CHAPITRE I : ATOMISTIQUE

1. Structure de l’atome.

- Le noyau et les électrons.

- Les atomes sont constitués d’un noyau très dense, chargé positivement, entouré d’électrons (charge électrique négative).
- Le noyau est constitué de deux types de particules (protons et neutrons) appelées **nucléons**.

		Charge électrique	Masse
Noyau	Proton :	$q = +1,602.10^{-19}$ C	$m_p = 1,6726.10^{-27}$ kg $= 1836\ m_e$
	Neutron :	0	$m_n = 1,6749.10^{-27}$ kg $= 1839\ m_e$
	Electron :	$q = -1,602.10^{-19}$ C	$m_e = 9,1094.10^{-31}$ kg

- Un **nucléide** est une espèce atomique symbolisée par : $^{A}_{Z}\mathbf{X}$

Il est défini par : $\begin{cases} Z : \text{numéro atomique} \Rightarrow \text{nombre de protons} \\ A : \text{nombre de masse} \Rightarrow \text{nombre de nucléons} \end{cases}$

$\boxed{\mathbf{A = Z + N}}$ D'où le nombre de neutrons : $\mathbf{N = A - Z}$

$^{12}_{6}C$

nucléide

- Des nucléides ayant le même nombre de protons (même Z) correspondent au même élément. Ils portent le même nom. Exemple : Magnésium : $^{24}_{12}Mg$, $^{25}_{12}Mg$, $^{26}_{12}Mg$

- Les isotopes d'un élément sont des nucléides ayant le même numéro atomique Z,

  mais des nombres de masse A différents.

Exemple : $^{1}_{1}H$: hydrogène et $^{2}_{1}H$: deutérium

- **Masse atomique réelle** = masse d'un atome réel : s'exprime en kg ou en u.m.a. (u) (unité de masse atomique). L'isotope $^{12}_{6}C$ sert de référence : on postule qu'un atome réel qui pèse $1{,}99625.10^{-26}$ kg correspond à 12 u <u>exactement</u> $\Rightarrow 1\ u = 1{,}66054.10^{-27}$ kg

$$\Rightarrow 1\ u \approx m_p \approx m_n$$

- **Nombre d'Avogadro N_A :**

C'est le nombre d'atomes réels contenus dans 1 mole de l'isotope $^{12}_{6}C$ du carbone.

Mole = unité de substance et on postule que 1 mole de $^{12}_{6}C$ pèse <u>exactement</u> 12 $g.mol^{-1}$

$$\Rightarrow N_A = 12.10^{-3} / 1{,}99625.10^{-26} = 6{,}022.10^{23}\ mol^{-1}$$

- **Masse atomique moyenne d'un élément :** masse de cet élément en u.m.a. en tenant compte de ses isotopes.

$$M = \sum_i \frac{\tau_i M_i}{\sum_i \tau_i}$$

$\tau_1, \tau_2, \ldots \tau_n$: % (abondance des différents isotopes de l'élément)

$M_1, M_2, \ldots M_n$ leurs masses atomiques respectives

Exemple : le chlore naturel contient 75 % de l'isotope ^{35}Cl et 25 % de l'isotope ^{37}Cl.

La masse atomique <u>moyenne</u> est : $M = \frac{(35 \times 75) + (37 \times 25)}{100} = 35{,}5$ u

- Masse molaire d'un élément = masse d'une mole (symbole : mol) de cet élément :

mol = ensemble de N_A = $6{,}022.10^{23}$ entités identiques (atomes, molécules, particules ..)

- *Exemple* : Masse atomique réelle de 1 atome du nucléide $^{14}N \approx 14$ u

Masse molaire de 1 mole de ^{14}N, c'est à dire la masse de $6{,}022.10^{23}$ atomes de $^{14}N \approx 14$ $g.mol^{-1}$

La masse molaire (d'une mole) d'un nucléide exprimée en $g.mol^{-1}$ est exactement égale à la masse atomique (d'un atome réel de ce nucléide) exprimée en u.m.a.

- Masse molaire d'une molécule = somme des masses molaires des atomes qui constituent la molécule : Ex : $M(H_2O) = (1 \times 2) + 16 = 18\ g.mol^{-1}$

2. Modèle de Bohr. Cas de l'atome H.

2.1. Objectif.

Répartition des électrons autour du noyau - Détermination de l'énergie.

2.2. Energie dans un état stationnaire donné.

- L'électron décrit une orbite circulaire centrée sur le noyau immobile.
- L'électron est soumis à la force d'attraction coulombienne

$$F_1 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r^2}$$

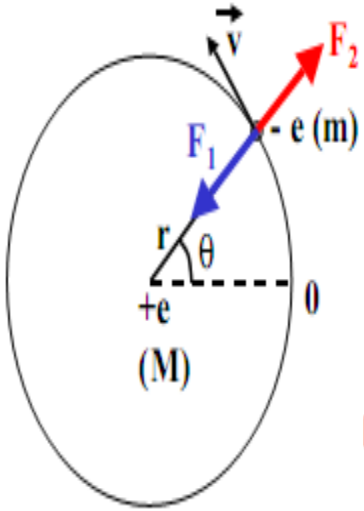
$\varepsilon_0 = 8{,}85\ 10^{-12}\ C^2\ N^{-1}\ m^{-2}$ (permittivité du vide) ; r = rayon de l'orbite

- L'électron est aussi soumis à la force centrifuge F_2 ➡ $\boxed{F_2 = m\,\mathbf{a} = mv^2 / r}$

- A l'équilibre :

$F_1 = F_2$ ➡ $\boxed{\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{r^2} = \dfrac{mv^2}{r}}$ ➡ $\boxed{r = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{mv^2}}$ (1)

Energie totale = Energie potentielle + Energie cinétique



Energie potentielle : $E_p = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$

Energie cinétique : $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}\right)$

Energie totale : $E = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}\right)$ **(2)**

2.3. Hypothèses de Bohr.

1) L'électron ne peut se situer que sur certaines orbites bien précises ou **permises,** de telle sorte que **son énergie reste constante.**
2) Lorsque l'électron absorbe ou émet de l'énergie, il change d'orbite ou **de niveau d'énergie.**

- Orbites permises <=> **orbites stationnaires** <=> $\boxed{2\pi r = n\lambda}$ (n = 1, 2, 3...)

- Louis de Broglie : A toute particule en mouvement (de masse m et de vitesse v) on associe une radiation de longueur d'onde : $\lambda = \frac{h}{mv}$ **(3)**

On a alors : $2\pi r = \frac{nh}{mv}$; soit $v = \frac{nh}{2\pi mr}$

En remplaçant v par sa valeur dans l'équation (1), on détermine :

- le rayon des orbites : $\boxed{r_n = n^2 \frac{\varepsilon_o h^2}{\pi m e^2}}$ $\Rightarrow r_1 = 5{,}3.10^{-11}$ m = 0,53 Å

- l'énergie correspondante (2) : $$\boxed{E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{me^4}{8\,\varepsilon_0^2 h^2} = -\frac{1}{n^2}.K' = -\frac{1}{n^2}.13{,}6\ (eV)}$$

K' = *constante*

$K' = 2{,}18.10^{-18}$ J, soit en eV : $K' = 13{,}6$ eV (1 eV $= 1{,}6.10^{-19}$ J)

Exercice d'application

- Calculer, en utilisant le modèle atomique de Bohr, le rayon r_1 de la première orbite (orbite K) décrit par l'électron autour du proton (On donne $h = 6{,}627.10^{-34}$ J.s ; $e = 1{,}6.10^{-19}$ C ; $m_e = 9{,}1.10^{-31}$ kg ; $\varepsilon_o = 8{,}85.10^{-12}$ F.m-1)
- Donner sa valeur le système MKS et en A°.

