dans une même colonne appelée **groupe** ou **famille**.

Chaque ligne du T.P. est appelée : **période** et chaque colonne : **groupe** ou **famille**. Le T.P. comporte **7 périodes** (relatives à : $1 \leq n \leq 7$, couches K, L, M, N, ...) et **18 groupes**.

Le Tableau périodique (T.P.) est composé de quatre **blocs** : Les blocs **s**, **p**, **d** et **f** correspondant respectivement au remplissage progressif des sous-couches **s**, **p**, **d** et **f**.

Le bloc **s** et le bloc **p** constituent la zone **A** comprenant les éléments principaux du T.P., séparés par le bloc **d** qui constitue la zone **B** comprenant les éléments de transition. Enfin, le bloc **f** qui s'étend sur deux périodes contenant les éléments Subtransitoires appelés terres rares.



Les groupes du T.P. sont désignés par un chiffre romain représentant le nombre d'électrons de valence (à l'exception du groupe VIII) suivi d'une lettre **A** ou **B** pour préciser la nature de l'orbital atomique contenant ces électrons de valence.

Lettre A : les électrons de valence sont des électrons **s** ou **s** et **p**

Lettre B : les électrons de l'O.A. **d** font partie des électrons de valence.

I.2 Eléments du bloc s

Groupe IA : C'est le groupe des métaux alcalins leur structure électronique externe est ns^1 .

| | | | |
|-----------|--------------|-------------|---------------------------------|
| Exemple : | Le Lithium | Li (Z= 3) | $1s^2 2s^1$ |
| | Le Sodium | Na (Z = 11) | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ |
| | Le Potassium | K (Z = 19) | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ |

Groupe IIA : C'est le groupe **des métaux alcalino-terreux** (Be, Mg, Ca, Sr...) leur structure électronique de la couche de valence est ns^2 .

Les deux groupes **IA** et **IIA** forment le **bloc s** du fait que les électrons de valence se trouvent dans les orbitales atomiques **s**. Ils sont tous solides sauf : l'Hydrogène **H** (gaz) et Césium **Cs**, le francium **Fr** (liquides).

Ces éléments ont un caractère métallique très marqué. Ils sont très électropositifs car ils ont une forte tendance à céder facilement leurs électrons pour acquérir la configuration du gaz rare qui les précède et donner un cation. D'où le caractère réducteur de ces familles et des états d'oxydation respectivement de +I et +II.

I.3 Eléments du bloc p

Groupe IIIA : leur structure électronique externe est ns^2np^1 .

Groupe IVA : leur structure électronique externe est ns^2np^2 .

Les éléments de ces deux familles forment des composés covalents. Ils sont pour la plus part des non-métaux.

Groupe VA : leur structure électronique externe est ns^2np^3 .

Ces éléments forment en général des composés covalents de type AB_3 tels que NH_3 , PCl_3 . L'azote et le phosphore sont des éléments essentiels à la vie des animaux et des végétaux.

Groupe VIA : C'est le groupe **des chalcogènes** (O,S...), leur structure électronique de la couche de valence est ns^2np^4 .

Groupe VIIA : C'est le groupe des halogènes (F, Cl, Br, I...) dont la structure électronique externe est ns^2np^5 . Les halogènes réagissent violemment. Ils sont des substances colorées qui forment des sels avec des bases et des acides avec de l'hydrogène.

Les éléments de ces deux groupes ont tendance à former des anions par gain respectivement de 2 d'électrons et d'un électron. D'où leurs caractères oxydant et électronégatif.

Groupe VIIIA : C'est le groupe **des gaz rares** (ou gaz inertes) leur structure électronique externe est ns^2np^6 (stables).

D'une manière générale, les éléments du **bloc p** ont une structure électronique externe en ns^2np^x avec $1 \leq x \leq 6$. Ils sont solides sauf les gaz rares, l'azote, l'oxygène, le fluor et le chlore sont gazeux. Le brome existe à l'état liquide.

Application :

Déterminer le numéro atomique Z d'un élément se trouvant dans la colonne VIIA et dans la 5^{ème} période.

Colonne VIIA : c'est-à-dire qu'il y a 7 électrons de valence s et p

5^{ème} période : c'est-à-dire le numéro de la dernière couche n est égale à 5

La configuration électronique de la couche de valence (ou la terminaison) de cet élément est donc : $5s^25p^5$

Soit une structure électronique complète : $1s^2 2s^22p^6 3s^23p^6 4s^23d^{10}4p^6 5s^24d^{10}5p^5$

Ou : $1s^2 2s^22p^6 3s^23p^63d^{10} 4s^24p^6 4d^{10} 5s^25p^5$

Ou : $[_{36}\text{Kr}] 4d^{10} 5s^25p^5$

D'où $Z=53$ il s'agit de l'élément Iode : I

I.4. Eléments du bloc d

Ces éléments ne diffèrent que par le remplissage la sous-couche **d**, leur structure de la couche de valence est : $(n-1)d^x ns^2$ avec $1 \leq x \leq 10$. Ils présentent un certain nombre de propriétés communes. Ce sont les éléments de transition.

