



Université Ibn Tofail
Année Universitaire 2012-2013
Faculté des Sciences
Kenitra

Cours d'atomistique
S1/SMP-SMC

Pr. Omar BENALI

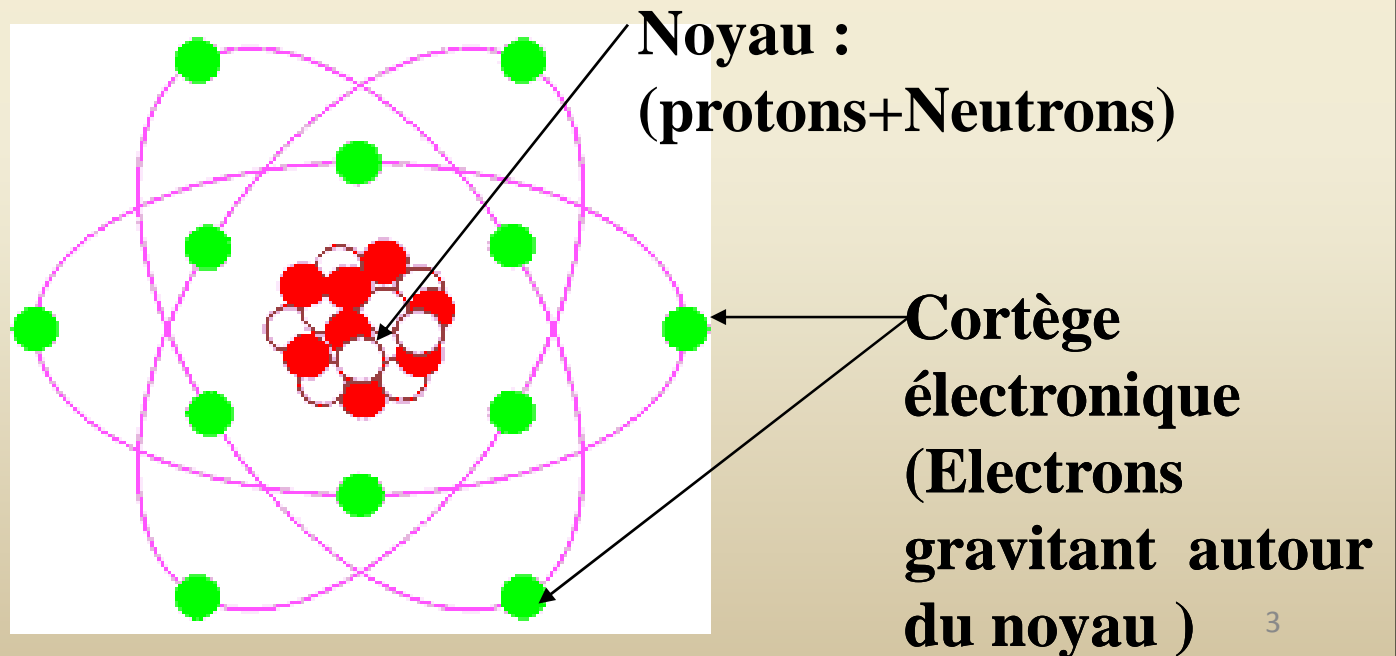
CHAPITRE I

CONSTITUTION DE L'ATOME

I. Définition d'un atome

Un atome (du grec, atomos, " que l'on ne peut diviser") est la plus petite partie d'un corps simple pouvant se combiner chimiquement avec une autre.

Un atome est constitué d'un **noyau** composé de **protons** et de **neutrons** autour desquels gravitent des **électrons**.



II. Caractéristiques de l'atome

le noyau, composé de deux sortes de particules appelées nucléons :

les neutrons, particules de charge électrique nulle $q_n = 0\text{C}$, et de masse égale à , $m_n = 1,575 \times 10^{-27} \text{ kg}$

les protons, particules de charge électrique positive égale à : $q_p = +e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$, et de masse égale à : $m_p = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

Le noyau est donc chargé positivement.

La masse du noyau, est égale à la somme des masses des protons et des neutrons, appelée nombre de masse.

Autour du noyau gravitent des électrons suivant des trajectoires bien définies, cela constitue le nuage électronique;

Les électrons possèdent une charge électrique négative égale à : $q_e = -1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$,

Cette charge est identique à celle du proton en valeur absolue.

La masse de l'électron est bien plus faible que celles des nucléons (1836 fois moindre) :

$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$.

Représentation de l'atome

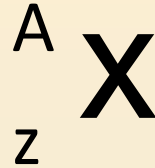
L'atome est le constituant de base de la matière. Il correspond à un élément chimique représenté par un **symbole qui est généralement la lettre initiale en majuscule du nom de l'élément.**

Exemple : Le **C**arbone symbolisé par **C**
Le **F**luor symbolisé par **F**

Au cas où deux éléments ont la même lettre initiale, un des deux **est symbolisé par la première lettre en majuscule et la deuxième en minuscule :**

Exemples : Le **C**obalt symbolisé par **Co**
Le **F**er symbolisé par **Fe**

Un élément chimique de symbole X est caractérisé par son numéro atomique Z et son nombre de masse A :



A : nombre de masse de l'atome. Il désigne le nombre de nucléons, soit la somme du nombre de protons et du nombre de neutrons.

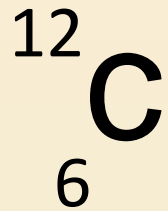
$$A = \text{protons} + \text{neutrons}$$

Comme **protons** = Z , on pose **neutrons** = $N \Rightarrow$

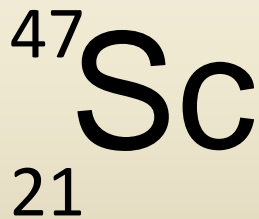
$$A = Z + N \text{ avec } A \in \mathbb{N}^{\bullet}$$

Z : désigne le nombre de protons.

Exemples



Le carbone possède:
6 protons,
6 électrons
et $(12-6) = 6$ neutrons



Le Scandium possède :
21 protons,
21 électrons,
et $(47-21) = 26$ neutrons

Lorsque, le nombre de proton est égale au nombre d'électron l'atome est dit neutre.

Les atomes sont susceptibles de se charger électriquement en gagnant ou en perdant un ou plusieurs électrons : on parle alors d'ions.

X^+ L'atome a perdu un électron (Cation)

X^- L'atome a gagné un électron (Anion)

La masse des atomes

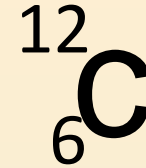
La masse d'un atome est la somme des masses de ses divers constituants.

$$M_{\text{atome}} = Z(m_{\text{proton}}) + N(m_{\text{neutron}}) + Z(m_{\text{électron}})$$

La masse des électrons est très faible par rapport à celle des neutrons ou des protons, nous pourrions donc la négliger.

L'atome étant très petit on préfère utiliser **la masse molaire atomique** qui correspond bien sur à **la masse d'une mole d'atomes**.

La mole est définie comme le nombre d'atome de carbone 12 contenu dans 12 g de carbone 12.



En pratique ce nombre \mathcal{N} est appelé nombre d'Avogadro et vaut environ **$6,022 \cdot 10^{23}$** .

Une mole d'atome correspond à $\mathcal{N} = 6,022 \cdot 10^{23}$ atomes

L'Unité de Masse Atomique

Elle est définie comme 1/12 de la masse d'un atome de Carbone¹²C (carbone),

Une mole de carbone C pesant par convention 12 g et correspondant à N atomes de carbone.

1 mole d'atome (N atomes) $\xrightarrow{\text{Pèse}}$ 12g
1 atome $\xrightarrow{\text{Pèse}}$?

Un atome de carbone pèse donc $12/N$ (g) et

l'unité de masse atomique vaut donc $(1/12) \times (12/N) = 1/N$ (g).

Un atome à une masse de M (uma) signifie que sa masse molaire atomique est de M (g).

1 u.m.a = 1/ N()g = 1/6,022 10²³ \approx 1,67 10⁻²⁴ g \approx 1,67.10⁻²⁷ kg

Un atome à une masse de M (uma) signifie que sa masse molaire atomique est de M (g).

$$1 \text{ u.m.a} = 1 / N_A \text{ (g)} = 1 / 6,022 \cdot 10^{23} \approx 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g} \approx 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$
$$1 \text{ u.m.a} \approx 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

La masse atomique d'un élément est la masse en g de N_A atomes :

$$N_A(Z+N) \times 1 / N_A = Z+N = A$$

La masse de l'atome exprimée en u.m.a ou sa masse molaire exprimée en g sont **pratiquement** égales à son nombre de masse **$A = Z + N$** .

Les isotopes

Deux atomes sont dits isotopes si leur noyau a un nombre de protons identique mais un nombre de neutrons différent.



Le carbone 14 a 6 protons, 6 électrons et $(14-6)=8$ neutrons

Le carbone 12 a 6 protons, 6 électrons et $(12-6)=6$ neutrons

Les isotopes les plus courants de l'hydrogène ${}_1^1\text{H}$ sont

${}_1^2\text{H}$ pour le deutérium (1P, 1e⁻, 1N)

et

${}_1^3\text{H}$ pour le tritium. (1P, 1e⁻, 2N)

Pour la majorité des atomes, un seul des isotopes existant est présent en **quantité appréciable** dans la nature les autres isotopes étant seulement présents à **l'état de traces**.

On désigne par abondance naturelle le pourcentage en nombre d'atomes de chacun des isotopes présents dans le mélange naturel.

La masse molaire atomique d'un élément est déterminée en tenant compte de l'abondance naturelle des isotopes de cet élément.

C'est une masse molaire moyenne qui tiendra compte de sa composition.

$$M = \sum x_i M_i / 100$$

x_i désignant l'abondance naturelle de l'isotope i de masse molaire M_i .

Exemple : Le Magnésium (Z = 12) existe sous forme de trois isotopes de nombre de masse 24, 25 et 26.

Les fractions molaires dans le magnésium naturel sont respectivement :

10,1% pour ^{25}Mg et 11,3% pour ^{26}Mg .

Déterminer une valeur approchée de la masse molaire atomique du Magnésium naturel.

$$M(\text{Mg}) = \sum x_i M_i / 100 =$$
$$([\%(^{24}\text{Mg}) \times M(^{24}\text{Mg})] + [\%(^{25}\text{Mg}) \times M(^{25}\text{Mg})] +$$
$$[\%(^{26}\text{Mg}) \times M(^{26}\text{Mg})]) / 100$$

Calcul de l'abondance de l'isotope ^{24}Mg $\sum x_i = 100$

$$\% ^{24}\text{Mg}: 100 - 11,3 - 10,1 = 78,6\%$$

Calcul de M (Mg)

$$M = (11,3 \times 26 + 10,1 \times 25 + 78,6 \times 24) / 100 = 24,33 \text{ g.mol}^{-1}.$$

CHAPITRE II

Les modèles classiques de l'atome

1897- LA DECOUVERTE DE L'ELECTRON

En 1897, Thomson, physicien, anglais, (1856-1940) découvre le premier composant de l'atome: l'électron , particule de charge électrique négative.

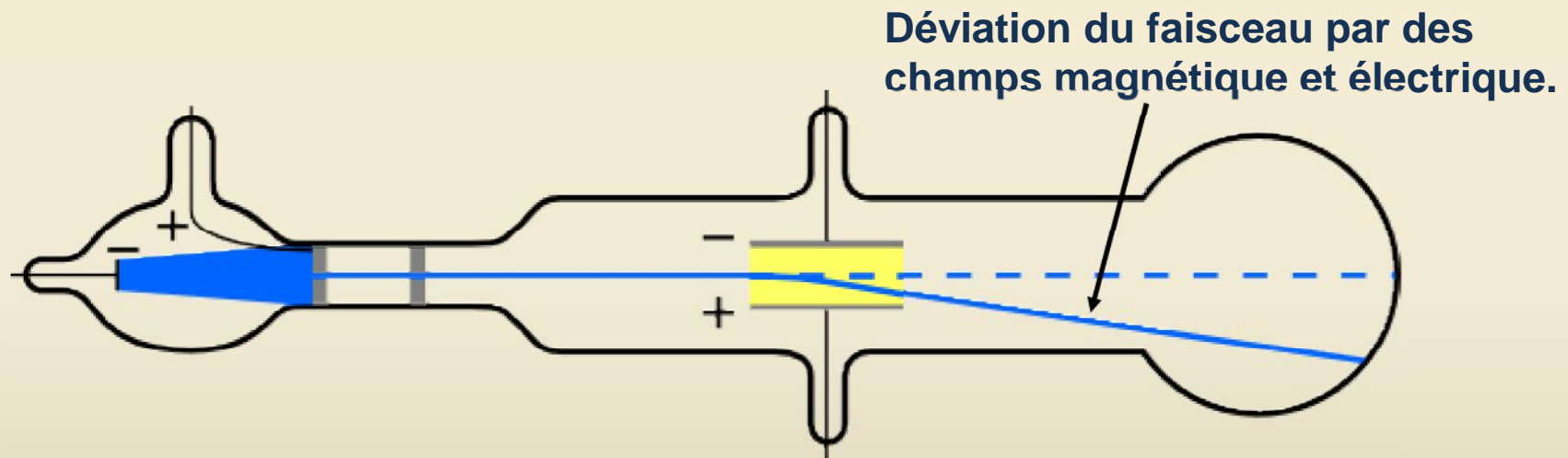
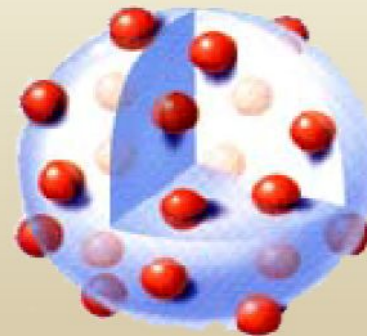
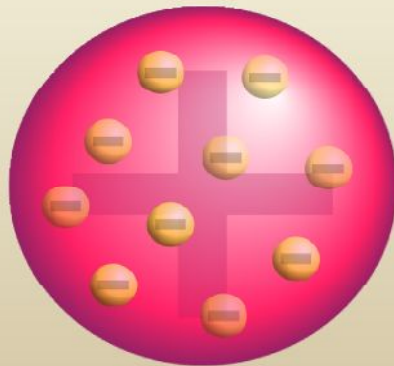


Schéma de l'expérience des rayons cathodiques réalisée par Thomson en 1897

En 1904, il propose un premier modèle d'atome, surnommé depuis "*le pudding de Thomson*" .