Exercice d'application

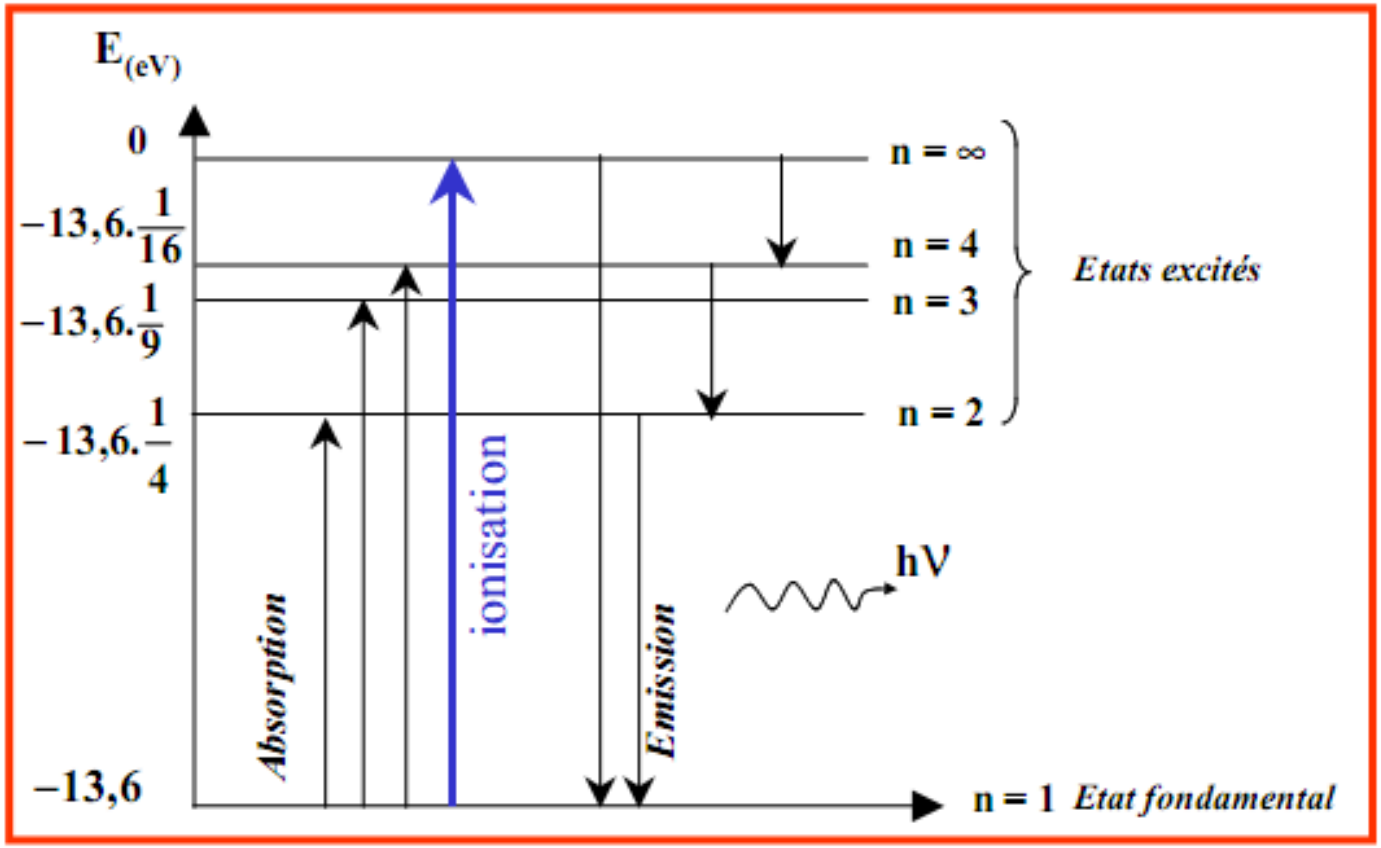
- **1/ Exprimer l'énergie totale du système noyau (proton)-électron dans le système d'unités électrostatiques uescgs)ueu**
- **2/ Calculer l'énergie totale de l'atome sur une orbite définie par n.**
- **3/ l'électron passe d'une orbite nb à une orbite na, donner la fréquence du rayonnement émis, ainsi que la longueur d'onde**
- **4/ le modèle de Bohr donne une représentation presque satisfaisante de l'atome d'hydrogène. Pour n=1, l'atome se trouve dans son état fondamental, sa stabilité est maximale.**
- **Calculer le rayon r1 en cm correspondant à cette première orbite.**
- **On donne : h= 6,62 10^{-34} j.s , e = 4,8 10^{-27} uescgs, m_e = 9,1 10^{-28} g**

2.4. Transitions entre niveaux électroniques.

D'après la seconde hypothèse de Bohr, le passage d'un e^- d'une orbite définie par n_i à une orbite définie par n_f, se fait par un échange d'un quantum d'énergie :

$$|\Delta E| = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

ν : fréquence de la radiation; λ : longueur d'onde; c : vitesse de la lumière : $c = 3.10^8\ m.s^{-1}$; h : constante de Planck : $h = 6{,}626.10^{-34}\ J.s$


E(eV)
0
−13,6.1/16
−13,6.1/9
− 13,6.1/4
−13,6
n = ∞
n = 4
n = 3
n = 2
Etats excités
ionisation
Absorption
Emission
hV
n = 1 Etat fondamental

Or, pour l'atome H : $\boxed{E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{me^4}{8\,\varepsilon_0^2 h^2} = -13{,}6\ \frac{1}{n^2}\ (\text{eV})}$

$\Rightarrow$ **L'écart d'énergie entre deux niveaux** n_i et n_f s'écrit :

$$\boxed{|\Delta E| = h\nu = |E_f - E_i| = 13{,}6\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)\ (\text{en eV})}$$

$$\left|\Delta E_{(J)}\right| = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \frac{6{,}62.10^{-34}{}_{(J.s)}\ 3.10^{8}{}_{(m/s)}}{\lambda_{(m)}}$$

$$\left|\Delta E_{(eV)}\right| = \frac{19{,}86.10^{-26}}{\lambda_{(m)}\ 1{,}6.10^{-19}} = \frac{12{,}41.10^{-7}}{\lambda_{(Å)}\ 10^{-10}} \approx \frac{12400}{\lambda_{(Å)}}$$

$$1\ eV = 1{,}602.10^{-19}\ J$$

$$1\ Å = 10^{-10}\ m$$

$$\lambda_{(Å)} \approx \frac{12400}{\left|\Delta E_{(eV)}\right|}$$

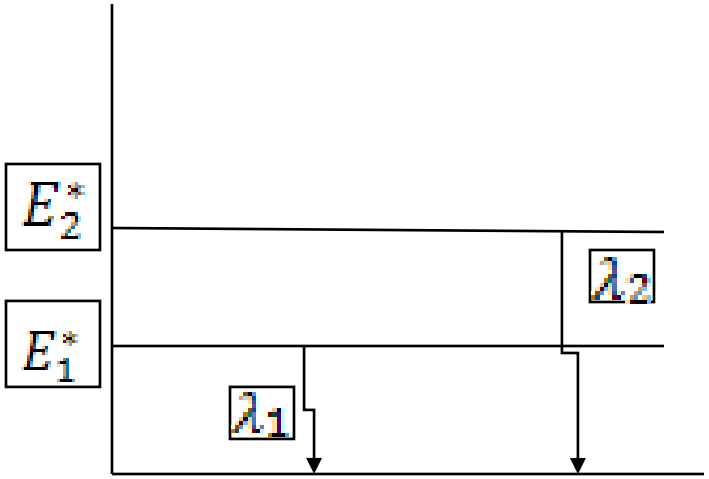
avec : $|\Delta E| = 13{,}6\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$

Remarque :

Quand n=1, l'atome est à l'état fondamental (E.F)

Quand $n > 1$ l'atome est à l'état excité (instable)

Etat excité (E^*) par suite d'un apport extérieur (d'énergie), la durée de vie est très élevé, donc il revient à son état stable : radiation émise



$$\Delta E = |E_{n'} - E_n| = h\nu = h\,\frac{c}{\lambda} \qquad n' > n$$

C'est l'énergie correspondant à la transition d'un électron de n' à n

$$\lambda = \frac{C}{\nu}$$

$$h\boldsymbol{\nu} = h\frac{c}{\lambda} = E_{n'} - E_n = \frac{2\pi^2 me\, e^4 K^2}{h^2}\left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right]$$

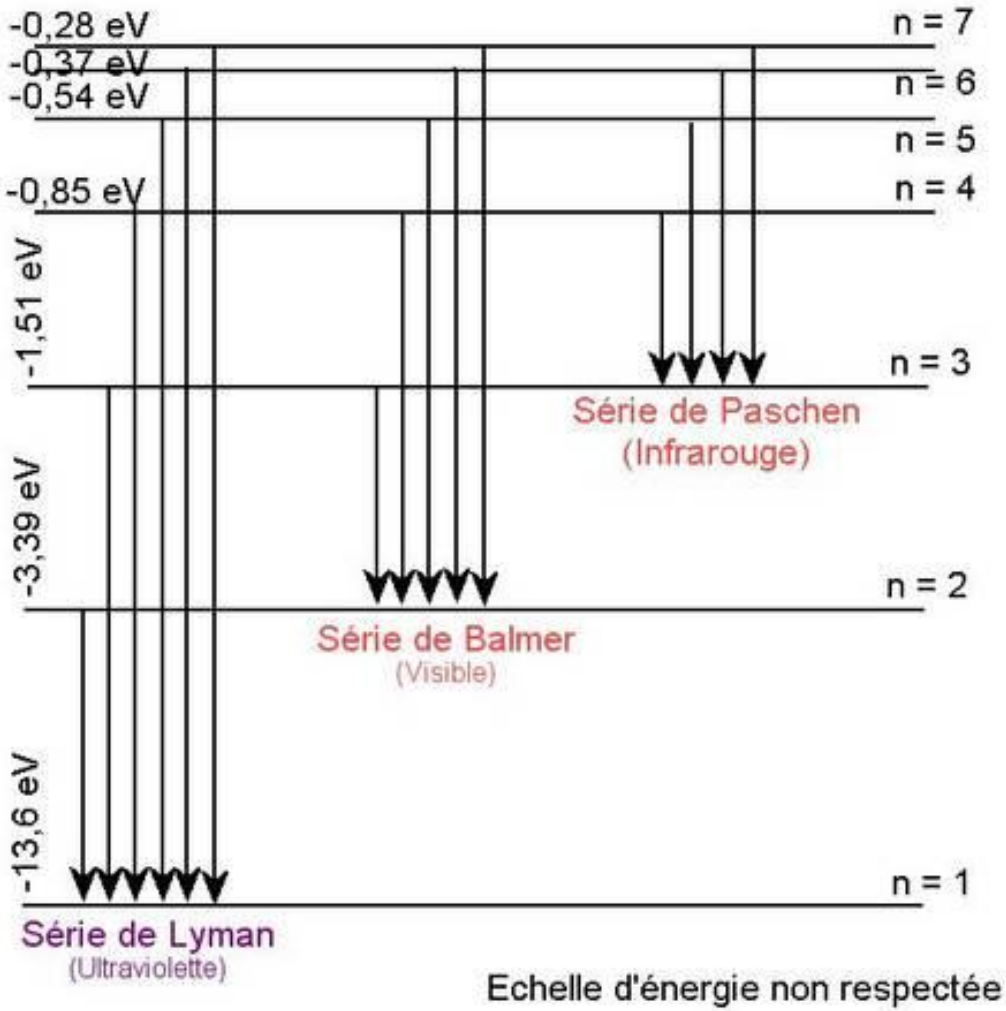
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me\, e^4 K^2}{h^3 C}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$$