Le **groupe VIII**, appelé groupe des Triades est formé de trois colonnes juxtaposées : famille du Fer (Fe), famille du Cobalt (Co) et famille du Nickel (Ni). Les éléments de ce groupe présentent de nombreuses analogies physiques et chimiques (le chiffre VIII ici n'indique pas le nombre d'électron de valence).

I.5. Eléments du groupe f

Les éléments du **bloc f** sont appelés éléments Subtransitoires, ils correspondent au remplissage progressif des orbitales **f**. On distingue deux séries :

1^{ère} série : série des Lanthanides : Du **Lanthane** La ($Z = 57$) au **Lutéium** Lu ($Z = 71$)

2^{ème} série : série **des Actinides** : De **Actinium** Ac ($Z = 89$) au **Lawrencium** Lw ($Z = 103$). Ils correspondent au remplissage progressif de la sous-couche **5f**.

I.6. Métaux et non métaux

La majorité des éléments se présentent à l'état solide dans les conditions normales de température et de pression. L'étude de leurs propriétés électroniques permet de les ranger en trois grandes classes : métaux, semi-métaux et non métaux.

Par rapport à la classification périodique, tous les éléments des **blocs : s, d et f** (sauf H et Ge) sont des métaux. Le **bloc p** est en majorité formé d'éléments non métalliques. **La règle de Sanderson** permet de repérer la frontière entre les métaux et les non métaux.

Règle de Sanderson :

Un élément sera métallique si le nombre d'électron sur sa couche de **n** le plus élevé est \leq au N° de sa période.

Exemple : **L'Antimoine** Sb ($Z = 51$) : **[Kr] 4d¹⁰ 5s²5p³** donc **5e⁻** sur **n = 5** (période 5)
 \Rightarrow Sb est un métal.

Le Soufre S ($Z = 16$) : **[Ne] 3s²3p⁴** \Rightarrow **6e⁻** sur **n = 3** (période 3) \Rightarrow S est un non métal.

Lorsqu'on parcourt une période, le passage des caractéristiques métalliques à non métalliques n'est pas brutal et des éléments ont des propriétés ambivalents : ce sont des éléments **semi-métalliques ou métalloïdes**, exemple : le Bore B, la Silice Si, le Germanium Ge....

II. Périodicité et propriétés générales des éléments de la classification périodique

II.1. Rayon atomique et rayon ionique

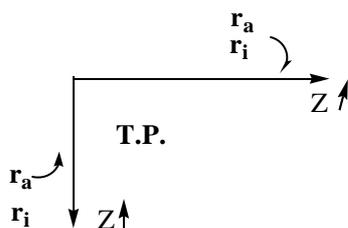
La réactivité d'un atome dépend de :

- Sa taille c'est-à-dire son rayon atomique.
- Sa structure électronique de la couche de valence.

Le rayon atomique est défini comme étant la **moitié** la distance séparant deux atomes, d'un même élément, liés par une liaison covalente.

Suivant une période, lorsque **Z augmente** la charge nucléaire augmente (dans une même couche) c'est-à-dire l'attraction noyau-électrons augmente et par conséquent le **rayon atomique diminue**.

Suivant un groupe, lorsque **Z augmente** il y a addition des couches supplémentaires c'est-à-dire l'attraction noyau-électrons diminue et par conséquent le **rayon atomique augmente**.



Quand on arrache ou on ajoute des électrons à un atome, on obtient des ions. Les rayons de ces ions sont des rayons ioniques. Pour des ions ayant la même charge, le rayon ionique **r_i** varie dans le tableau périodique comme le rayon atomique.

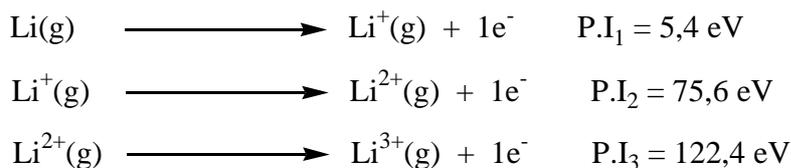
II.2. Potentiel d'ionisation

Le potentiel d'ionisation (ou énergie d'ionisation) est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome ou à un ion pour lui arracher un électron à l'état gazeux.



Le P.I. est comptée positivement.

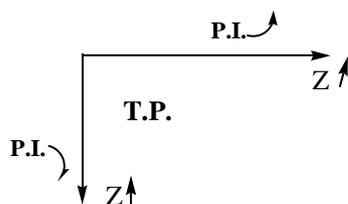
Pour un atome polyélectroniques on peut définir des potentiels de 1^{ère}, 2^{ème}, 3^{ème} ... ionisation qui correspondent au départ de 1, 2, 3... électrons. Exemple :



On remarque que : $\text{PI}_1 < \text{PI}_2 < \text{PI}_3$ c'est à dire il est toujours plus facile d'arracher le 1^{er} électron que le 2^{ème} ou le 3^{ème}.