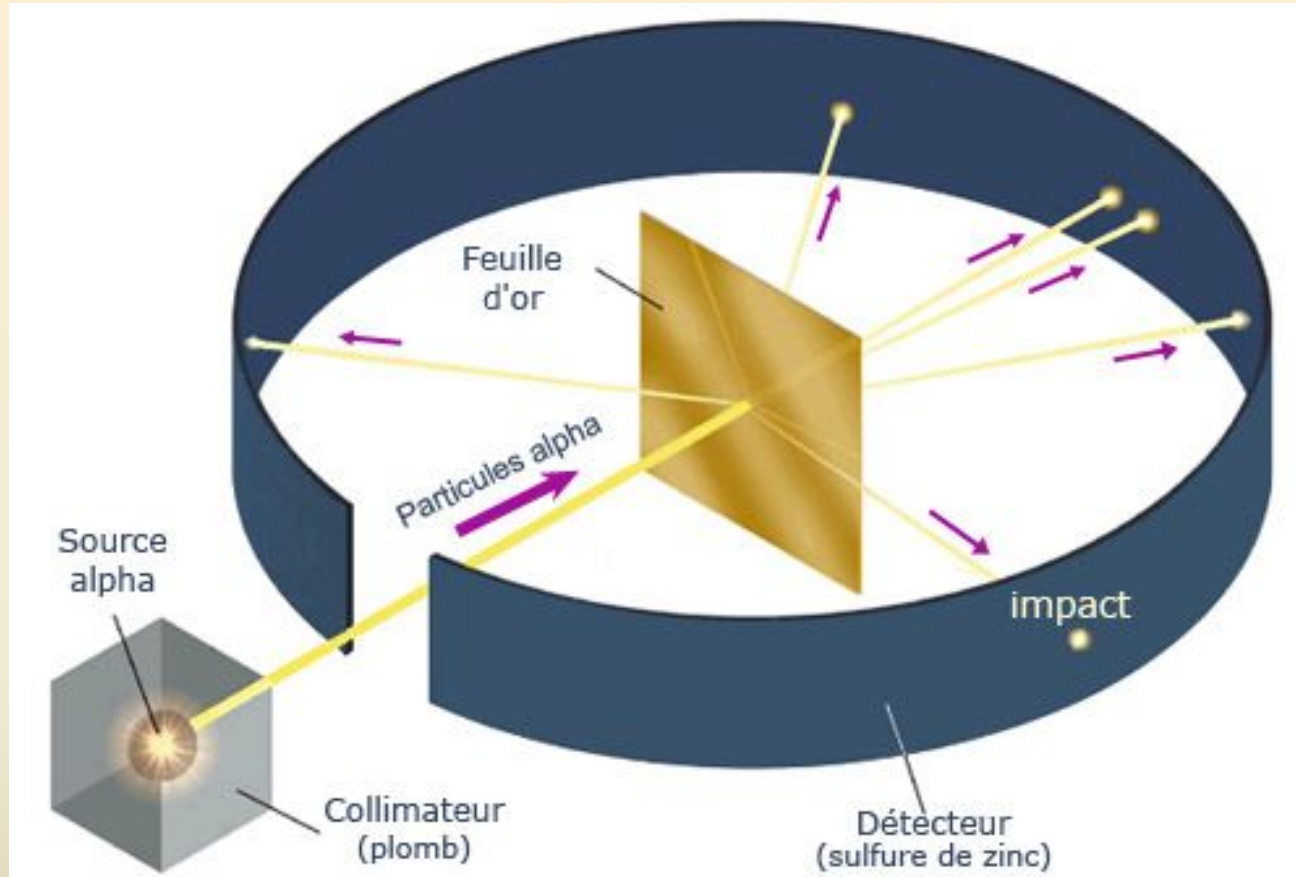
Il imagine l'atome comme une sphère remplie d'une substance électriquement positive et fourrée d'électrons négatifs "comme des raisins dans un cake".

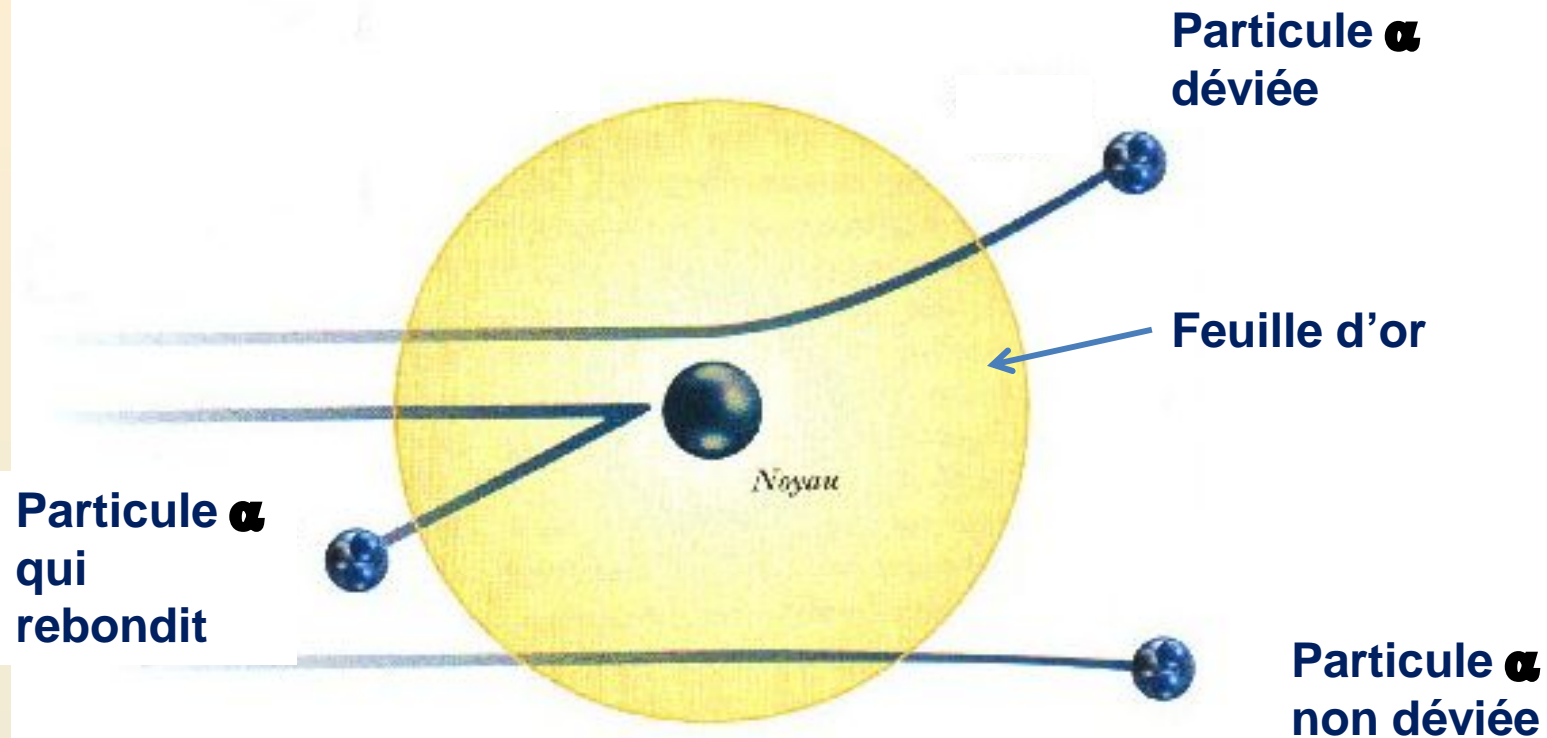


1912 LA DECOUVERTE DU NOYAU

Le modèle de Rutherford

En 1911, Ernest Rutherford (1871-1937) réalisa une expérience qui allait lui permettre d'élaborer un nouveau modèle de l'atome.





Il observa que la majorité des particules traversaient la feuille d'or sans être déviées et sans endommager la feuille d'or. Il observa également que certaines particules étaient légèrement déviées et que d'autres étaient rejetées en arrière.

Pour expliquer les observations expérimentales Rutherford propose un nouveau modèle dans lequel :

l'atome n'est pas plein (structure lacunaire (Vide)) c'est pour cela que la plupart des particules ne sont pas déviées.

Pour Rutherford, Il existe de même des îlots de charge positive qui repoussent les particules .

L'atome est donc constitué d'un noyau chargé positivement et qui contient la majorité de la masse de l'atome

Et

d'électrons qui tournent autour tels les planètes autour du Soleil. Entre le noyau et les électrons, il y a du vide.

Inconvénients du modèle de Rutherford

L'atome selon le modèle de Rutherford est **instable**. pourquoi?

1. Si les électrons sont stationnaires, ils seront attirés vers le noyau.
2. Les principes de la théorie électromagnétique connues à l'époque affirmaient que tout mouvement de charge électrique s'accompagne d'une émission de radiations électromagnétiques, laquelle entraîne une diminution de l'énergie. Les électrons devraient donc se rapprocher du noyau.

1913 Modèle de Bohr : Niels Bohr (1885-1962)

Afin de rendre compte de cette stabilité atomique, Niels Bohr crée en 1913 un nouveau modèle d'atome:

Les orbites des électrons ne sont pas quelconques mais "quantifiées"; seules certaines orbites particulières sont permises pour l'électron. Ce n'est que lorsque celui-ci saute d'une orbite à l'autre qu'il peut émettre (ou absorber) de la lumière.



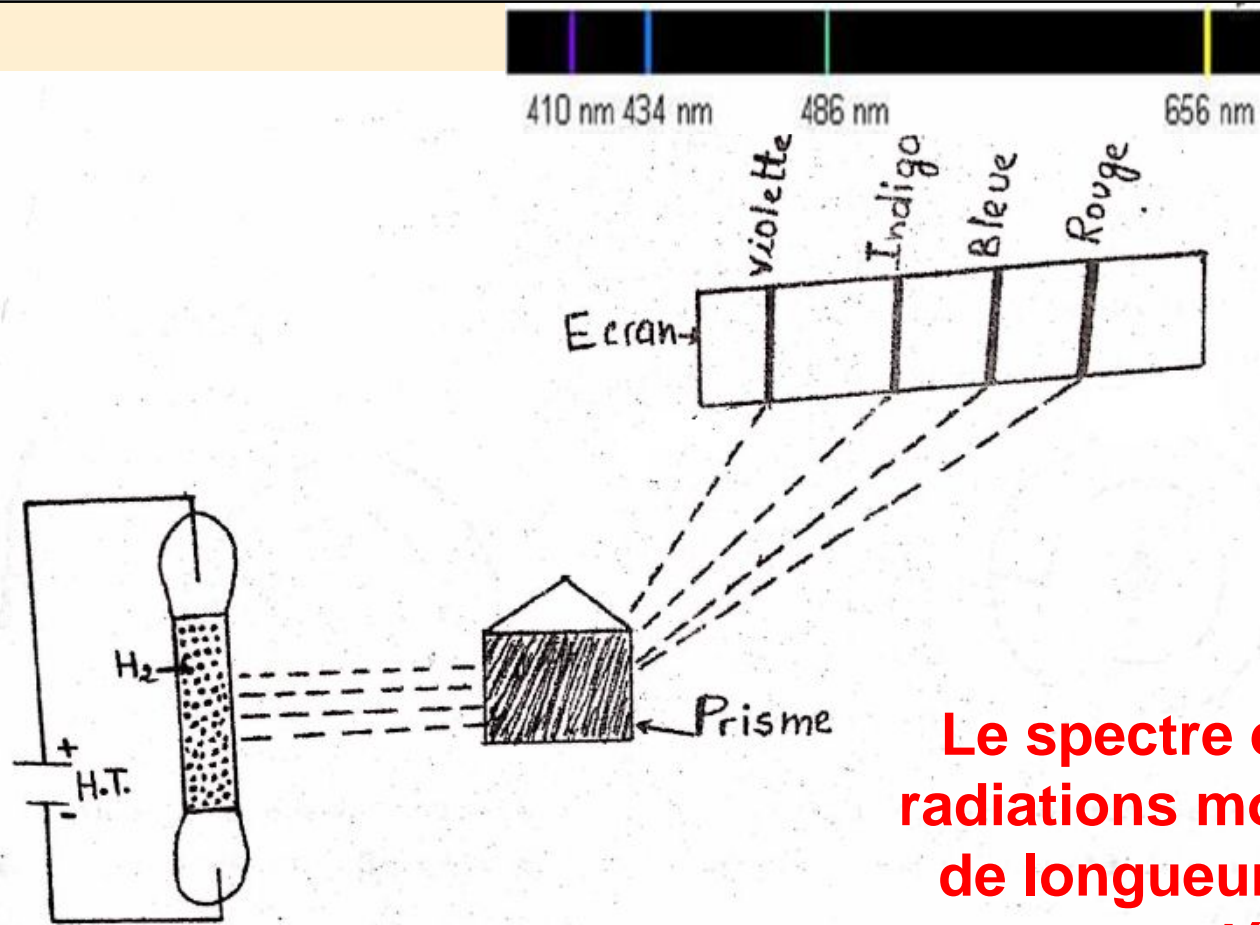
Spectre d'émission de l'atome d'Hydrogène