Relation de BALMER

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right]$$

R_H : Constante de RYDBERG

R_H = 1 ,0967776. $10^7 m^{-1}$


-0,28 eV
-0,37 eV
-0,54 eV
-0,85 eV
-1,51 eV
-3,39 eV
-13,6 eV
n = 7
n = 6
n = 5
n = 4
n = 3
n = 2
n = 1
Série de Paschen
(Infrarouge)
Série de Balmer
(Visible)
Série de Lyman
(Ultraviolette)
Echelle d'énergie non respectée

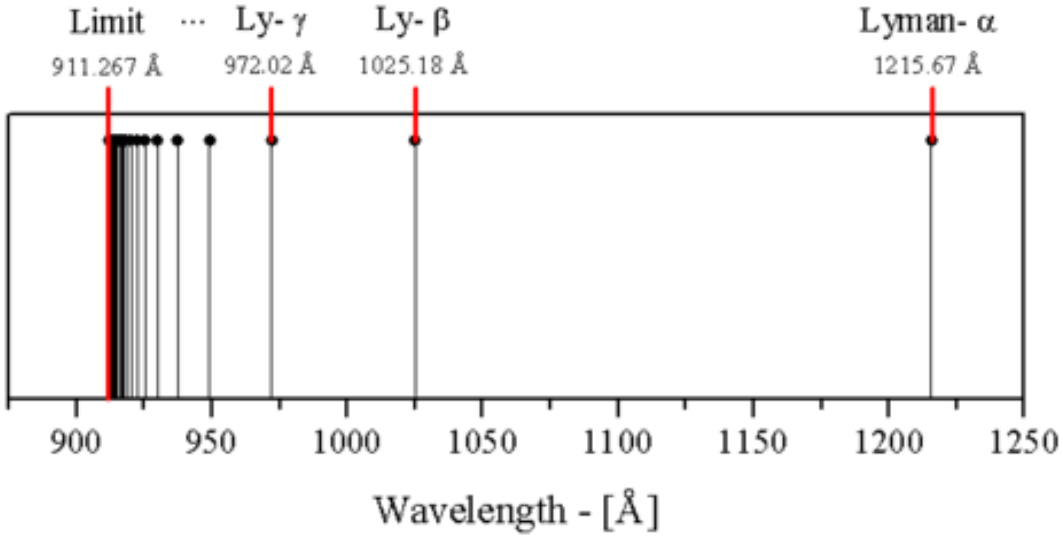
$n = 1, n' = 2{,}3$ *série de LYMAN : UV*

$n = 2, n' = 3{,}4$ *série de BALMER : VISIBLE*

$n = 3, n' = 4{,}5$ *série de PASHEN : IR PROCHE*

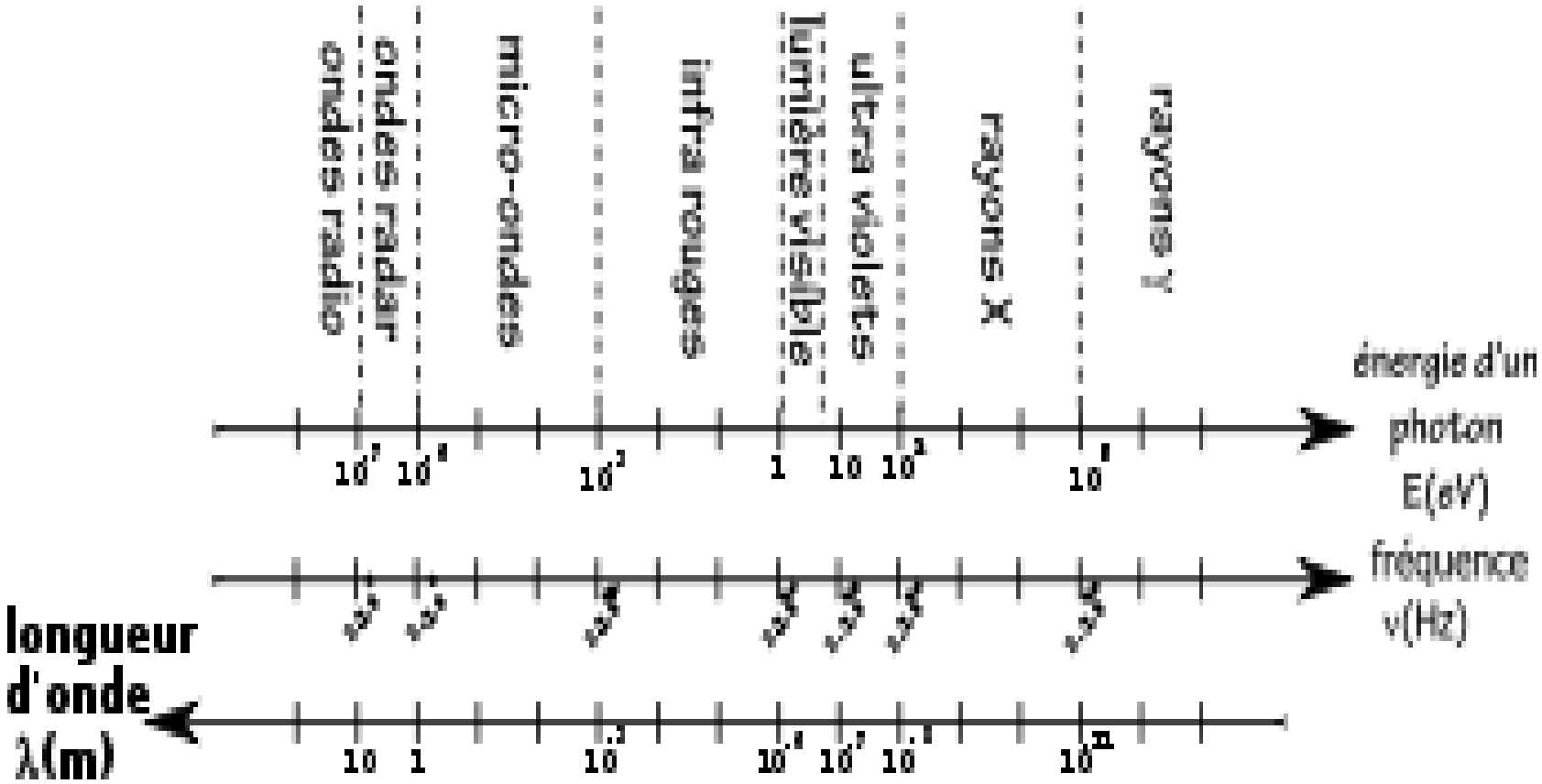
$n = 4, n' = 5{,}6$ *série de BRACKETT : IR MOYEN*

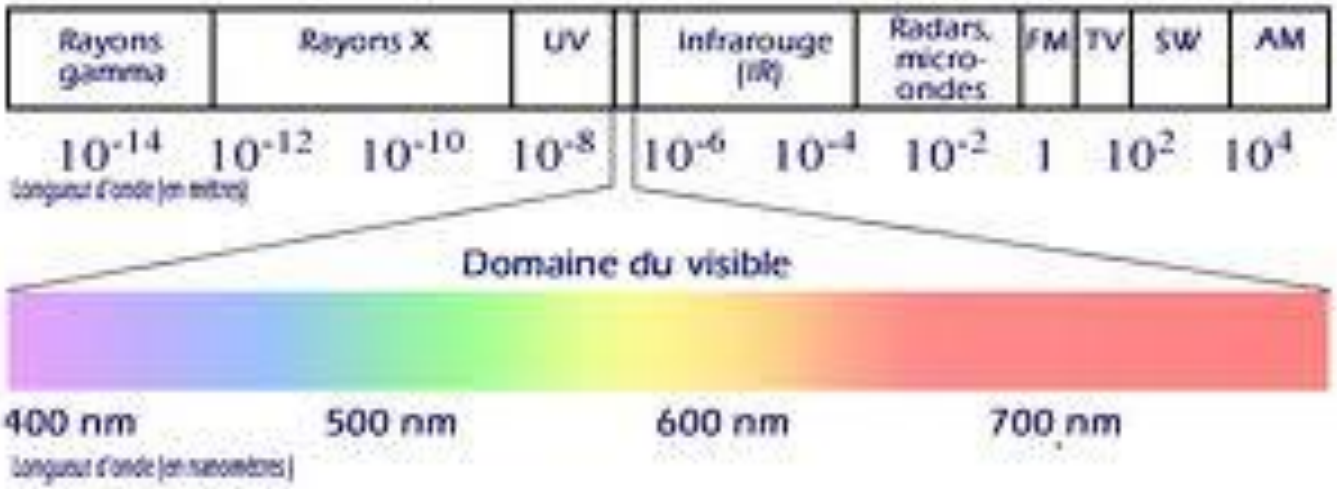
$n = 5, n' = 6{,}7$ *série de PFUND : IR LOINTAIN*


Limit
911.267 Å
···
Ly- γ
972.02 Å
Ly- β
1025.18 Å
Lyman- α
1215.67 Å
900
950
1000
1050
1100
1150
1200
1250
Wavelength - [Å]

Transition		longueur d'onde (nm)
2-1	:	121,5
3-1	:	102,5
4-1	:	97,2
5-1	:	94,9
6-1	:	93,7
7-1	:	93,0
8-1	:	92,6
9-1	:	92,3
10-1	:	92,1
11-1	:	91,9

Limite : 91,15 nm


ondes radio
ondes radar
micro-ondes
infra rouges
lumière visible
ultra violets
rayons X
rayons γ
énergie d'un photon E(eV)
fréquence ν(Hz)
longueur d'onde λ(m)


Rayons gamma
Rayons X
UV
Infrarouge (IR)
Radars, micro-ondes
FM
TV
SW
AM
10^{-14} 10^{-12} 10^{-10} 10^{-8} 10^{-6} 10^{-4} 10^{-2} 1 10^{2} 10^{4}
Longueur d'onde (en mètres)
Domaine du visible
400 nm
500 nm
600 nm
700 nm
Longueur d'onde (en nanomètres)

Exercice d'application

La première raie de la série de Balmer dans le spectre de l'atome d'hydrogène a pour longueur d'onde λ = 6562,8 Å , déterminée à 1/10 d'Angström près. Déduire la constante de Rhydberg en cm^{-1}, en précisant l'erreur absolue sur la valeur trouvée.