Dans une période lorsque **Z augmente**, le **rayon atomique diminue** et les électrons externes sont fortement attirés par le noyau. En conséquence, le **potentiel d'ionisation augmente**.

Dans un groupe lorsque Z augmente le rayon atomique augmente et l'électrons qui va être arracher sera de plus en plus loin du noyau. Par conséquent, le **potentiel d'ionisation (P.I) diminue**.



Remarques :

Les gaz inertes présentent les P.I. les plus élevés car ils ont une structure électronique stable : ns^2np^6 sauf He : $1s^2$.

Les métaux alcalins (éléments de la 1^{ère} colonne) ont des énergies d'ionisation les plus basses, ils ont une tendance à perdre les électrons périphériques plus facilement que les autres électrons.

II.3. Affinité électronique (A.E.)

L'affinité électronique est l'énergie qui est mise en œuvre pour fixer un électron sur un atome neutre à l'état gazeux.



(A.E.) peut être positive ou négative selon la nature de l'atome.

Une grande (A.E.) positive correspond à une grande stabilité de l'anion X^- que l'atome X. c'est le cas des halogènes dont les anions X^- ont une structure électronique externe identiques à celles des gaz rares.

II.4. Electronegativité

L'électronegativité, notée χ , exprime la tendance d'un atome à attirer ou à prendre des électrons lorsqu'il est combiné dans un composé.

Un élément qui **gagne** un ou plusieurs électrons est dit **électronégatif** et un élément qui **perd** facilement un ou plusieurs électrons est dit **électropositif**.

Exemple : Soit une molécule AB : $A^{\delta+} \rightarrow \text{---} B^{\delta-}$

Si l'atome B attire les électrons de la liaison, on dit qu'il est plus électronégatif que l'atome A. dans ce cas l'Affinité électronique de l'atome B est plus élevée et le P.I. de A est plus faible. Les deux notions P.I. et A.E. sont donc rassemblées dans le concept de l'électronégativité.

Pour mesurer l'électronégativité d'un atome, on utilise essentiellement deux échelles : Pauling et Mulliken.

➤ **Echelle de Pauling**

Elle mesure la différence d'électronégativité entre deux atomes. Soit une molécule AB et soient χ_A et χ_B les électronégativités respectives des atomes A et B telles que $\chi_B \succ \chi_A$:

$$\chi_B - \chi_A = 0,208\sqrt{E_{AB}^{\text{exp}} - E_{AB}^{\text{cal}}} \quad (\text{Energies en Kcal/mole})$$

Avec : E_{AB}^{exp} : Énergie de liaison de la molécule AB expérimentale.

$$E_{AB}^{\text{cal}} : \text{Énergie de liaison de A-B} \quad E_{AB}^{\text{cal}} = \sqrt{E_{A_2} \cdot E_{B_2}}$$

E_{A_2} : Énergie de liaison de A-A

E_{B_2} : Énergie de liaison de B-B

On pose : $E_{AB}^{\text{exp}} - E_{AB}^{\text{cal}} = \Delta$

$$\chi_B - \chi_A = 0,208\sqrt{\Delta} \quad (\Delta \text{ en Kcal/mole})$$

Pauling a attribué une valeur arbitraire au fluor F, l'élément le plus électronégatif :

$$\chi_F = 4$$

Le tableau suivant comporte des valeurs d'électronégativités, calculées dans l'échelle de Pauling, de quelques éléments du T.P. :

| | | | | | | |
|----------|----------|----------|----------|---------|---------|--------|
| H : 2,1 | | | | | | |
| Li : 1 | Be : 1,5 | B : 2 | C : 2,5 | N : 3 | O : 3,5 | F : 4 |
| Na : 0,9 | Mg : 1,2 | Al : 1,5 | Si : 1,8 | P : 2,1 | S : 2,5 | Cl : 3 |

| | | | | | | |
|---------|--------|----------|----------|--------|----------|----------|
| K : 0,8 | Ca : 1 | Ga : 1,6 | Ge : 1,8 | As : 2 | Se : 2,4 | Br : 2,8 |
|---------|--------|----------|----------|--------|----------|----------|

➤ **Echelle de Mulliken**

Dans cette échelle, l'électronégativité d'un atome est la moyenne de son énergie d'ionisation (P.I) et de son affinité électronique(A.E), exprimées en Kcal/mole.

$$\chi = \frac{P.I + A.E}{2} \times \frac{1}{65}$$

$\frac{1}{65}$: Terme permettant d'ajuster cette échelle par rapport à celle de Pauling.

Dans une période, l'électronégativité augmente de gauche à droite.

Dans un groupe, elle augmente de bas vers le haut.