Expérience:

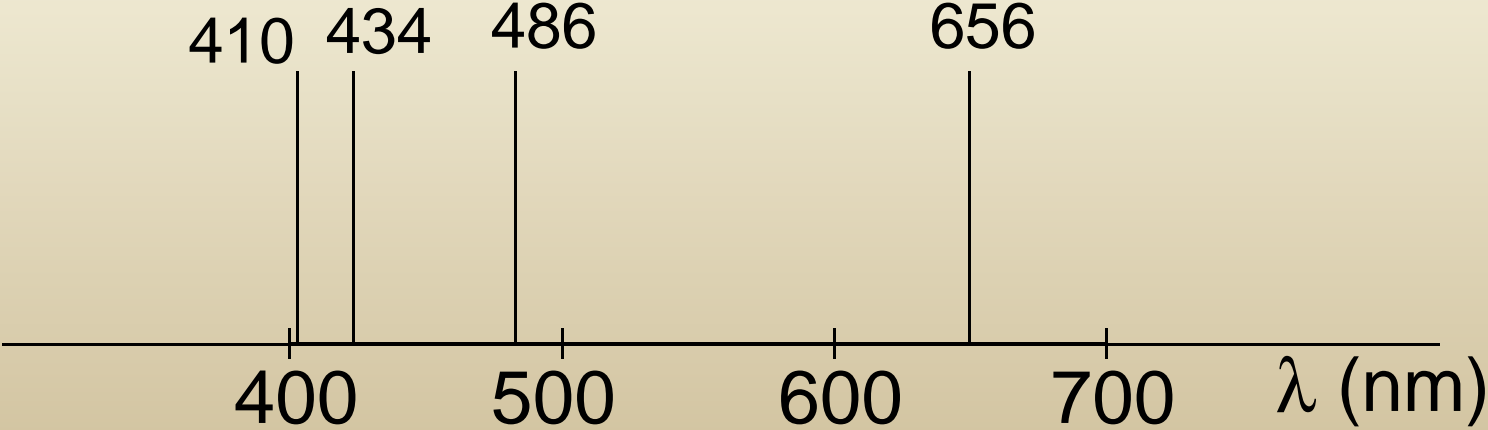
Lorsqu'on soumet du dihydrogène H_2 sous faible pression (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} bar) à une décharge électrique (de quelques volts à quelques centaines de volts) on observe une émission lumineuse qui constitue le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

Les atomes émettent un rayonnement lorsqu'ils sont soumis à une excitation.

Si on analyse plus précisément la lumière émise on observe un spectre discontinu ou spectre de raies.



Le spectre est constitué de radiations monochromatiques de longueurs d'onde bien définies.



Quantification de l'énergie

Afin de résoudre les problèmes du modèle de Rutherford, Bohr s'inspira de la théorie de la quantification de l'énergie mise au point par Max Planck en 1900.

Dans cette théorie l'énergie transportée par un rayonnement est quantifiée. Chaque rayonnement possède un quantum d'énergie $E = h\nu$ avec $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$ = constante de Planck et $\nu = c/\lambda$. On donne le nom de photon au quantum d'énergie rayonnante

1- Quand un atome est excité, il émet un rayonnement, donc une énergie.

2- La matière, en l'occurrence l'Hydrogène, excitée, n'émet pas n'importe quelle lumière (énergie), mais des lumières (énergies) bien définies (du fait de la discontinuité du spectre).

But : détermination d'une relation entre les caractéristiques des différentes raies du spectre

Au lieu de λ , on utilisera σ ($\sigma = 1/\lambda$) : Nombre d'onde.

Dès 1885, le suisse J. Balmer a proposé la relation

$$\sigma = 1 / \lambda = R_H (1/2^2 - 1/p^2)$$

R_H : Constante de Rydberg pour l'Hydrogène, sa valeur expérimentale vaut : $109677 \text{ cm}^{-1} = 10967700 \text{ m}^{-1}$

En donnant à p les valeurs 3, 4, 5 et 6, on retrouve respectivement les valeurs de λ : 656, 486, 434 et 410 nm des 4 raies du spectre.

Il a été observé que les longueurs d'onde des raies n'étaient pas quelconques et qu'on pouvait les calculer par une formule empirique qui a été généralisé comme suit:

$$\sigma = 1 / \lambda = R_H (1/n^2 - 1/p^2)$$

σ est le nombre d'onde

$R_H = 1,096 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$: la constante de Rydberg pour l'hydrogène..

n et p sont des entiers tels que $n < p$.

La formule est appelé formule de Rydberg ou Ritz

INTERPRETATION :

Interprétation du spectre de l'hydrogène

Niels Bohr a posé les postulats suivants:

Postulat mécanique :

L'électron de l'atome d'hydrogène ne possède qu'un nombre limité d'états accessibles. **Ce sont des états stationnaires.**

Chaque état possède une énergie invariante (quantification des niveaux d'énergie de l'hydrogène) ($E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$) **sur lesquelles l'électron ne rayonne pas.**

Le premier niveau d'énergie la plus basse est appelé niveau fondamental, les autres niveaux d'énergies plus élevées sont appelés des niveaux excités.

Postulat optique :

Normalement l'électron occupe **l'état fondamental**, mais **il peut passer à un état excité si on lui fournit de l'énergie**

Pour revenir à son état fondamental il doit restituer cette **énergie qui sera émise** sous forme lumineuse. **Cette énergie sera émise sous forme d'énergie lumineuse.** L'énergie du photon émis est donnée par la relation de Planck : $E = h \nu$.

Ces déplacements de l'électron d'un niveau à un autre sont appelés des transitions

La transition entre deux états accessibles s'accompagne de **l'absorption ou de l'émission d'un photon d'énergie égale à la différence de l'énergie des deux états.**

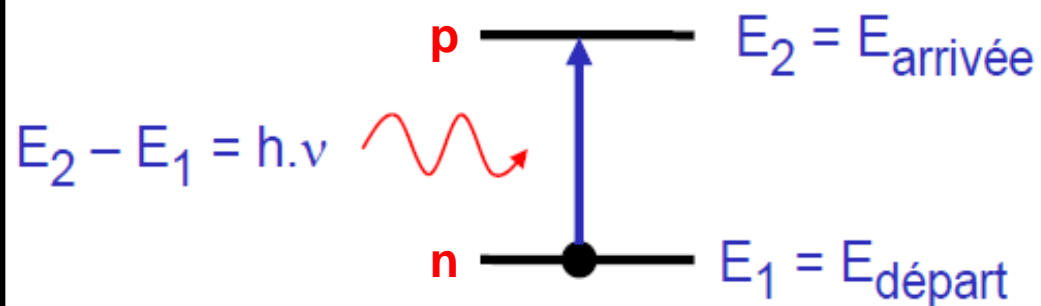
$$|\Delta E| = |E_n - E_p| = h\nu$$

h : $6,623 \cdot 10^{-34}$ j.s (constante de Planck)

ν : fréquence de rayonnement mis en jeu.

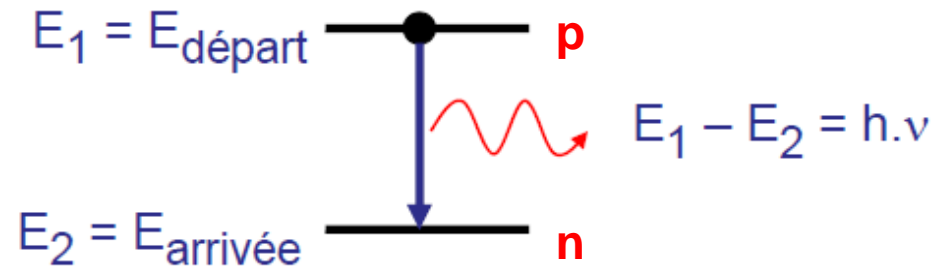
Soit les niveaux n et p avec $p > n$

Une absorption d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau n au niveau p



L'énergie de l'électron augmente par absorption d'un photon

Une émission d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau p au niveau n.



L'énergie de l'électron diminue par émission d'un photon

Postulat du moment cinétique

Les états de mouvement **permis** sont ceux pour lesquels le moment cinétique σ_0 de l'électron est **un multiple entier de** $(h/2\pi)$.

$$\sigma_0 = n (h/2\pi) = m_e v_e r_n$$

m_e : masse de l'électron et v_e sa vitesse

r_n : rayon de l'orbite dans laquelle circule l'électron.

Notions de série de raies :

Si nous prenons la formule

$$\sigma = 1 / \lambda = R_H (1/n^2 - 1/p^2)$$

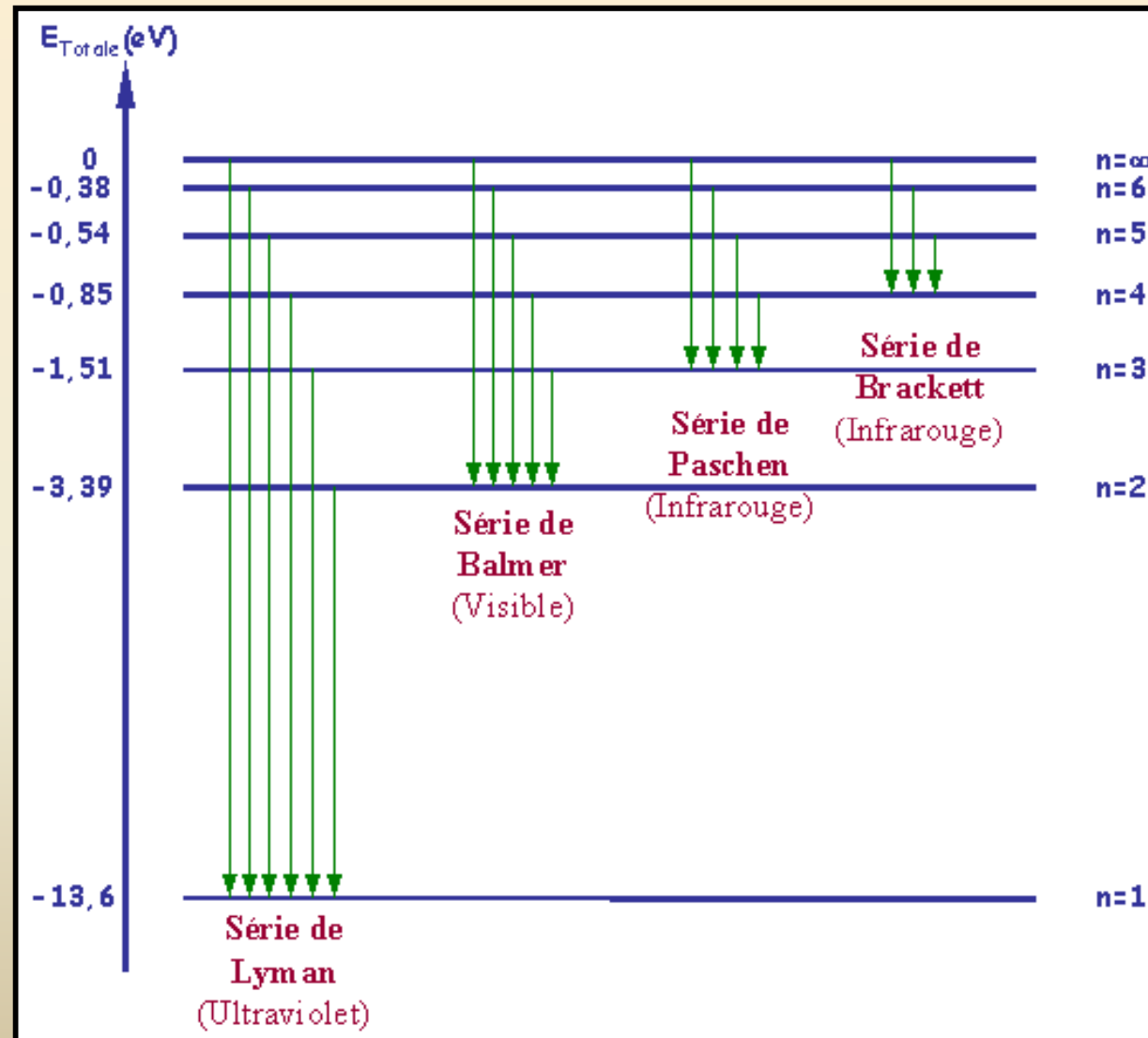
On dit que le spectre d'émission de l'atome d'Hydrogène se décompose en plusieurs séries: **les séries de Lyman, Balmer, Paschen, Brackett et Pfund.**

Chaque série est définie par le niveau d'énergie final des transitions électroniques..