Energie des états stationnaires :

Pour l'HYDROGENE

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2}$$

$$E_1 = -13,6ev$$

$$E_2 = -3,45ev$$

$$E_4 = -0,85ev$$

$$E_\infty = 0$$

Pour un HYDROGENOIDE

un HYDROGENOIDE est un ion constitué par un noyau porteur de Z charge positive, autour du quelle gravite un seul é

$$_{2}He \longrightarrow He^{+} \qquad _{3}Li \longrightarrow Li^{+2}$$

$$E_n = \frac{-13{,}6}{n^2} Z^2$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$$

Pour un polyélectronique

L'électron est le responsable de l'émission du spectre optique de raies, il est séparé du noyau par des é, il existe un effet d'écran de la part de ce é vis-à-vis l'é optique. C'est l'effet de Zeeman: la force d'attraction du noyau sera plus faible au lieu d'être

$$F_a = KZ\frac{e^2}{r^2}$$

Elle sera

$$F_a = K\frac{(Z-\sigma)}{r^2}e^2$$

σ : constante d'écran dépond de n (règle de SLATER)

$$E_n = \frac{-13{,}6}{n^2} Z^{*2}$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^{*2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$$

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

Détermination de la constante d’écran

Pour un électron de niveau n la constante σ est la somme des contributions suivantes :

0, pour les électrons d'énergie supérieure à celle de l'électron considéré.

0,35 en général pour tous les électrons du groupe d'orbitales ayant la même valeur de n.

0,85 pour les électrons s ou p et 1 pour les autres électrons d, f.. pour le niveau (n - 1).

1 pour tous les électrons des niveaux (n - 2) et inférieurs.

électron j/électron i	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d
1s	0,30					
2s 2p	0,85	0,35				
3s 3p	1	0,85	0,35			
3d	1	1	1	0,35		
4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	
4d	1	1	1	1	1	0,35

NB : On voit que, avec l'approximation de Slater, on considère que les électrons s et p d'un même niveau ont la même énergie (puisqu'ils subissent les mêmes constantes d'écran). Ceci, comme on l'a vu auparavant n'est pas vrai dans des modèles plus élaborés.

Exemple du chlore

Le chlore (Cl) dispose de Z=17 électrons, et possède la configuration électronique : **$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^5$**.

On étudie dans cet exemple un électron de valence (c'est-à-dire appartenant à la dernière couche électronique, ici **$3s^2$ $3p^5$**) :

Ainsi, la charge effective pour un électron de la sous-couche 3s ou 3p sera

$$Z^* = Z - \sigma$$

avec une constante d'écran due aux 6 autres électrons sur la même couche 3s/3p, 8 électrons sur la couche 2s/2p et aux 2 électrons de la couche 1s, soit :

$$\sigma = 6 * \sigma_{3s,3p} + 8 * \sigma_{2s,2p} + 2 * \sigma_{1s} = 6 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1 = 10,9$$

ce qui donne une charge effective de :

$Z^* = 17 - 10,9 = 6,1$

n: est le nombre quantique principal, il définit les niveaux énergitiques (couches)

Théorie de Bohr est insuffisante

Insuffisance du modèle de BOHR.

BOHR ne considère que des orbites circulaires définies par un nombre quantique n . Or, lorsqu' on place l'atome d'hydrogène dans un champ extérieur (électrique ou magnétique), on observe des déplacements, ou même des nouvelles raies, non prévisibles par la théorie de BOHR (effets STARK et ZEEMAN). SOMMERFELD interpréta ce nouveau phénomène en définissant pour chaque valeur de n, un ensemble d'orbites elliptiques ; il introduisit ainsi, pour repérer l'état énergétique de l'électron dans l'atome, des nombres quantiques supplémentaires, l et m. La théorie de BOHR, même complétée par celle de SOMMERFELD, ne parvient pas à interpréter les spectres des atomes lourds. Ce modèle est maintenant dépassé mais permet de retrouver par le calcul certaines relations très utiles.

L’atome de SOMMERFELD

SOMMERFELD a définit pour chaque valeur de n, un ensemble d’orbites elliptiques, il a introduit deux nombres quantiques: l, m

Théorie quantique de rayonnement (Planck et Einstein)

La lumière se propage comme une onde sinusoïdale.

L’application de la mécanique ondulatoire: au modèle atomique modifie la notion classique de la localisation précise de l’é, elle est remplacé par une notion statistique de probabilité de présence de l’é.

Le traitement mathématique est basé sur la résolution de l'équation de SCHRODINGER, qui correspond à une fonction ψ, appelée fonction d'onde ou orbitale occupée par l'é en coordonnés cartésiènnes: x,y,z

$$\frac{d^2\psi}{dX^2} + \frac{d^2\psi}{dY^2} + \frac{d^2\psi}{dZ^2} + \frac{8\pi me}{h^2}(E - V)Q = 0$$

$$\psi : l'amplitude de la fonction d'onde(x, y, z)$$

$$E = E_t \text{ de l'électron}$$

$$V = \text{Energie potentielle}$$

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{2\pi^2 K^2 me\, e^4}{h^2}$$

Permet la quantification de l'énergie

3. Description quantique de l'atome H.

3.1. Nombres quantiques.

L'état d'un électron dans un atome, c'est-à-dire : son énergie, ses mouvements autour du noyau, la forme de l'orbitale, est défini par 4 paramètres appelés **nombres quantiques**.

1) Le nombre **n**, **nombre quantique principal** : n = 1, 2, …. ∞

- quantifie l'énergie de l'électron,
- définit une <u>couche électronique</u> ou un niveau d'énergie.

n = 1 ⇒ couche K ; n = 2 ⇒ couche L ; n = 3 ⇒ couche M ; *etc...*

2) Le nombre ***l*, nombre quantique secondaire**, avec : $0 \leq l \leq n - 1$

l caractérise la "forme" de l'orbitale; il définit une sous-couche électronique, ou un sous-niveau d'énergie.

$l = 0 \Rightarrow$ sous-couche *s*

$l = 1 \Rightarrow$ sous-couche *p*

$l = 2 \Rightarrow$ sous-couche *d*

$l = 3 \Rightarrow$ sous-couche *f*

3) Le nombre **m_l, nombre quantique magnétique**, avec : $-l \leq m_l \leq l$:

m_l définit l'orientation de l'orbitale :

$l = 0 \Rightarrow m_l = 0 \Rightarrow$ 1 seule orientation $\Rightarrow$ 1 orbitale *s* $\Rightarrow$ 1 case quantique $\square$

$l = 1 \Rightarrow m_l = -1; 0 ; 1 \Rightarrow$ 3 orientations $\Rightarrow$ 3 orbitales *p* de même énergie

$\Rightarrow$ 3 cases quantiques $\square\square\square$

4) Le **nombre quantique de spin** *s*, avec $s = +1/2$ dû à la rotation de l'électron sur lui-même. Deux orientations sont possibles : $m_s = +1/2$ ($\uparrow$) et $m_s = -1/2$ ($\downarrow$)

3.2. Fonction d'onde ψ.

ψ est une fonction purement mathématique :

- elle n'a pas de signification physique,
- elle est fonction des coordonnées de l'électron,
- elle est définie par les 3 nombres quantiques : **n, *l* et m_l :** $\psi_{n,l,m}$

Exemple : l'orbitale 2s est représentée par la fonction d'onde : $\psi_{2,0,0}$

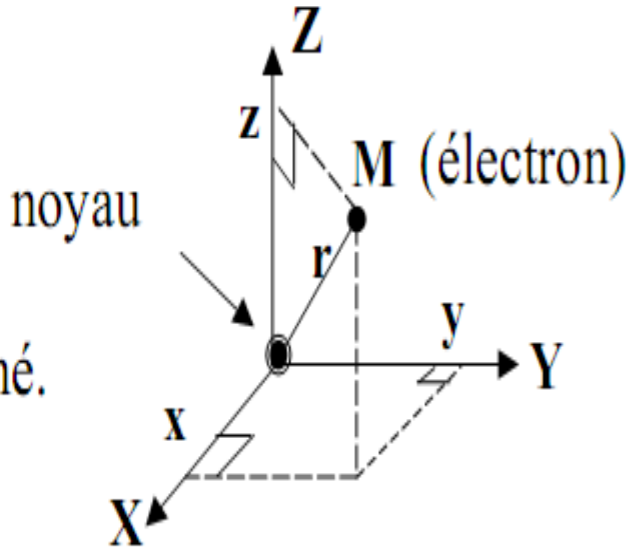
Equation de Schrödinger

- Equation fondamentale de la mécanique ondulatoire : $\hat{H}\psi = E.\psi$
- Elle permet de calculer ψ.

3.3. Densité de probabilité.

L'électron est caractérisé par :

- son état énergétique,
- sa probabilité de présence à un endroit donné.



- Probabilité de présence.