Selon la valeur de n, nous avons différents spectres de raies :

Série (n)	1	2	3	4	5
Nom	lyman	Balmer	Pashen	Brackett	Pfund
Domaine	UV	Visible	IR	IR	IR

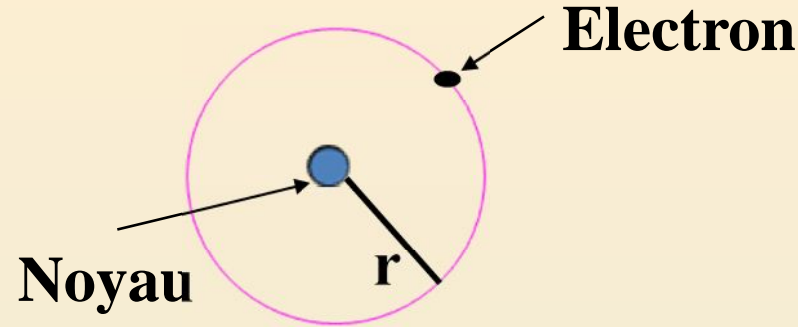
Ex: la série de Balmer correspond à l'ensemble des photons émis lors des transitions électroniques de niveaux d'énergie $n > 2$ vers le niveau d'énergie $n = 2$. Les photons émis sont alors situés dans le domaine du visible comme indiqué sur le spectre d'émission ci-dessous.



CHAPITRE III

Calcul de quelques grandeurs de l'atome d'hydrogène

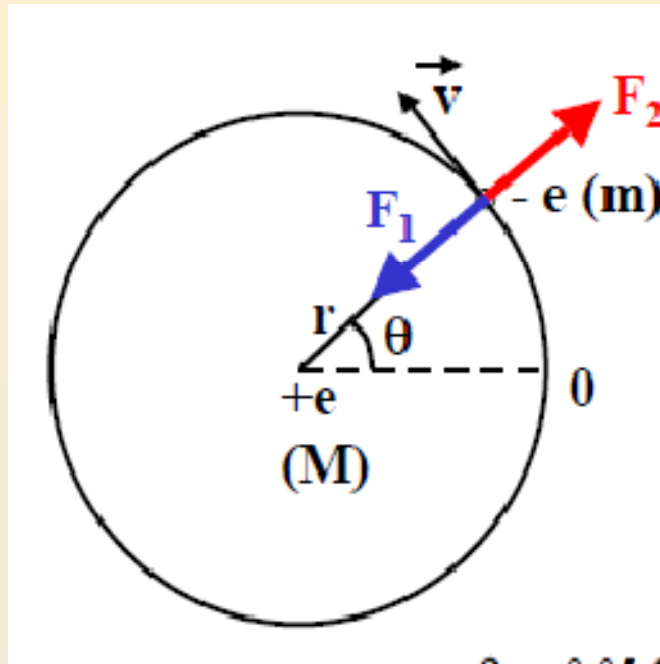
L'hydrogène 1H est constitué d'un noyau de charge $(+e)$ et d'un électron de charge $(-e)$, séparés par une distance r .



Dans le modèle atomique de Bohr, l'électron tourne autour du noyau en suivant un mouvement circulaire uniforme avec une vitesse V , sur une orbite de rayon r .

L'application du principe fondamental de la mécanique permettra alors de déterminer l'énergie de l'électron.

L'électron chargé négativement est soumis à la force d'attraction coulombienne du noyau chargé positivement. (Le poids des électrons est considéré comme négligeable).



$$\left| \vec{F}_1 \right| = \left| \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r^2} \right|$$

$$F_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

$$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ (permittivité du vide)} ; r = \text{rayon de l'orbite}$$

L'électron est aussi soumis à la force centrifuge due à son mouvement circulaire :

$$F_2 = m \mathbf{a} = mv^2 / r$$

A l'équilibre :

$$F_1 = F_2$$



$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$



$$r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mv^2}$$

Energie totale = Energie cinétique + Energie potentielle

$$\text{Energie potentielle : } E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

$$\text{Energie cinétique : } E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right)$$

Donc:

$$\text{Energie totale : } E = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right)$$

Hypothèse 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. Ces orbites stables sont différenciées, quantifiées. Ce sont les seules orbites sur lesquelles l'électron peut tourner.
- 2) Lorsque l'électron absorbe ou émet de l'énergie, il change d'orbite ou de niveau d'énergie.

Orbites permises \Leftrightarrow orbites stationnaires

$$\Leftrightarrow 2 \pi r = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3...)$$

Quantification du moment cinétique

$$mvr = nh/2\pi$$

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

En remplaçant V par sa valeur dans l'équation

$$r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mv^2}$$

on détermine le rayon des orbites:

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$$

Pour $r_1 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{m} = 0,53 \text{\AA} : (n=1)$

premier rayon de Bohr pour l'atome d'hydrogène qu'on note a_0 .

Avec:
$$\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9}; \quad m = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{kg} \quad \text{et} \quad e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$$

Pour $n = 2$, 2^{ième} orbite de Bohr $r_2 = 4 \times a_0$;

Pour $n = 3$, 3^{ième} orbite de Bohr $r_3 = 9 \times a_0$;

Pour $n = 4$, 4^{ième} orbite de Bohr $r_4 = 16 \times a_0$

**On constate que l'électron ne peut se trouver que sur une suite
discontinue caractérisée par le
nombre quantique n dont le rayon r est : $a_0, 4a_0, 9a_0, 16a_0, \dots$**

$$\text{Energie totale : } E = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right)$$

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$$

Remplaçons r par sa valeur dans E:

- l'énergie correspondante (2)

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} = -\frac{1}{n^2} \cdot K = -\frac{1}{n^2} \cdot 13,6 \text{ (eV)}$$

$K = \text{constante}$

$K = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{J}$, soit en ev : $K = 13,6 \text{eV}$ ($1 \text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{J}$)

Pour $n=1$

$$E_n = E_1 = \frac{-me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -21,76 \cdot 10^{-19} \text{J} = -13,6 \text{ eV}$$

C'est l'énergie fondamentale de l'atome d'hydrogène.
Donc l'énergie sera exprimée de la façon suivante

$$E_n = E_1 \times \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$$

Les différents états quantifiés de l'énergie sont :

$$E_n = E_1, \frac{E_1}{4}, \frac{E_1}{9}, \frac{E_1}{16}, \frac{E_1}{25}, \dots, \frac{E_1}{n^2}$$

Le système le plus stable correspond à la plus petite valeur algébrique de l'énergie: $E_1 = -13,6$ eV

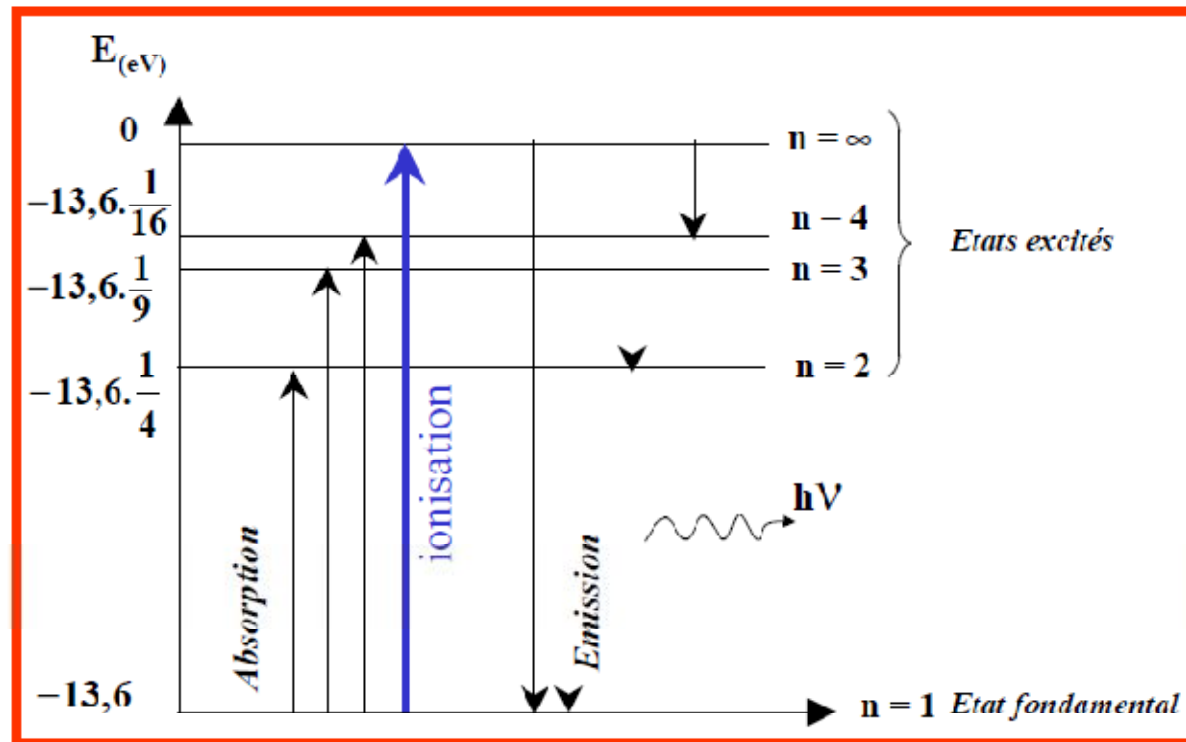
Dans son état fondamental, l'électron de l'atome d'Hydrogène selon le modèle de Bohr est situé sur une orbite de 0.53 de rayon et possédant une énergie de -13.6 eV.

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 : $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$; h : constante de Planck : $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$



L'énergie d'excitation

L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n_1 à une orbite n_2 ($n_1 < n_2$).

L'énergie d'ionisation

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite $n = 1$ à $n = \infty$. Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome :



L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est :

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

Les Hydrogéoïdes

Un **hydrogéoïde** ou **atome hydrogéoïde** est un ion monoatomique ne possédant qu'un **seul électron**.

Il a alors une structure semblable à celle de l'atome d'hydrogène, hormis la charge de son noyau Ze où Z est le numéro atomique de l'élément chimique et e la charge élémentaire.

C'est donc un atome auquel on a arraché tous les électrons sauf un.

Exemple : ${}_2\text{He}^+$, ${}_3\text{Li}^{2+}$, ${}_4\text{Be}^{3+}$

Pour les hydrogenoïdes, toutes les formules vues pour l'atome d'hydrogène concernant le calcul du rayon, de l'énergie et de la vitesse de l'électron sur une orbite n peuvent être retrouvées en remplaçant dans celles de l'atome d'hydrogène, la charge du noyau (+ e) par (+Ze).

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2 Z} \times n^2 \quad \text{ou} \quad r_n = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0,529 \times \frac{n^2}{Z} \quad (\text{\AA})$$

$$E_n = \frac{-mZ^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \times \frac{1}{n^2} \quad \text{ou} \quad E_n = E_1 \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{eV})$$

$$1/\lambda = \sigma = (1/n^2 - 1/p^2) Z^2 . m e^4 / 8\epsilon_0^2 h^3 c$$

$$1/\lambda = Z^2 . R_H (1/n^2 - 1/p^2)$$

$$V_n = \frac{Ze^2}{2h\epsilon_0} \times \frac{1}{n} \quad \text{ou} \quad V_n = V_0 \frac{Z}{n} = 2,19 \cdot 10^6 \times \frac{Z}{n} \quad (\text{m/s})$$

Conclusion

Nous allons passer maintenant au modèle ondulatoire qui va apporter une nouvelle conception de l'organisation électronique.

CHAPITRE IV

MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME

Le modèle de Bohr ne permet pas de bien décrire les atomes. L'apparition de la mécanique quantique va palier aux insuffisances de ce modèle. L'un des fondements de cette nouvelle théorie est la dualité onde-particule ou dualité onde-corpuscule.

I- NOTION DE LA MECANIQUE QUANTIQUE (ONDULATOIRE)

1) Dualité onde - corpuscule : Postulat de De Broglie

A toute particule de masse m en mouvement (de vitesse v) est associée une onde. La longueur de cette onde est donnée par la relation de **De Broglie** qui s'écrit :

$$\lambda = h/mv$$

λ : longueur d'onde

h : constante de Planck

mv : quantité de mouvement

Cette hypothèse a été émise en 1924 par Louis de Broglie (prix Nobel 1929)

2) Principe d'incertitude d'Heisenberg

On ne peut définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule (exemple : l'électron).

Cela se traduit par la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h/2$$

Δx : incertitude sur la position

$\Delta p_x = m \Delta v_x$: incertitude sur la quantité de mouvement
donc sur la vitesse

Ce qui veut dire que si je connais la vitesse je ne peux pas connaître la position et inversement. Donc on ne peut pas définir une trajectoire pour une particule.

À partir de là, il ressort que pour l'infiniment petit (électron, ...) il faut appliquer une nouvelle physique : Mécanique Quantique.

Ceci est la conception probabiliste de l'électron et nous permet de passer de la notion de trajectoire à la notion de probabilité de présence. On peut donc associer à l'électron une onde de De Broglie qui sera décrite par une fonction mathématique appelée fonction d'onde (ou orbitale) solution de l'équation de Schrödinger .

Applications

1- Objet macroscopique :

Pour une voiture de masse de 1 tonne et de vitesse de 100 km/h à 0,001 km/h d'incertitude, l'incertitude sur la position est de $3,8 \times 10^{-34} \text{m}$. Ceci n'a donc aucune conséquence pratique à notre échelle.