La probabilité de trouver l'électron dans un volume dV au point M(x, y, z) s'écrit :

$$dP = |\psi|^2 \, dV$$

- La notion classique de position est remplacée par la notion de <u>densité de probabilité de présence</u> :

$|\psi|^2$: densité volumique de probabilité de présence ou **densité électronique**

- Condition de normalisation :

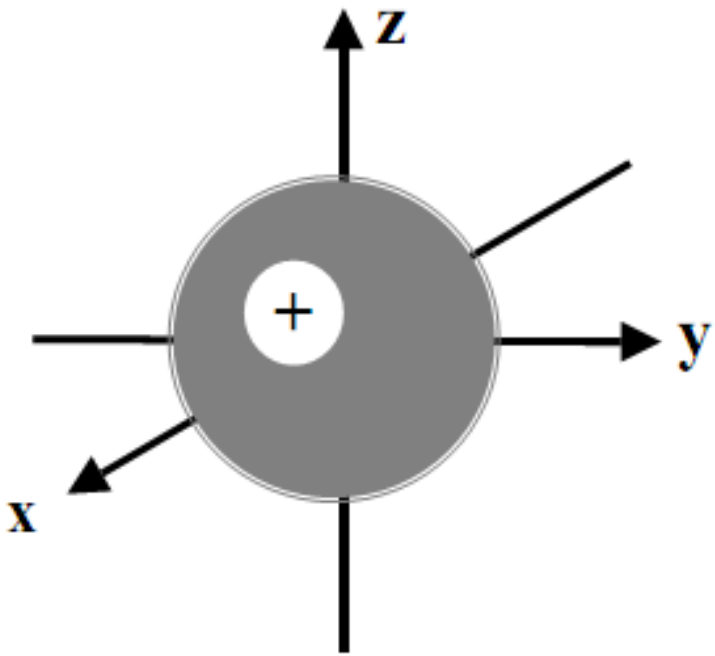
Probabilité de trouver l'e⁻ dans tout l'espace $= 1 \Rightarrow \int_{espace} dP = \int_{espace} \psi^2 dV = 1$

4. Représentation graphique des fonctions ψ_{n,l,m_l}

4.1. Description de l'orbitale « s ».

La condition $l = 0$ implique $m_l = 0$.
Ces fonctions d'onde s'écrivent : $\Psi_{n,0,0}$ ou Ψ_{ns}

Pour les orbitales *s*, la densité de probabilité de présence Ψ^2 de l'électron à la surface d'une sphère de rayon *r* est la même dans toutes les directions de l'espace, mais elle varie avec *r*. L'orbitale est dite de **symétrie sphérique**.

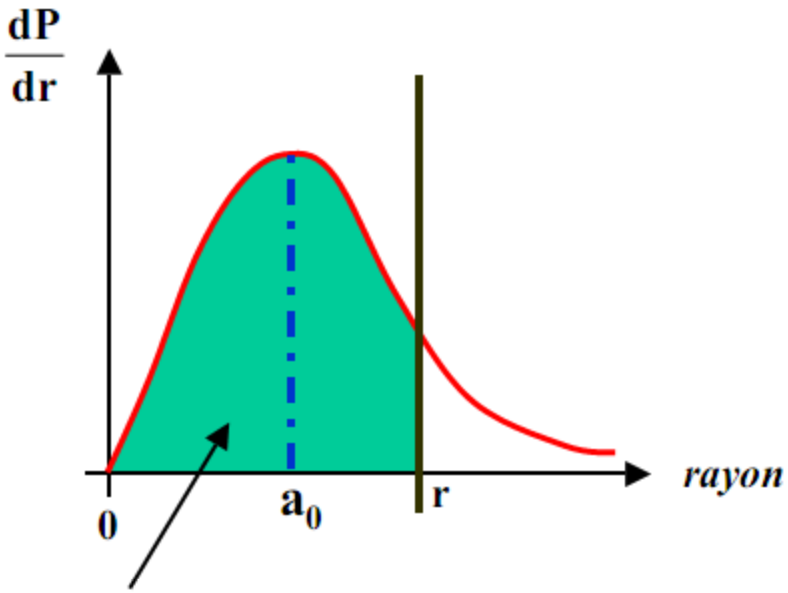


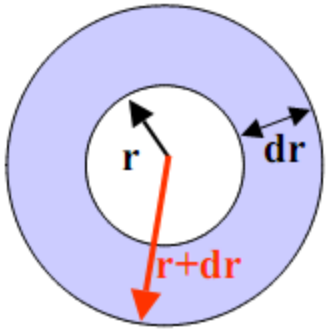
Orbitale "1s"

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

4.2. Densité de probabilité radiale : $D = \frac{dP}{dr}$

C'est la probabilité de trouver l'électron dans le volume dV d'une pellicule sphérique d'épaisseur dr à une distance r du noyau.





volume compris entre deux sphères de rayon r et r + dr

Cette surface représente la probabilité de trouver l'électron entre 0 et r du noyau

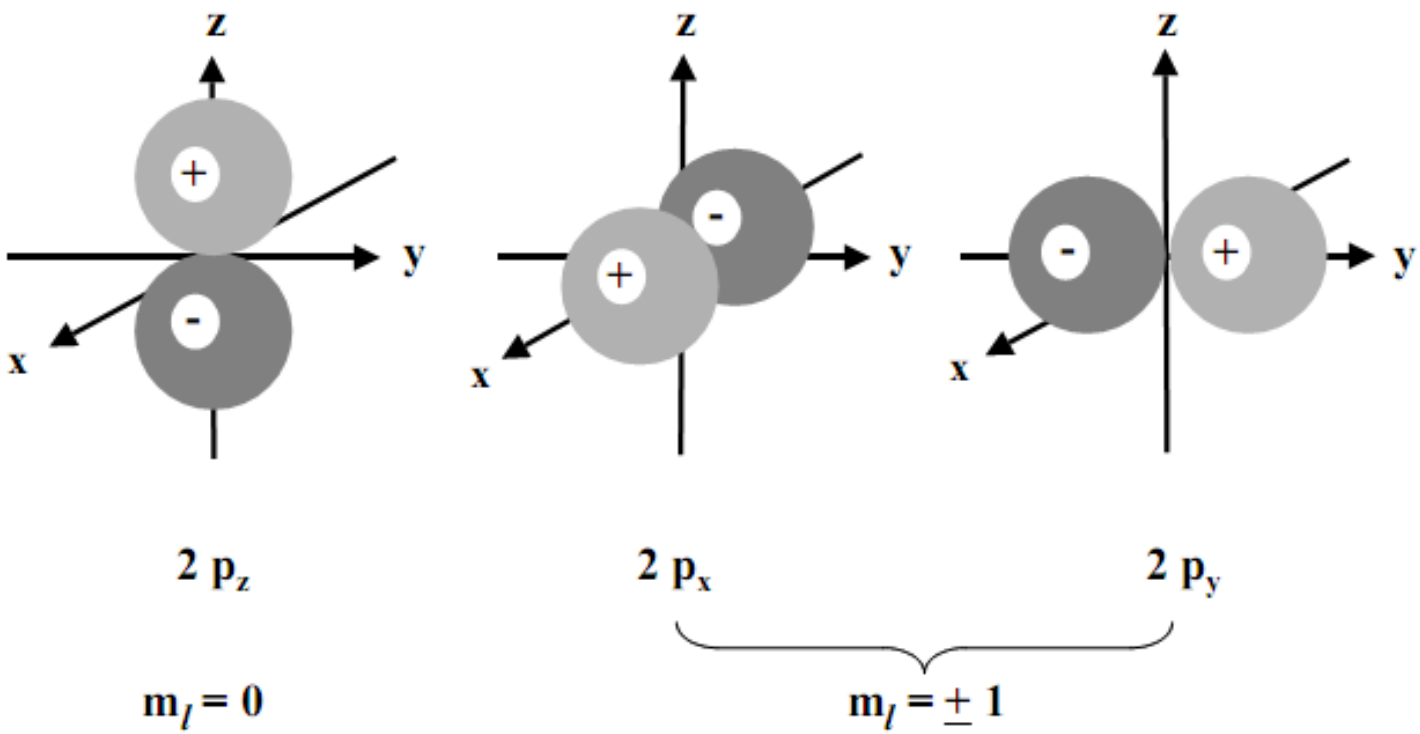
a_0 = rayon de l'atome de Bohr = 0,53 Å

Pour $r = a_0 = 0{,}53$ Å $\Rightarrow$ on a 33 % de chance de trouver l'e^- à l'intérieur de la sphère.