2- Objet microscopique :

Un atome d'hydrogène H a une incertitude sur sa vitesse de 1 cm/s. Sa masse est de 1 u.m.a. L'incertitude sur sa position est de $0,063 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ ➡

Imprécision énorme comparée à la taille d'un atome (10^{-10} m).

Un électron a une incertitude sur la vitesse de 100 m /s, donc l'incertitude sur sa position est de $0,115 \cdot 10^{-4} \text{ m}$.

Valeur très supérieure au rayon de Bohr.

II.3. Conclusion

Les exemples précédents montrent que si la masse m est grande, le produit des incertitudes peut être très petit. C'est le cas pour tous les phénomènes qui se produisent à notre échelle et qui font l'objet de la mécanique classique. Mais si m est la masse d'un électron, on ne peut plus ignorer les deux termes Δx et ΔV .

Le passage de la mécanique classique à la mécanique quantique se fait à l'aide d'opérateur. A chaque grandeur, de la mécanique classique on associe un opérateur qui permet d'écrire cette grandeur en mécanique quantique.

Notion d'opérateur

Un opérateur c'est le symbole d'une opération que l'on effectue sur une fonction pour retrouver une autre fonction ou quelque fois la même fonction.

Exemple : L'opérateur dérivée (d/dx) agissant sur la fonction exponentielle e^{kx} donne la fonction ke^{kx} .

\hat{A} : Opérateur

f : Fonction propre

a : Valeur propre

$$\hat{A}f = af$$

En mécanique quantique, un électron est décrit par une fonction d'onde $\Psi(x,y,z)$. Ψ n'a pas de signification physique. Mais La probabilité de présence dp de trouver la particule dans un volume dv est donnée par le carré du module de la fonction Ψ dépendant des coordonnées de position et du temps.

$$dp = |\Psi(x,y,z,t)|^2 \cdot dv$$

L'état stationnaire correspond à une situation où dp ne dépend pas du temps. La fonction Ψ est obtenue en résolvant l'équation de Shrödinger du système.

$$\frac{dP}{dv} = |\psi|^2 : \text{densité de probabilité de présence}$$

Donc, en MQ la notion de la trajectoire n'existe plus.

Elle est remplacée par la probabilité de présence ou nuage électronique.

Équation de Schrödinger

En mécanique classique l'énergie totale du système $E_T = E_c + E_p$

Soit l'équation de Hamilton $H = T + V$ (T en Cinétique, V En Potentiel)

A l'énergie cinétique $T = E_c = 1/2 m V^2$ on y associe en mécanique

quantique l'opérateur $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \times \Delta$

Δ : Laplacien $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$

A l'énergie potentiel $V = -e^2/r$ on y associe un opérateur \hat{V}

On appelle orbitales atomiques, les fonctions d'ondes des électrons atomiques.

En 1926, Schrödinger a montré que la fonction d'onde et l'énergie E sont solution d'une équation aux dérivées partielles du second ordre.

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \right) \Delta + \hat{V} \right] \Psi = E \Psi$$

m : masse de l'e⁻

\hat{V} : Opérateur énergie potentiel

E : énergie totale de l'électron, appelée valeur propre

Ψ : fonction d'onde appelée fonction propre

Cette équation peut se mettre sous la forme :

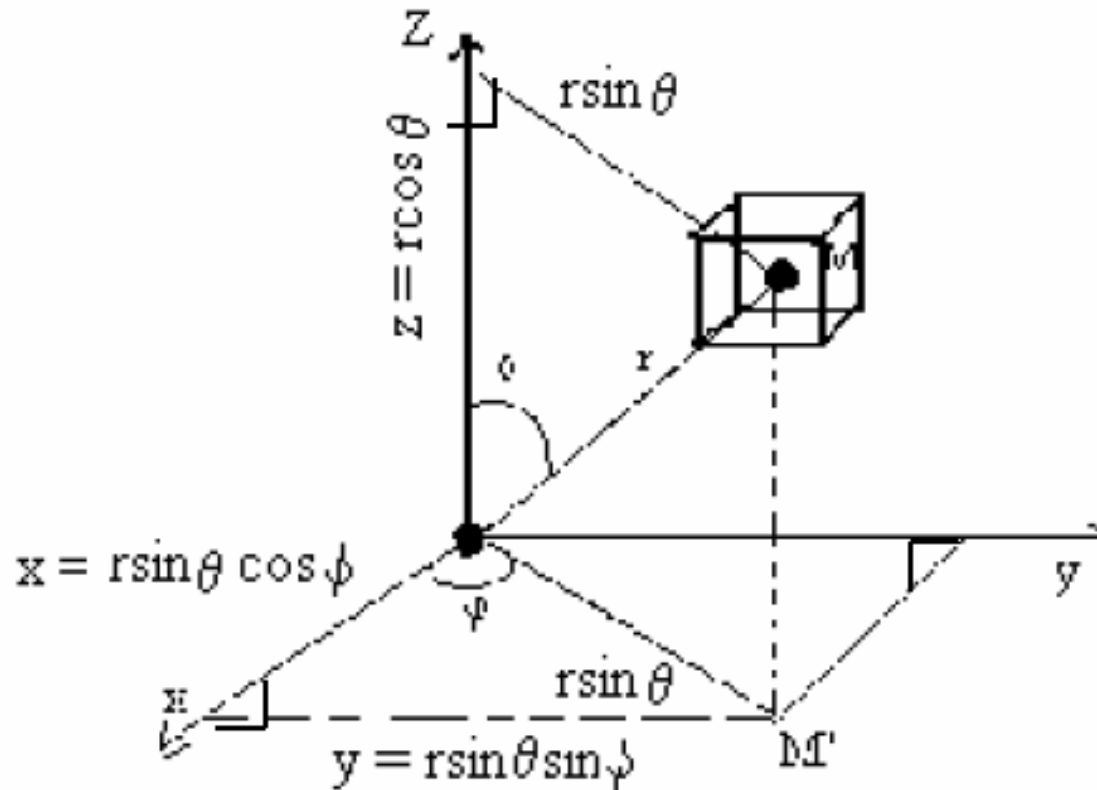
$$H\Psi = E\Psi$$

C'est le principe fondamental de la mécanique quantique.

$H = (-\hbar^2/8\pi^2m).\Delta + V$; est appelé opérateur Hamiltonien d'hydrogène

$\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$; est le Laplacien

Pour résoudre cette équation on fait un changement de coordonnées: On ne travaille plus avec les coordonnées cartésiennes mais avec les coordonnées sphériques (r, θ, ϕ)



La résolution de cette équation donne la fonction d'onde ψ (l'espace où évolue l'électron) et son énergie propre E .

EQUATION DE SCHRÖDINGER POUR L'ATOME D'HYDROGENE

1) L'énergie :

La résolution de l'équation de Schrödinger nous permet de déterminer les valeurs propres E qui correspondent aux différentes valeurs énergétiques possibles de l' e^- puis les fonctions d'onde Ψ dont le carré nous définira les régions de l'espace où pourra se trouver cet électron.

Dans le modèle de Bohr, pour l'Hydrogène :

$$E_n \text{ (eV)} = - (13.6/n^2)$$

Ce même résultat est obtenu par la résolution de l'équation de Schrödinger.

Dans le modèle de Bohr, 'n' est l'état stationnaire ou le niveau d'énergie.

L'énergie est quantifié par le nombre quantique n que l'on appelle:

Dans le modèle ondulatoire, 'n' est le nombre quantique principal.

2) Fonctions d'onde et nombres quantiques

Les fonctions d'onde Ψ solutions de l'équation de Schrödinger se présentent sous la forme suivante

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \Psi_R + \Psi_A$$

Ψ_R c'est le terme radial il ne dépend que de la coordonnée r

Il fait intervenir le nombre quantique n , il définit ce que l'on appelle

la couche quantique n
 n est un nombre entier positif (1,2,3,4,..... ∞)

Il renseigne en quelque sorte sur la place relative qu'occupe le un e^- dans l'atome. Plus n petit plus l' e^- a des chances de se trouver proche du noyau et inversement.

ψ_A C'est le terme angulaire, il dépend de θ et ϕ il fait intervenir 2 autres nombres quantiques l et m

$$\psi_{(n,l,m)} = \psi_n + \psi_{(l,m)}$$

l est le nombre quantique secondaire ou azimutal.

Il peut prendre toute les valeurs comprise entre 0 et n-1

$$0 \leq l \leq n-1$$

Il définit la notion de sous couche et détermine la géométrie des orbitales atomiques.

m est le nombre quantique magnétique

$$-l \leq m \leq +l$$

Il définit une case quantique

Il y a $2l+1$ valeurs de m ($2l+1$) orbitales



Il détermine l'orientation spatiale d'une orbitale.

Chaque valeur différente de n ou de l ou de m définit ce que l'on appelle **une orbitale atomique**

Exemple: $n=2$

$\Psi_{(n,l,m)}$	n	l	m
$\Psi_{(2,0,0)}$	2	0	0
$\Psi_{(2,1,1)}$	2	1	1
$\Psi_{(2,1,0)}$	2	1	0
$\Psi_{(2,1,-1)}$	2	1	-1

Chaque orbitale atomique est donc caractérisée par une combinaison de 3 nombres quantiques : n, l, m

Introduction de la variable de spin:

La mécanique quantique relativiste montre que la fonction Ψ solution de l'équation de Schrödinger est une fonction comprenant une fonction d'espace et **une fonction de spin $f(s)$** .

$$\Psi = \Psi(r, \theta, \phi) + f(s) \text{ donc}$$

$$\Psi = \Psi(r, \theta, \phi, s)$$

Le nombre quantique de spin ne peut prendre que 2 valeurs

$$s = +1/2 \text{ ou } s = -1/2$$

Notation des couches:

l'ensemble des électrons possédant le même nombre quantique principal n constitue une couche électronique.

n	1	2	3	4	5 ...
Couche	K	L	M	N	O ...

Notation des couches: Selon la valeur de l on donne un nom à la sous couche désignée par une lettre minuscule

Valeur de l	0	1	2	3	4	...
Sous couche ou orbitale	s	p	d	f	g	

Exemples :

- Couche K	$n=1 ; l=0$	Sous-couche 1s (scharp)
- Couche L	$n=2 ; l=0$ $l=1$	2s 2p (principal)
- Couche M	$n=3 ; l=0$ $l=1$ $l=2$	3s 3p 3d (diffuse)

Etude des fonctions d'ondes

On va examiner ici la forme des orbitales définies par les fonctions précédentes:

Orbitale de type s: (n=x, l=0, m=0)

nous avons l'orbital Ψ_{100} ou Ψ_{1s}

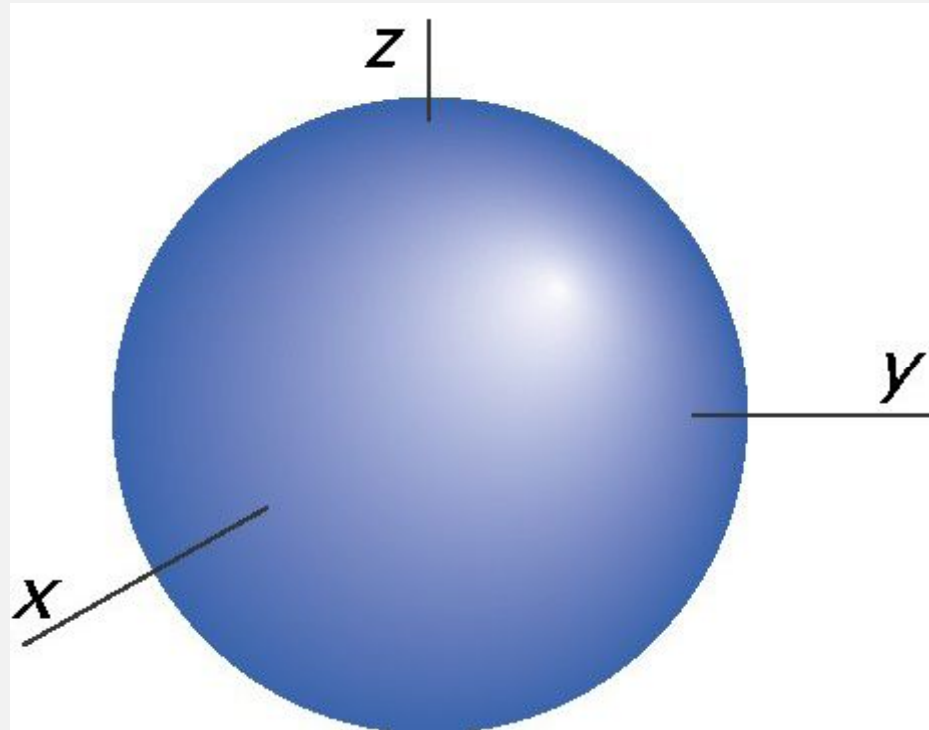
$$1s = \underbrace{2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2}}_{R(r)} e^{-r/a_0} \cdot \underbrace{\frac{1}{2\sqrt{\pi}}}_{Y(\theta, \varphi)}$$

Comme $Y(\theta, \varphi)$ est une constante, la valeur de ψ_{1s} est indépendante de θ et φ et ne dépend que de r . Sa valeur est donc la même dans toutes les directions, à une distance r du noyau.

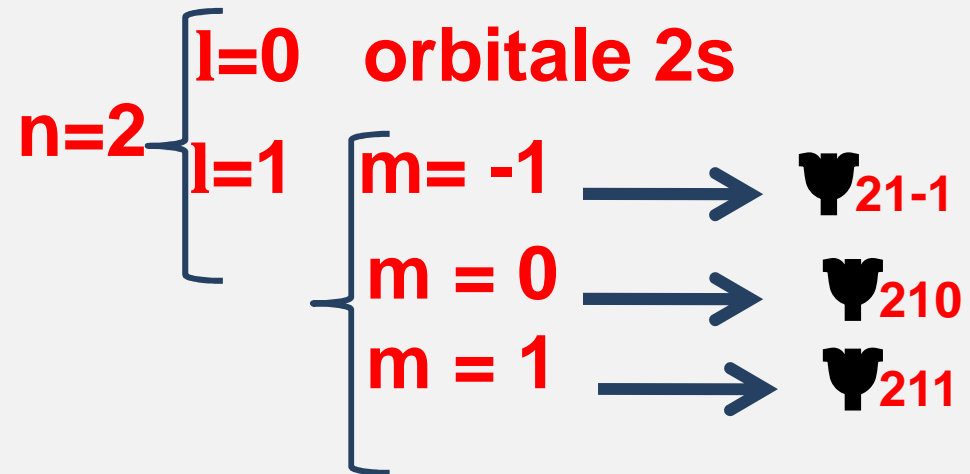
Les orbitales s présentent une symétrie sphérique.

ψ_{1s} décroît exponentiellement avec r et son carré aussi. La densité de probabilité de présence d'un électron est donc maximale autour du noyau et décroît de manière continue à l'infini.

- Orbitales s



Orbitale de type p:



Les 3 orbitales différentes $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ sont appelés orbitales p.

$$2p_z = \psi_{210} = \underbrace{\frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{a_0^{3/2}} \cdot \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}}_{\text{La partie radiale}} \cdot \underbrace{\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta}_{\text{La partie angulaire}}$$

La partie radiale est la même pour les 3 orbitales p, la partie angulaire a la forme suivante:

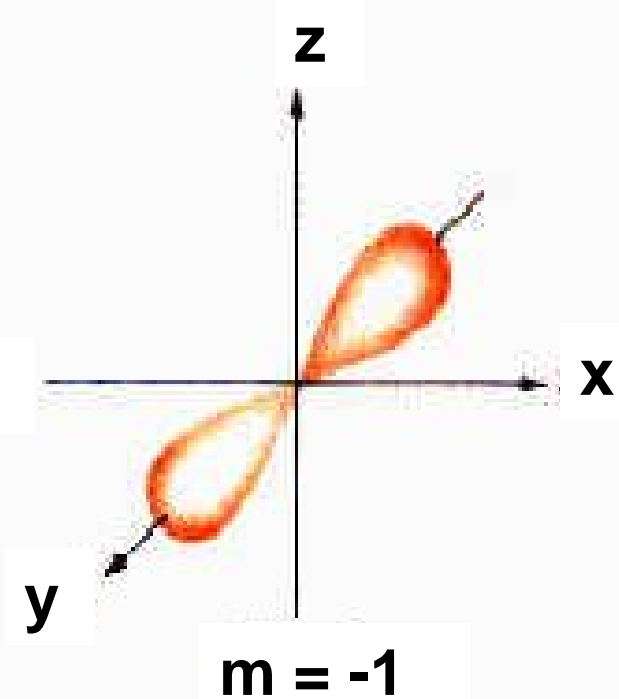
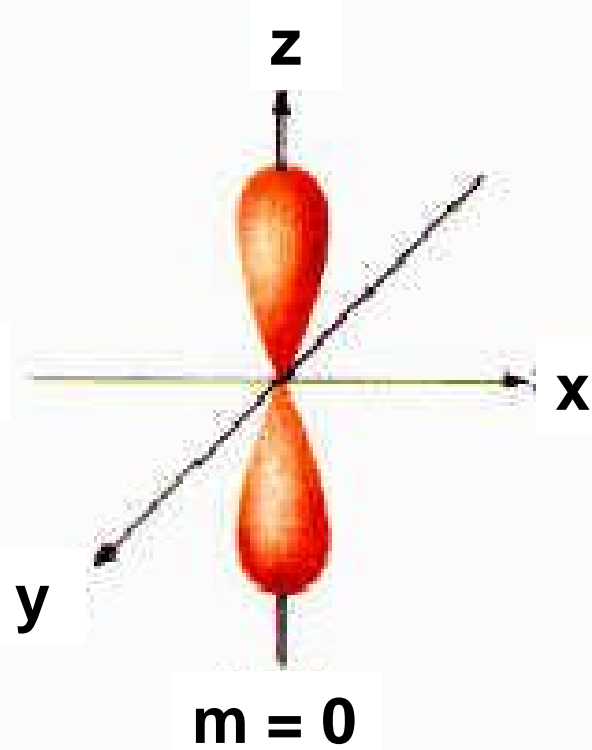
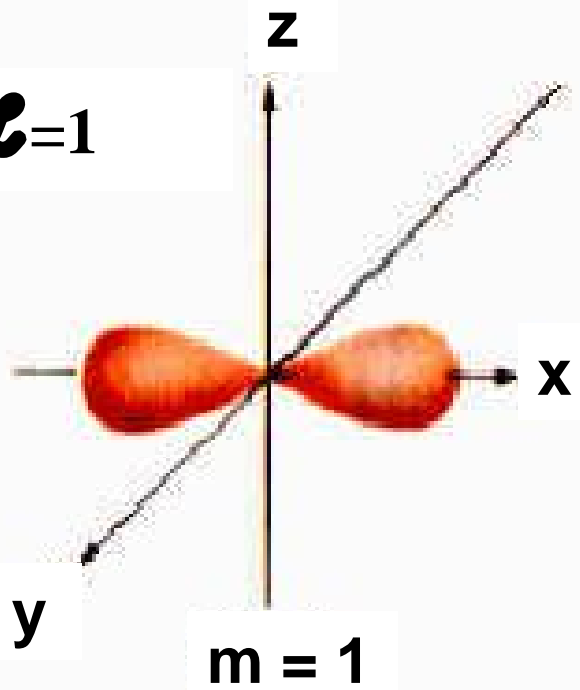
$$m=0 \quad \Psi_A = \cos\theta$$

$$m=1 \quad \Psi_A = \sin\theta \cos\phi$$

$$m=-1 \quad \Psi_A = \sin\theta \sin\phi$$

Les valeurs différentes de Ψ_A définissent des domaines de probabilité de présence qui présentent des symétries bien particulières

$\mathcal{L}=1$

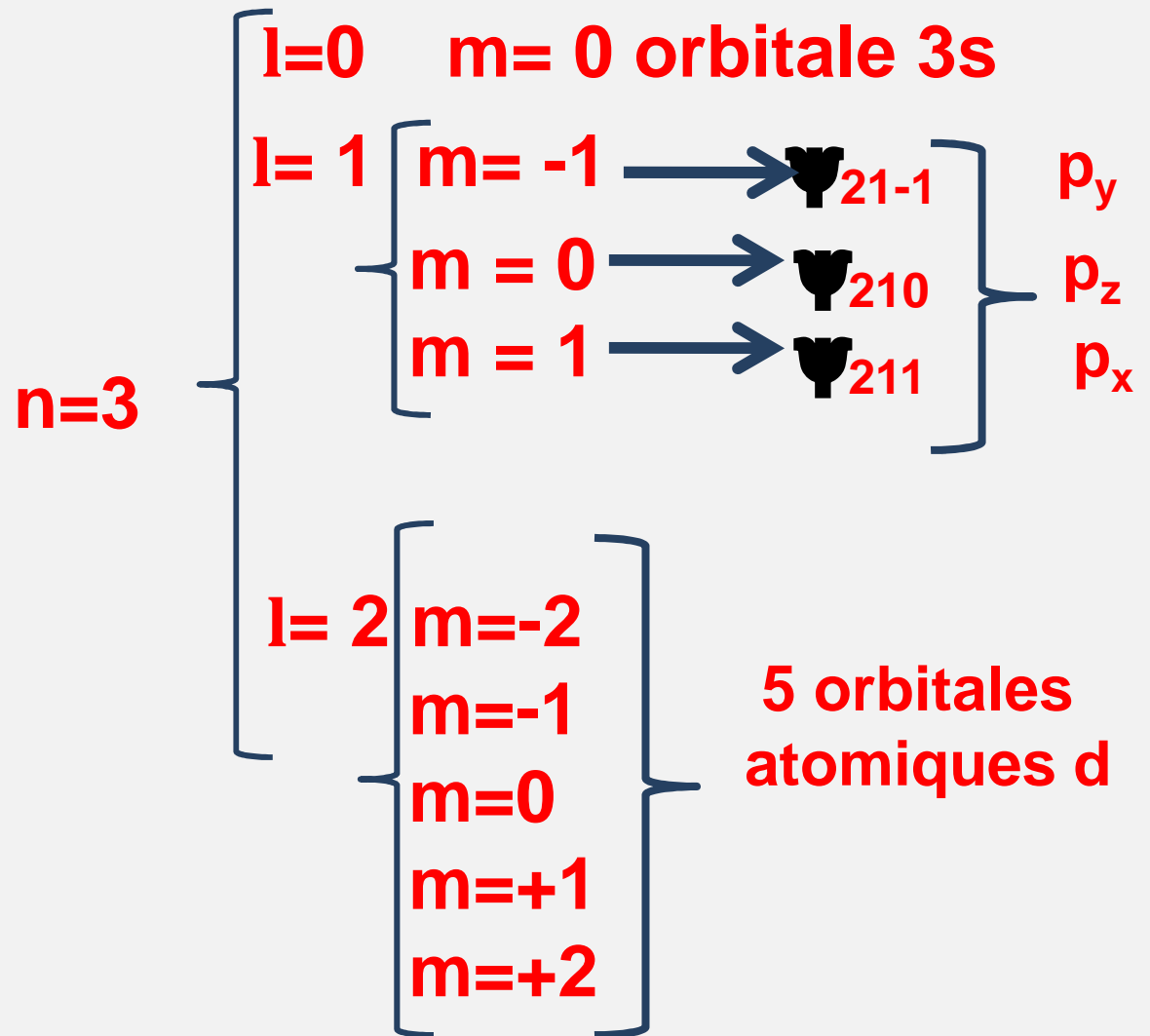


Les orbitales atomiques p_x , p_y , p_z sont désignées par trois cases quantiques

Orbitales p

--	--	--

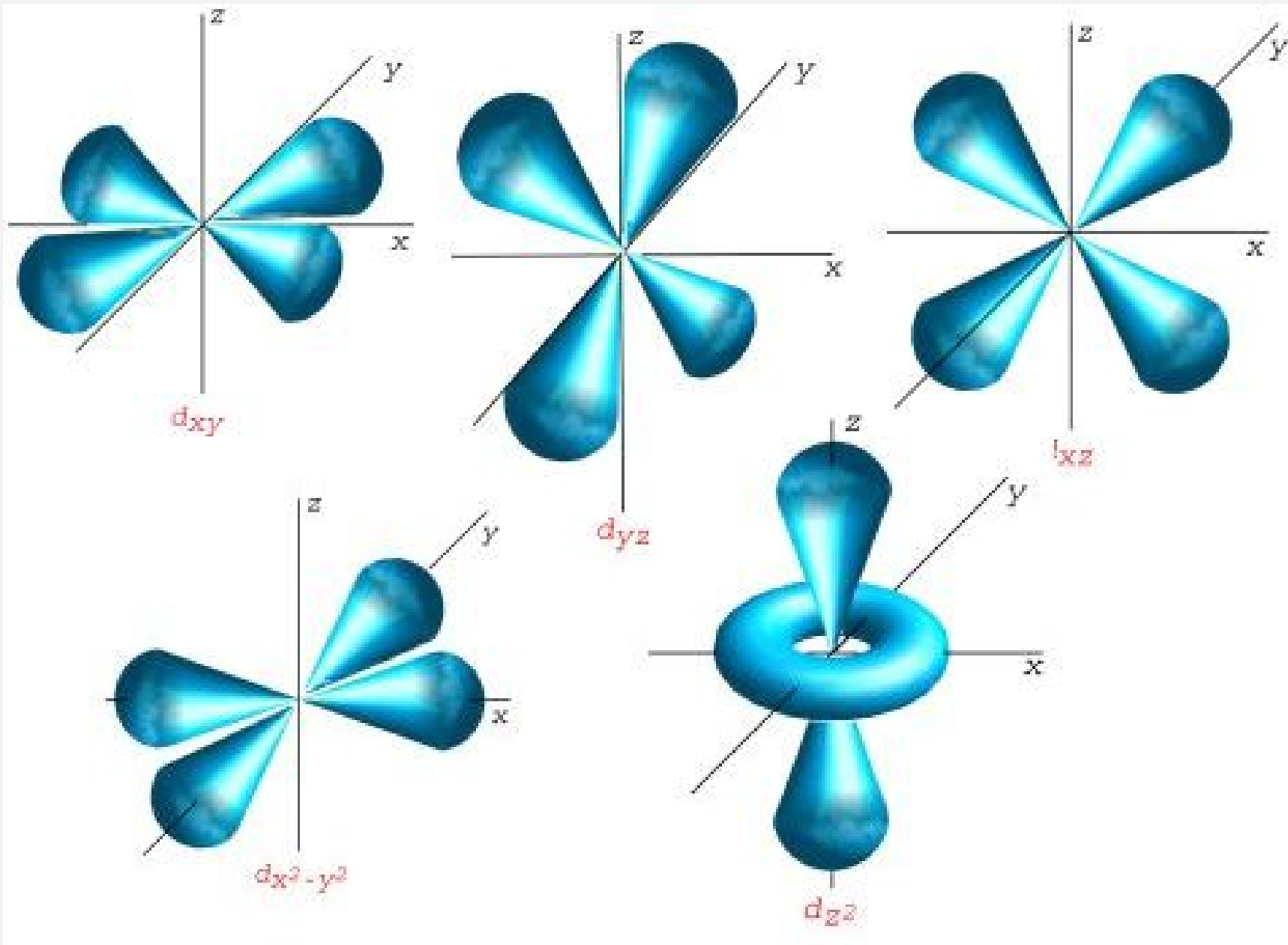
Orbitale de type d:



Les orbitales atomiques d sont schématisées par cinq cases quantiques reliées :



Orbitales d



Orbitale de type f:

$l = 3 ; m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 \quad n = 4, 5, \dots$

Il y a donc 7 orbitales atomiques f

--	--	--	--	--	--	--

Extension aux atomes polyélectroniques

Dès que l'on considère un système pluri-électronique on ne peut plus résoudre l'équation de Schrödinger du système, on emploie alors des méthodes d'approximations comme par exemple le module de la constante de Slater.