Pour $r = 4{,}2\ a_0$, P = 99 % et pour $r \approx 6\ a_0$, P = 99,9 %

4.3. Description des orbitales « p ».

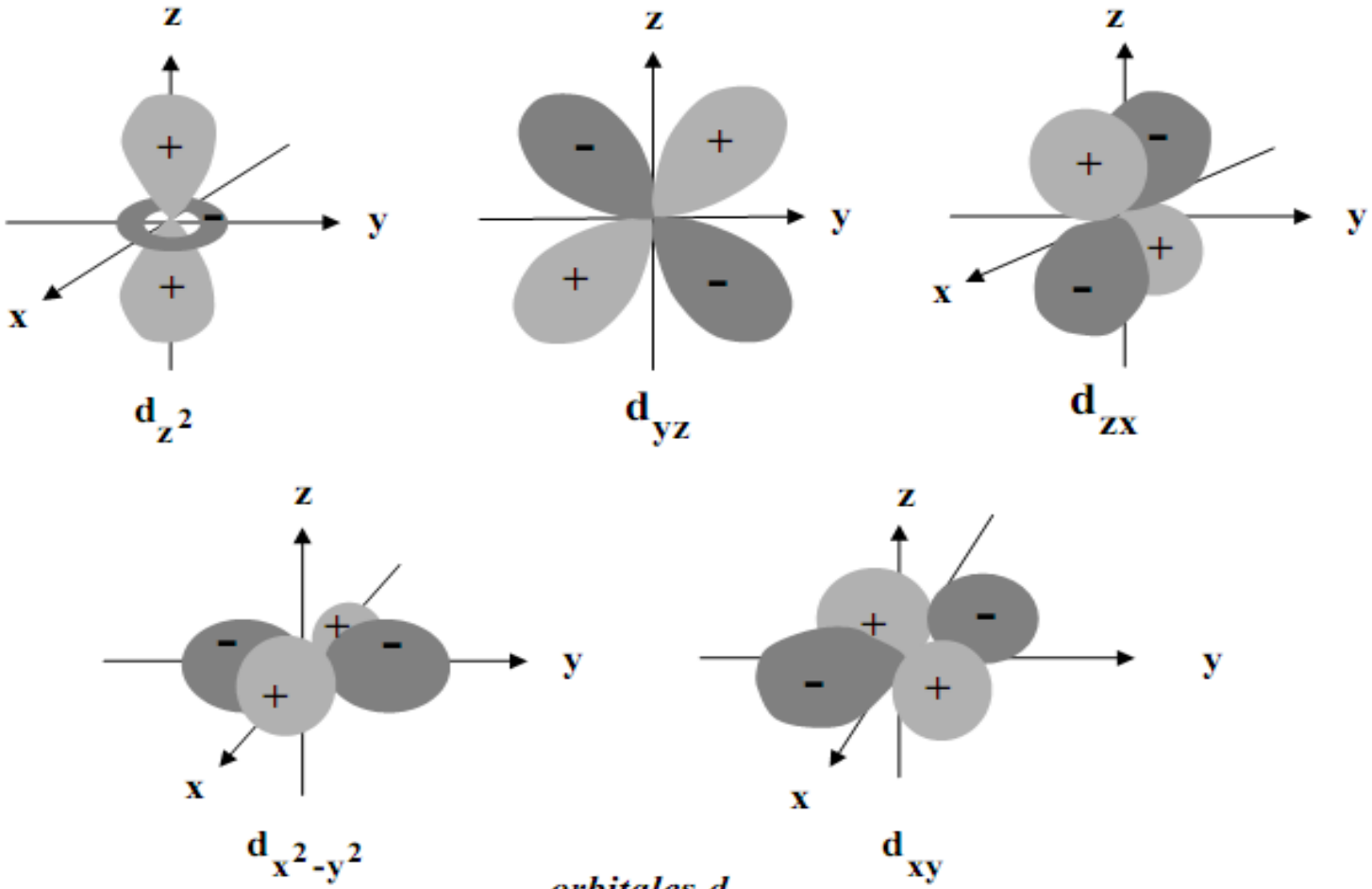
Les orbitales p (l = 1) peuvent être représentées par deux lobes à peu près sphériques, accolés, ayant pour axes de symétrie les axes x, y et z du trièdre de référence.
On les appelle donc "n p_x", "n p_y" et "n p_z" selon la valeur de m_l ($n \geq 2$).



Remarque : le signe + ou – indiqué dans chaque lobe est le signe de ψ.

4.4. Description des orbitales « d ».

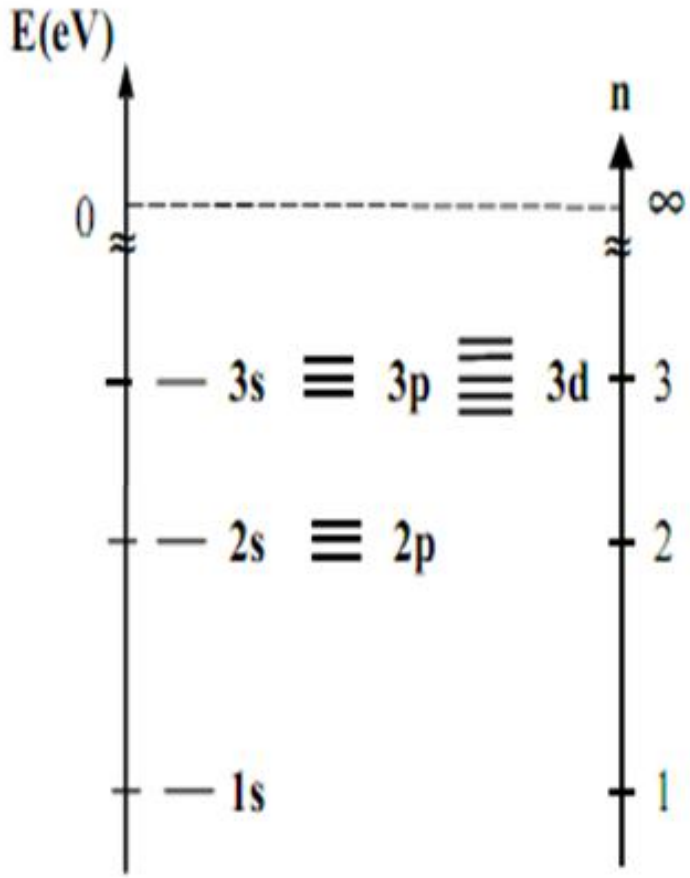
$l = 2 \Rightarrow m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ ($n \geq 3$).



orbitales d

5. Structure électronique des atomes.

5.1. Diagrammes d'énergie.



5.2. Répartition des électrons ou configuration électronique.

1) Principe d'exclusion de Pauli.

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

- Deux électrons dans une même orbitale atomique doivent différer par leur nombre quantique de spin, qui ne peut prendre que deux valeurs, $m_s = +1/2$ (↑) ou $-1/2$ (↓).

- Une orbitale atomique ne peut "contenir" **au maximum que 2 électrons qui** dans ce cas auront des spins opposés : ils sont **antiparallèles ou appariés ↑↓.**

- Si l'orbitale ne contient qu'un électron, celui-ci est dit **non-apparié ou célibataire.**

- Une orbitale vide constitue une **lacune électronique.**

2) Principe de stabilité.

- A l'état fondamental, un atome se trouve dans son **état énergétique le plus stable correspondant à l'énergie la plus basse**.

- Les électrons commencent par saturer les niveaux de plus basse énergie, dans l'ordre : "1s", "2s", "2p", "3s", "3p"... c'est la règle dite du "**(n + *l*) minimal**"

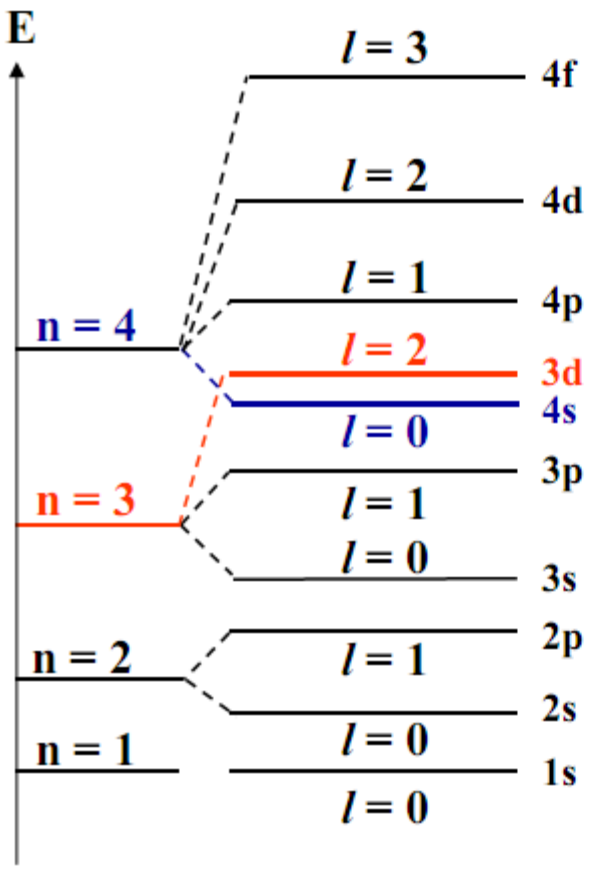
$$(n + l) \Downarrow \Rightarrow E \Downarrow$$

pour des niveaux ayant le même (n + *l*) : $n \Downarrow \Rightarrow E \Downarrow$

⇒ la première sous-couche à remplir est celle qui a la somme (n + *l*) la plus petite.

- La **règle de Klechkowski** :

l \ n	1	2	3	4	5	6	7
0	1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s
1		2p	3p	4p	5p	6p	7p
2			3d	4d	5d	6d	7d
3				4f	5f	6f	7f



!! : cas des sous-couches 4s et 3d :

4s : n = 4 ; l = 0 ⟹ n + l = 4

3d : n = 3 ; l = 2 ⟹ n + l = 5

$(n + l)_{4s} < (n + l)_{3d} \Rightarrow E_{4s} < E_{3d}$

Les électrons occupent d'abord le niveau "4s" avant le niveau "3d", de même entre les niveaux "5s" et "4d".

- *Exemples :*

Structure électronique ou configuration électronique à l'état fondamental :

$_{8}$**O** (8 électrons à placer) : **$1s^2$ / $2s^2$, $2p^4$** $\Rightarrow$ électrons de cœur / électrons de valence

$_{27}$**Co : $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$ / $\underline{4s^2, 3d^7}$**

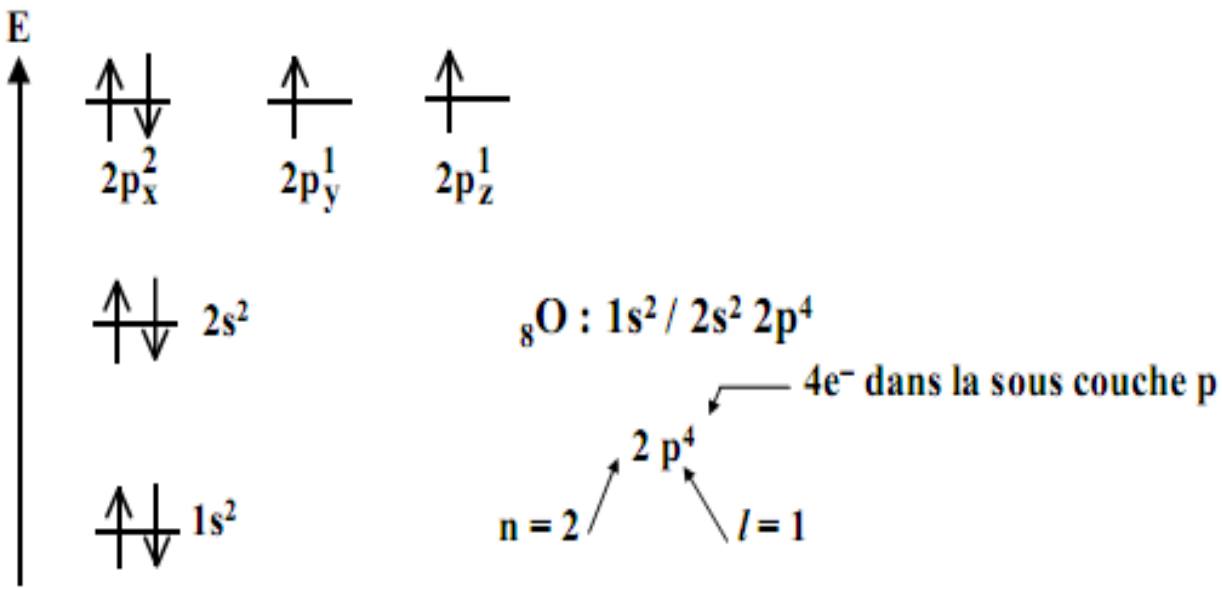
Exceptions à la règle de Klechkowski.
Exemples :

- le chrome : $_{24}$**Cr : $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$ / $4s^1$, $3d^5$** et non pas : **$4s^2$, $3d^4$**

- le cuivre : $_{29}$**Cu : $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$ / $4s^1$, $3d^{10}$** et non pas : **$4s^2$, $3d^9$**

3) Règle de Hund (règle du spin maximal).

Lorsque des orbitales atomiques ont même énergie (dégénérées), les électrons se répartissent avec un nombre maximum de spins parallèles.



- Utilisation des **cases quantiques symbolisant chacune une orbitale atomique.**

- pour $_{8}$**O** : … / $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$

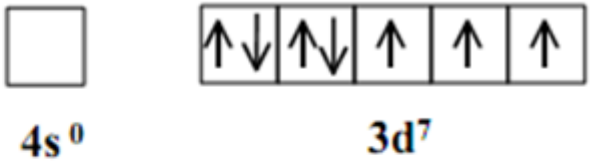
2s² **2p⁴**

- pour $_{27}$**Co** : … / $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$

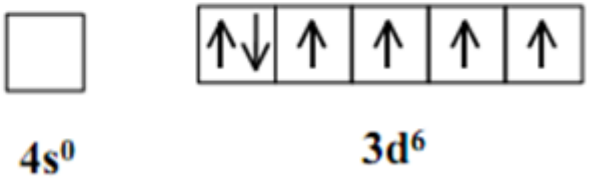
4s² **3d⁷**

- Pour écrire la structure électronique d'une **espèce ionisée positivement :**
- **Cas général : on enlève d'abord les électrons les plus externes (ceux qui correspondent à *n* le plus grand).**
- Dans le cas des métaux de transition, **on enlève donc d'abord les électrons « s »**

Ainsi : $Co \longrightarrow Co^{2+} + 2e^-$ - pour $_{27}Co^{2+}$: (25 e^-)



$Co \longrightarrow Co^{3+} + 3e^-$ - pour $_{27}Co^{3+}$: (24 e^-)



$_{29}Cu^{+}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^{10}, 4s^0$

$_{29}Cu^{2+}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^{9}, 4s^0$

6. La classification périodique des éléments.

6.1. La classification de Mendeleïev (1869).

- Basée initialement par Mendeleïev sur le classement des éléments par masse atomique croissante, la classification moderne est basée sur le classement des éléments par numéro atomique Z croissant, donc s'appuie sur la structure électronique des atomes.

- Elle est constituée de **7 lignes appelées "périodes" et de 18 colonnes appelées "familles"**.

- Le numéro atomique **croît de gauche à droite dans une période et de haut en bas dans une colonne**.

- Les éléments d'une **même période** ont la **même valeur du nombre quantique principal maximal *n*.**

- Les éléments appartenant à une même colonne **ont généralement la même structure électronique externe**, donc souvent des propriétés chimiques ou physiques voisines

La classification périodique est divisée en 4 blocs en fonction de **la structure électronique externe des éléments :**

Bloc *s* : **ns^1** ou **ns^2** ; colonnes 1 et 2.

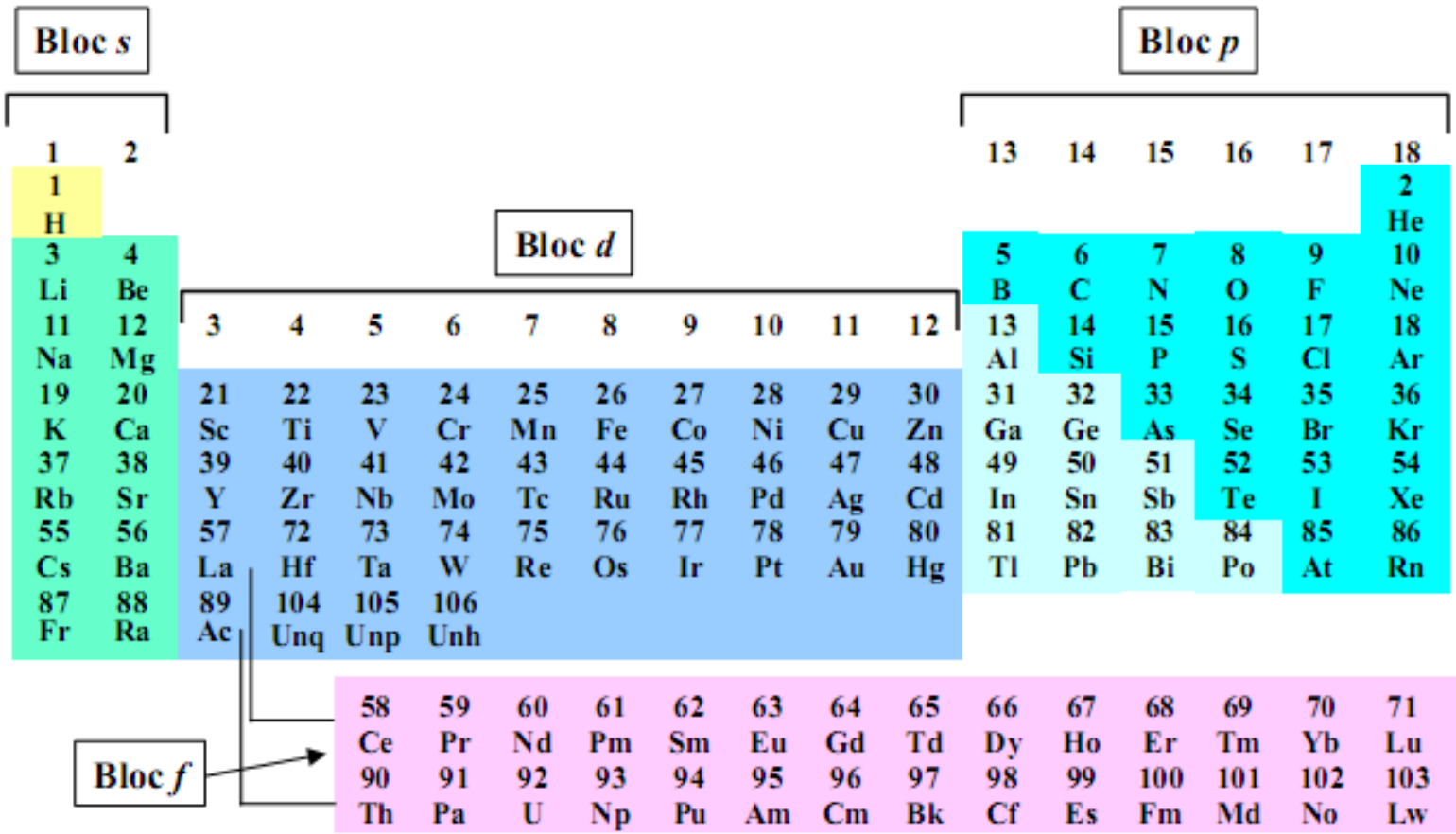
Bloc *p* : **ns^2, np^x** (avec : $1 \leq x \leq 6$) ; colonnes 13 à 18.

Remarque : $_2He$ (configuration : $1s^2$) est classé dans la colonne 18, en raison de la similitude de ses propriétés avec celles des éléments de cette colonne (gaz inertes).

Bloc *d* : **$(n-1)d^x$, ns^y** (avec : $1 \leq x \leq 10$ et $0 \leq y \leq 2$) ; colonnes 3 à 12 : **"métaux de transition".**

Bloc *f* : **$(n-2)f^x$, $(n-1)d^y$, ns^2** (avec $n = 6$ ou 7, $0 \leq x \leq 14$; $y = 0$ ou 1 ou exceptionnellement 2 pour $_{90}Th$).