Chaque $e^- (i)$ est étudié indépendamment des autres e^- mais on essaye de tenir compte de la présence de ces autres électrons en disant que ces e^- font écran entre le noyau et l' $e^- (i)$ considéré c'est-à-dire modifie le potentiel central auquel est soumis l' $e^- (i)$

a) Formes des orbitales

La forme des orbitales obtenues pour les atomes poly-électroniques est très légèrement modifiée par rapport à celle de l'atome d'Hydrogène mais les propriétés de symétrie restent les mêmes.

b) Niveaux d'énergie

Pour l'atome d'Hydrogène, l'énergie de l' e^- dépend que du nombre quantique principale (n). Pour les atomes poly-électroniques on montre que l'énergie dépend de n et l

$$E = f(n, l)$$

A l'intérieur d'une même couche, pour n fixée, les e^- appartiennent à 2 sous couches différentes et on des énergies différentes

Configuration électronique d'un atome

C'est la répartition des électrons sur les couches de différents niveaux d'énergie. Elle est définie par les nombres quantiques: n, l, m, s

L'état d'un atome est défini par 4 nombres quantiques : n le nombre quantique principal, l le nombre quantique secondaire, m le nombre quantique magnétique et s le nombre quantique de spin. Les cases quantiques (représentées par des carrés) schématisent les orbitales contenant les électrons représentés par des flèches.

n entier positif,

$$0 \leq l \leq n-1,$$

$$-l \leq m \leq +l$$

$$S = \pm 1/2$$

Exemple : $1s^2$ signifie que deux électrons sont décrits par l'orbital $1s$. Autrement dit, deux électrons occupent l'O.A. $1s$.

Le remplissage des cases quantiques ou orbitales atomiques doit impérativement respecter les quatre règles suivantes:

Principe de stabilité:

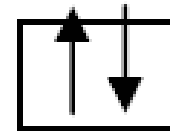
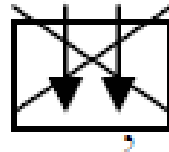
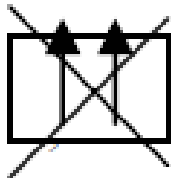
Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas dans la limite des places disponibles.

a) Principe d'exclusion de PAULI

Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques :

Si deux électrons d'un atome occupent la même orbitale (même valeurs de n , l , m), ils diffèrent forcément par le nombre quantique de spin (l'un de spin $+1/2$ et l'autre de spin $-1/2$).

Conséquence : Dans une même case n , l , m sont fixés. On ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre quantique de spins opposé

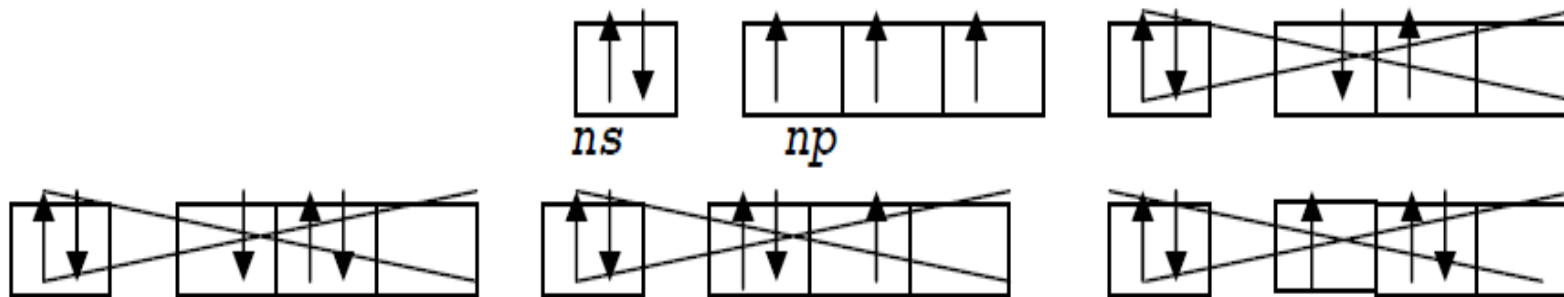


Règle de HUND

A l'état fondamental, quand les électrons se placent dans une sous-couche multiple (p, d, f), ils occupent le maximum d'orbitales de même énergie avec des électrons célibataires qui ont des spins parallèles (même valeur de s).

L'état fondamental est donné par un maximum de spins parallèles. On occupe donc un maximum d'orbitales avant de les saturer.

Conséquence:

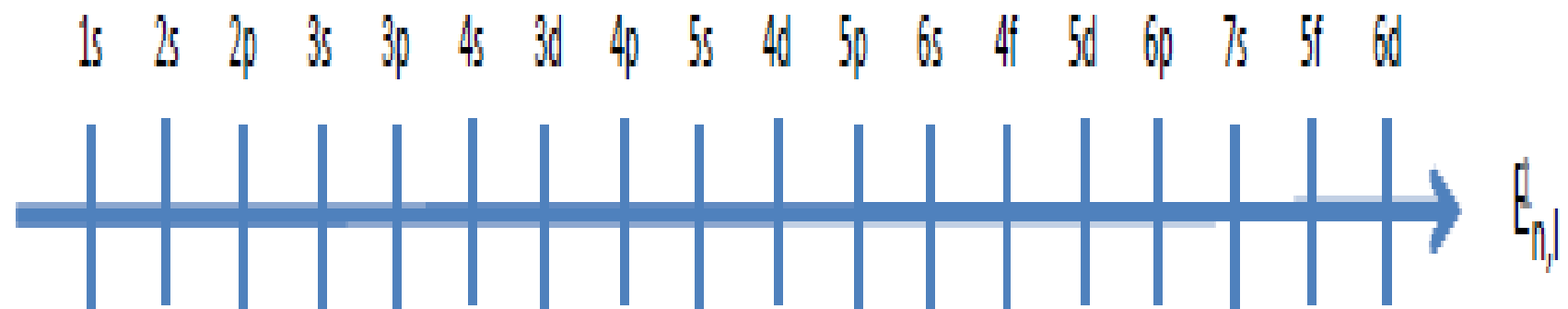


Règle de Klechkowski:

- **Le remplissage des orbitales s'effectue selon les valeurs de $(n+l)$ croissant. Si 2 valeurs de $(n+l)$ sont égales, le remplissage de la case ayant la valeur de n la plus faible est prioritaire.**

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

On retrouve l'ordre énergétique des sous-couches électroniques :



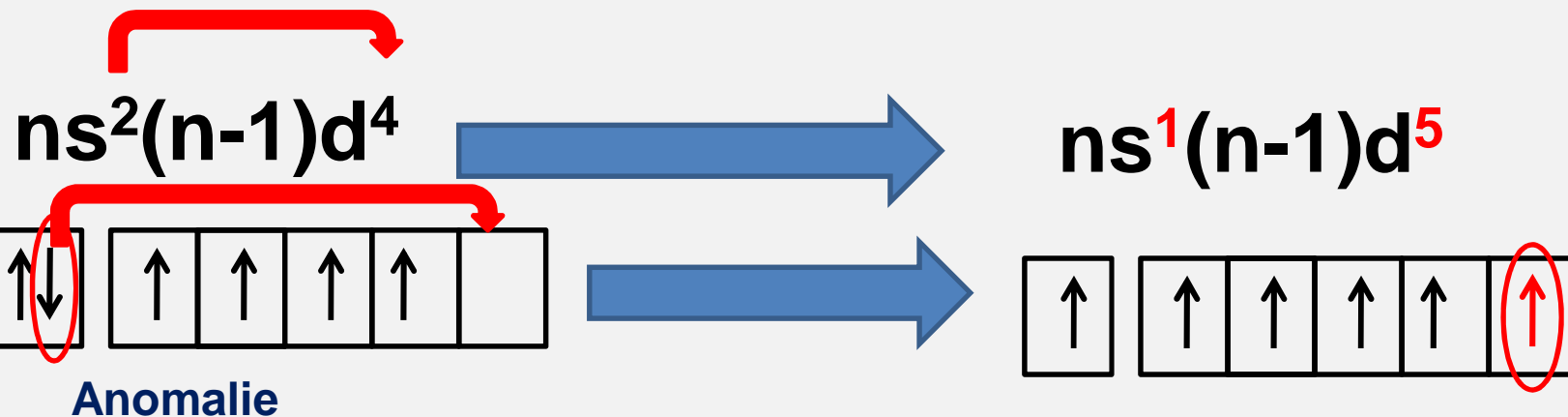
1) Etablir les configurations électroniques complètes des édifices atomiques suivants : Na (Z=11) - O (Z=8) K (Z=19)

Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

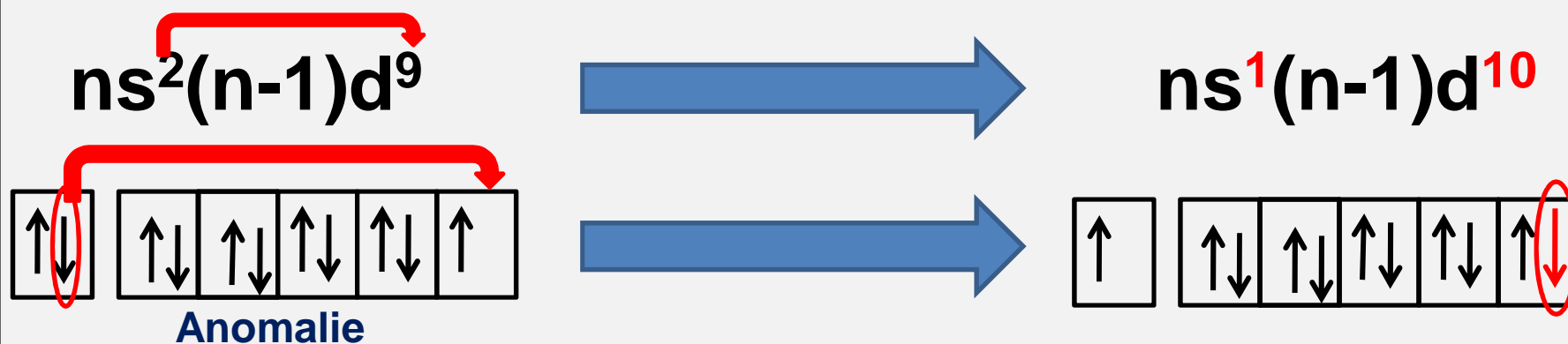
O: $1s^2 2s^2 2p^4$

K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

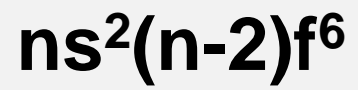
Exceptions à la règle de Klechkowsky:



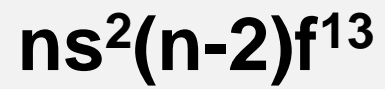
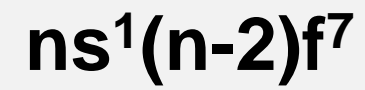
Stabilisation lorsque la sous-couche (n-1)d est à moitié remplie



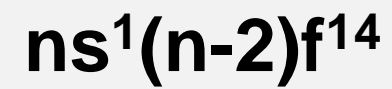
Stabilisation lorsque la sous-couche (n-1)d est remplie



Anomalie



Anomalie



Écrire les configurations électroniques :

- du Chrome, ${}_{24}\text{Cr}$
- et du Cuivre, ${}_{29}\text{Cu}$.



Anomalie
↓





Anomalie




CHAPITRE V

La classification périodique des éléments

- Dans le chapitre précédent nous avons décrit simplement le cortège électronique des atomes. Un électron est caractérisé par ses 4 nombres quantiques : n , l , m et s .
- Les électrons se placent sur des couches successives caractérisées par le nombre quantique principal n .
- Chaque couche est composée de sous-couches caractérisées par le nombre quantique secondaire l .
- Chaque sous-couche se décompose en cases quantiques caractérisées par le nombre quantique magnétique m .