Les éléments pour lesquels $n = 6$ sont appelés **"Lanthanides"**; ceux pour lesquels $n = 7$ sont appelés **"Actinides"** (ces derniers sont tous radioactifs).


Bloc s
Bloc p
Bloc d
Bloc f
1 2 13 14 15 16 17 18
1 H
2 He
3 Li
4 Be
5 B
6 C
7 N
8 O
9 F
10 Ne
11 Na
12 Mg
13 Al
14 Si
15 P
16 S
17 Cl
18 Ar
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
19 K
20 Ca
21 Sc
22 Ti
23 V
24 Cr
25 Mn
26 Fe
27 Co
28 Ni
29 Cu
30 Zn
31 Ga
32 Ge
33 As
34 Se
35 Br
36 Kr
37 Rb
38 Sr
39 Y
40 Zr
41 Nb
42 Mo
43 Tc
44 Ru
45 Rh
46 Pd
47 Ag
48 Cd
49 In
50 Sn
51 Sb
52 Te
53 I
54 Xe
55 Cs
56 Ba
57 La
72 Hf
73 Ta
74 W
75 Re
76 Os
77 Ir
78 Pt
79 Au
80 Hg
81 Tl
82 Pb
83 Bi
84 Po
85 At
86 Rn
87 Fr
88 Ra
89 Ac
104 Unq
105 Unp
106 Unh
58 Ce
59 Pr
60 Nd
61 Pm
62 Sm
63 Eu
64 Gd
65 Td
66 Dy
67 Ho
68 Er
69 Tm
70 Yb
71 Lu
90 Th
91 Pa
92 U
93 Np
94 Pu
95 Am
96 Cm
97 Bk
98 Cf
99 Es
100 Fm
101 Md
102 No
103 Lw

6.2. Propriétés physiques des éléments.

Trois catégories :

Les métaux

- Ils sont situés à gauche et au centre de la classification périodique : blocs *s* (hormis H), *d*, *f* et une moitié du bloc *p* (ex. Al, Sn, Pb, Bi, Po ...).

- Ils sont tous solides à température ambiante (25°C), excepté le mercure ($_{80}$**Hg**) qui est liquide.
- Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

Remarque : L'hydrogène est un cas à part : c'est un gaz moléculaire (**H_2**) à 25°C. Il peut donner un ion positif (**H^+**), mais aussi l'ion hydrure (**H^-**).

Les non-métaux

- Ils sont situés à droite dans la classification périodique : seconde moitié du bloc *p* (ex. F, O, N, C, P ...).
- Ils sont solides ou gazeux à 25°C, exceptionnellement liquide (le dibrome, $\mathbf{Br_2}$).
- Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et ce sont des isolants électriques.

(sauf le carbone qui est isolant (diamant) ou conducteur (graphite)).

Les semi-métaux

A la frontière des deux catégories précédentes, ils se comportent comme des semi-conducteurs (composés dont la conductivité augmente avec la température, par exemple le Silicium ($_{14}$**Si**) et le Germanium ($_{32}$**Ge**) utilisés en électronique).

6.3. Les familles (colonnes)

Colonne 1 : les alcalins

La structure électronique externe est : $\mathbf{ns^1}$

⇒ ils donnent des **cations monovalents** : Na^+, K^+ …

⇒ ils donnent des **oxydes basiques** : $Na_2O + H_2O \rightarrow 2\ NaOH$

Colonne 2 : les alcalino-terreux

La structure électronique externe est : $\mathbf{ns^2}$

⇒ ils donnent des **cations bivalents** : Mg^{2+}, Ca^{2+} …

⇒ ils donnent des **oxydes basiques** : $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

Colonnes 3 à 12 : les métaux de transition

Leur structure électronique externe est : **$(n-1)d^x$, ns^2** (ns^1 ou ns^0) avec $1 \leq x \leq 10$.

$\Rightarrow$ ils donnent des **cations à valences multiples** : Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{+}, Cu^{2+} ...

Colonne 13 : la famille du bore

La structure électronique externe de ces éléments est : **ns^2, np^1**

Colonne 14 : la famille du carbone

La structure électronique externe est : **ns^2, np^2**

Ils forment principalement des **liaisons de covalence**.

Colonne 15 : la famille de l'azote

La structure électronique externe est : **ns^2, np^3**

⇒ ils donnent principalement des **liaisons de covalence**

⇒ ils donnent des **oxydes acides** (N_2O_3, N_2O_5, P_2O_5 ...) : $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3$

Colonne 16 : la famille de l'oxygène ou chalcogènes

Leur structure électronique externe est : **ns^2, np^4**

⇒ ils donnent des **anions bivalents** : O^{2-}, S^{2-} ...

⇒ ils donnent des **oxydes acides** (SO_2, SO_3 ...) : $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Colonne 17 : les halogènes

Leur structure électronique externe est : **ns^2, np^5**

⇒ ils donnent des **anions monovalents** : F^-, Cl^-, Br^- ...

Colonne 18 : les gaz rares

La structure électronique externe est : **ns^2, np^6**, sauf pour He (**$1\ s^2$**)

La configuration de gaz rare correspond à la saturation de la couche électronique externe :

⇒ ils présentent une **grande inertie chimique**, mais leur réactivité augmente avec Z, ainsi le Xénon ($_{54}Xe$) donne des composés stables lorsqu'il se combine avec des atomes très électronégatifs comme F et O (XeF_2, XeF_4, $XeOF_4$, XeO_3).

6.4. Caractéristiques atomiques et périodicité.

6.4.1. Energie d'ionisation.

- L'énergie de première ionisation, EI_1, est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome isolé, $A_{(g)}$ (état gazeux), pour lui arracher un électron selon la réaction :

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

$$\boxed{\mathbf{EI_1 > 0}}$$

$$Ca_{(g)} \xrightarrow{EI_1} Ca^{+}_{(g)} + e^{-}$$

- L'énergie de $n^{ième}$ ionisation EI_n correspond à la réaction :

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

$$Ca^{+}_{(g)} \xrightarrow{EI_2} Ca^{2+}_{(g)} + e^{-}$$

$$EI_2 > EI_1$$

Variation de l'énergie d'ionisation EI dans le tableau périodique.

a) Dans une colonne, lorsque Z augmente (en allant de haut en bas) :

- le nombre de couches augmente,
- la distance noyau - électron périphérique augmente (le rayon atomique augmente) ⇒ « effet distance »,
- la force d'attraction noyau - e^- périphérique diminue (e^- de plus en plus libre),

➡ l'énergie d'ionisation diminue.

Exemple :

$_{3}Li$: $1s^2 / \underbrace{2s^1}$

$_{37}Rb$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6 / \underbrace{5s^1}$

Effet distance : $EI_1(Rb) < EI_1(Li)$

$EI_1(Rb) = 402\ kJ.mol^{-1}$; $EI_1(Li) = 520\ kJ.mol^{-1}$

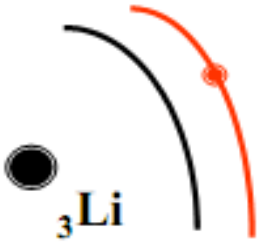
b) Dans une période, lorsque Z augmente (en allant de gauche à droite) :

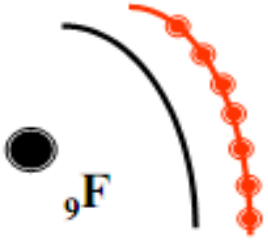
- le nombre de couches est le même; mais Z augmente (le nombre de charges + dans le noyau augmente) ⇒ « effet de charge »,
- la force d'attraction noyau - e^- périphérique augmente,
- la distance noyau - électron périphérique diminue (le rayon atomique diminue)

➡ l'énergie d'ionisation augmente.

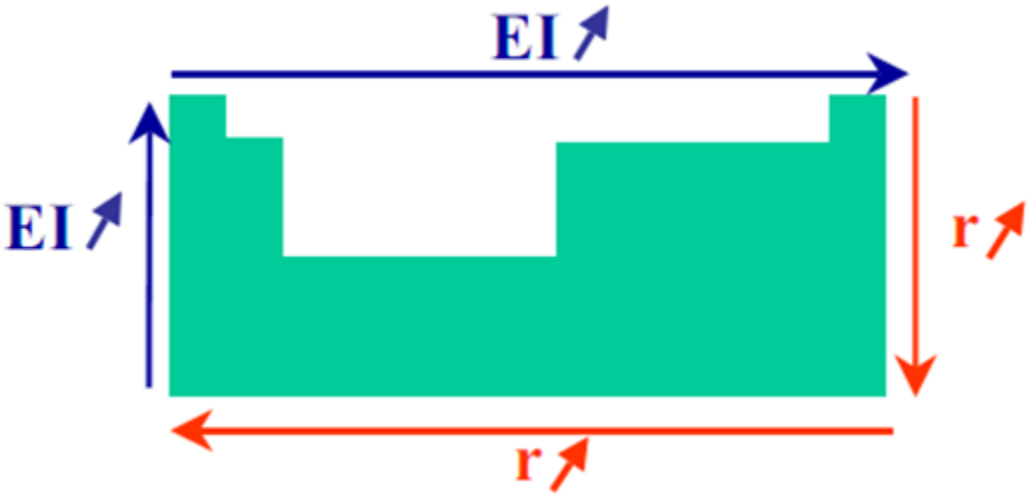
Exemple :

$_3Li$: $1s^2 / \underbrace{2s^1}$ $\qquad$ $_9F$: $1s^2 / \underbrace{2s^2\ 2p^5}$





Effet de charge : $EI_1(F) > EI_1(Li)$

$EI_1(F) = 1681\ kJ.mol^{-1}$; $EI_1(Li) = 520\ kJ.mol^{-1}$

Résumé :