- **Les règles de Klechkowski et de Hund permettent de déterminer la configuration électronique d'un atome et sa description.**
- **Ce modèle simple va nous conduire à la notion de Classification Périodique et sera ensuite utilisé pour la description des principales propriétés atomiques.**

La classification périodique telle que nous la connaissons est essentiellement due à MENDELEIEV qui en 1870 publia une table dans laquelle les éléments étaient sensiblement classés par ordre de masse atomique. D'autre part, les éléments ayant des propriétés semblables étaient classés sur la même colonne.

I) Description du tableau périodique de Mendeliev

Le tableau périodique est une conséquence des configurations électroniques.

La classification périodique est constituée à partir des deux grandes règles suivantes:

1°) les atomes sont rangés par numéro atomique croissant

2°) On va disposer les uns sous les autres les atomes présentant la même structure électronique pour la couche externe c'est-à-dire les atomes possédant le même nombre d'e⁻ de valence

Ceci va constituer les grandes familles de la classification périodique

- Le tableau périodique est constitué de 4 blocs : s, p, d et f.
- Les éléments d'une même ligne horizontale du tableau périodique constituent **une période**. Ils sont au nombre de 7. (A une ligne correspond sensiblement une valeur de n.)
- Les éléments d'une même colonne ayant la même configuration électronique de la couche externe constituent une famille ou groupe.

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes réparties en 9 groupes. Les 7 premiers comportent chacun deux sous-groupes A et B selon l'état des électrons externes.

Couche de valence: On appelle électrons de valence d'un atome les e⁻ qui se trouvent sur la dernière couche de cet atome. Ou encore les e⁻ périphériques.

Exemple:

C (Z=6): $1s^2$ $2s^22p^2$

Couche de valence : $2s^22p^2$ (4 e⁻ de valence)

O (Z=8): $1s^2$ $2s^22p^4$

Couche de valence : $2s^22p^4$ (6 e⁻ de valence)

Parfois les électrons de valence ne sont pas toujours ceux de la dernière couche mais les derniers électrons que l'on met lors du remplissage:

Ti (Z=22) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $4s^2 3d^2$

Couche de valence : $4s^2 3d^2$ (4 e- de valence)

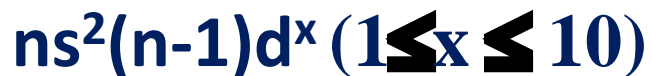
Ordre naturelle : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$



Bloc s



Bloc p



Bloc d

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															



Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Sous-groupe A : contient les éléments dont la couche externe est ns np.

Sous-groupe B : contient les atomes qui possèdent un état d.

Les indices I, II, III,... indiquent le nombre d'électrons sur la couche externe, appelés électrons de valence.

Les principales familles du tableau périodique sont :

Famille des alcalins : Groupe IA

Les éléments dont la configuration électronique externe est du type **ns^1** .

Famille des alcalino-terreux : Groupe IIA

Leurs configurations électroniques externes sont de type **ns^2** .

Famille des halogènes : Groupe VIIA

Leurs configurations électroniques externes sont de type **ns^2np^5** .

Famille des gaz rares

Tous ces éléments ont une configuration électronique externe de la forme **ns^2np^6** .

Famille des éléments de transition

Ce sont des éléments qui possèdent les **orbitales d** incomplètement remplies.

Eléments des triades

Ces éléments constituent le groupe VIII.

On distingue trois types de triades :

- Triade du Fer (Fe, Co, Ni)
- Triade du palladium (Ru, Rh, Pd)
- Triade du platine (Os, Ir, Pt)

Eléments des terres rares

Ces éléments possèdent les orbitales f en cours de remplissage. On distingue les éléments qui correspondent au remplissage de l'orbitale 4f : on les appelle **les lanthanides**.

Ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale 5f sont appelés **les actinides**.

Les Familles d'éléments

Certaines familles ont reçues des noms particuliers à connaître.

Ligne = période

Colonne = famille (ou groupe)

1	H	2																				18		
	Li	Be																					He	
	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12							13	14	15	16	17	18
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn							B	C	N	O	F	Ne
	Rb	Sr	Y	Sr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd							Al	Si	P	S	Cl	Ar
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg							Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Fr	Ra	Ac																In	Sn	Sb	Te	I	Xe
																			Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Em	Md	No	Lr

Lanthanides
Actinides

1 : Alcalins

2 : Alcalino-terreux

16 : Chalcogènes

17 : Halogènes

18 : Gaz Rares

Blocs d et f : éléments de transition

Bloc f = Terres rares

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.kj-spl.it/ta/periodic/fr/>

GROUPE																		18																			
		1											13	14	15	16	17	18																			
PÉRIODE		1	2											3	4	5	6	7	8																		
1	IA	1	1.0079																	2	VIIA	2	4.0026														
			H																					He													
			HYDROGÈNE																						Hélium												
2		3	6.941	4	9.0122											5	10.811	6	12.011	7	14.007	8	15.999	9	18.998	10	20.180										
			Li		Be											B		C		N		O		F		Ne											
			LITHIUM		Béryllium											BORE		Carbone		Azote		Oxygène		Fluor		Néon											
3		11	22.990	12	24.305											13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065	17	35.453	18	39.948										
			Na		Mg											Al		Si		P		S		Cl		Ar											
			Sodium		Magnésium											ALUMINIUM		Silicium		Phosphore		Soufre		Chlore		Argon											
4		19	39.098	20	40.078	21	44.956	22	47.867	23	50.942	24	51.996	25	54.938	26	55.845	27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.39	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.80
			K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr
			Potassium		Calcium		Scandium		Titane		Vanadium		Chrome		Manganèse		Fer		Cobalt		Nickel		Cuivre		Zinc		Gallium		Germanium		Arsenic		Sélénium		Brome		Krypton
5		37	85.468	38	87.62	39	88.906	40	91.224	41	92.906	42	95.94	43	(98)	44	101.07	45	102.91	46	106.42	47	107.87	48	112.41	49	114.82	50	118.71	51	121.76	52	127.60	53	126.90	54	131.29
			Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe
			Rubidium		Strontium		Yttrium		Zirconium		Niobium		Molybdène		Technétium		Ruthénium		Rhodium		Palladium		Argent		Cadmium		Indium		Étain		Antimoine		Tellure		Iode		Xénon
6		55	132.91	56	137.33	57-71		72	178.49	73	180.95	74	183.84	75	186.21	76	190.23	77	192.22	78	195.08	79	196.97	80	200.59	81	204.38	82	207.2	83	208.98	84	(209)	85	(210)	86	(222)
			Cs		Ba	La-Lu			Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn
			Césium		Baryum	Lanthanides			Hafnium		Tantale		Tungstène		Rhénium		Osmium		Iridium		Platine		Or		Mercure		Thallium		Plomb		Bismuth		Polonium		Astatoïde		Radon
7		87	(223)	88	(226)	89-103		104	(261)	105	(262)	106	(266)	107	(264)	108	(277)	109	(268)	110	(281)	111	(272)	112	(285)			114	(289)								
			Fr		Ra	Ac-Lr			Rf		Db		Sg		Bh		Hs		Mt		Uu		Uu		Uu			Uu									
			Françium		Radium	Actinides			Rutherfordium		Dubnium		Seaborgium		Bohrium		Hassium		Mitnérium		Ununnilium		Ununnilium		Ununnilium			Ununquadium									

LANTHANIDES

Copyright © 1980-2003 Eri G. (erig@erig.fr)

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 657-663 (2001)

La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, le valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande.

Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Éditeur: Michel Dixit

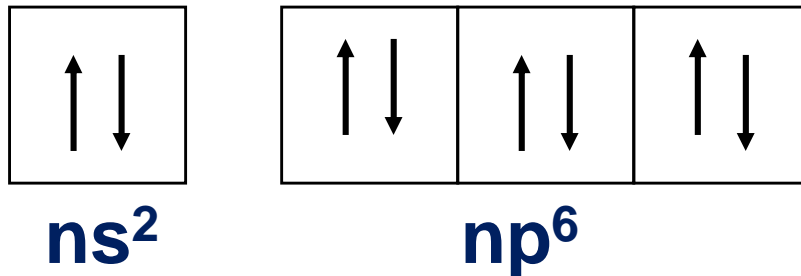
57	138.91	58	140.12	59	140.91	60	144.24	61	(145)	62	150.36	63	151.96	64	157.25	65	158.93	66	162.50	67	164.93	68	167.26	69	168.93	70	173.04	71	174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu															
Lanthane	Cérium	Praséodyme	Néodyme	Prométhium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutétium															

ACTINIDES

89	(227)	90	232.04	91	231.04	92	238.03	93	(237)	94	(244)	95	(243)	96	(247)	97	(247)	98	(251)	99	(252)	100	(257)	101	(258)	102	(259)	103	(262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr															
Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Américium	Curium	Berkélium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lawrencium															

Les gaz rares présentent une grande inertie chimique, ils ne se combinent pas aux autres éléments dans des composés chimiques.

Ils présentent une grande stabilité qui est due à leur configuration électronique qui fait apparaître une couche de valence saturée à 8 électrons.



Couche remplie = stabilité

LA REGLE DE L'OCTET

Un atome cherche à acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche de lui dans la classification périodique.

Cette règle permet de prévoir facilement l'ion le plus stable des éléments des blocs s et p.

Pour les éléments trop éloignés de la structure des gaz rares (blocs d et f et colonne 14) cette règle ne s'applique pas aussi simplement.

IONS LES PLUS STABLES DES ELEMENTS **s** et **p**

1	2	13	14	15	16	17	18	N° Colonne
s^1	s^2	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6	
H							He	
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra							
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓		
X⁺	X²⁺	X³⁺	X⁴⁺	X³⁻	X²⁻	X⁻		
			X⁴⁻					

Attention aux pièges : les métaux donnent des cations et pas des anions. Les semi-métaux peuvent donner des anions et des cations (Sb par exemple)

**QUELQUES PROPRIETES ATOMIQUES ET LEURS
VARIATIONS DANS LA CLASSIFICATION PERIODIQUE**

LES REGLES DE SLATER

Modèle de Bohr pour les Hydrogéoïdes

$$E_n = - E_0 [Z^2/n^2] \quad R = a_0 [n^2/Z]$$

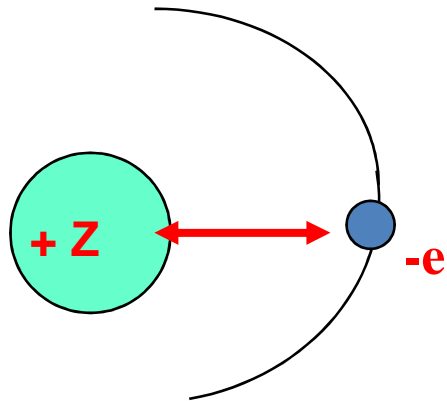
Ces résultats importants ont été obtenus dans le cas des atomes hydrogéoïdes à 1 seul électron.

Pour les atomes polyélectroniques, il faudrait pouvoir tenir compte des interactions supplémentaires électron-électron qui n'existaient pas dans le cas des hydrogéoïdes.

Les règles de Slater permettent d'appliquer tout de même les résultats du modèle de Bohr aux atomes polyélectroniques.

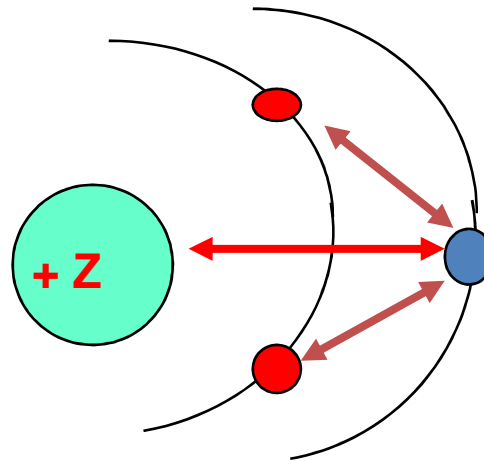
On appelle ces règles les approximations hydrogéoïdes de Slater.

Atome Hydrogénoïde



Attraction

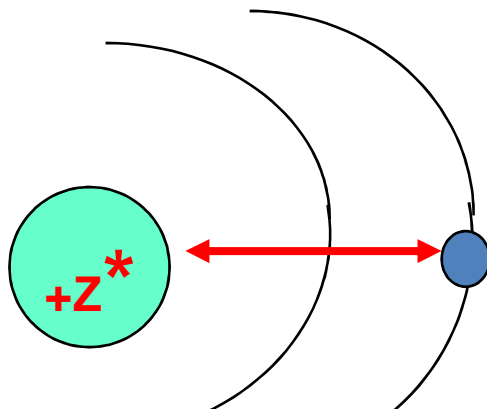
Atome polyélectronique



Attraction et répulsion

Les autres électrons font écran entre le noyau et l'électron étudié

Modèle de Slater



Attraction « corrigée »

La charge réelle Z est remplacée par une charge hypothétique Z^*

La charge nucléaire effective Z^* tient compte à la fois de l'attraction noyau-électron et des répulsions électron-électron (effets d'écran).

Calcul de la charge nucléaire effective Z^*

Pour rendre compte de l'effet répulsif des autres électrons on calcule une charge nucléaire hypothétique plus faible que la charge réelle du noyau. Cette charge hypothétique est obtenue en soustrayant du Z réel les effets d'écran des autres électrons :

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

σ = constante d'écran

Slater a énoncé les règles qui permettent d'exprimer cet effet d'écran σ entre électrons.

REGLES de SLATER

1) Ecrire la configuration électronique de l'élément en utilisant les groupes suivants et dans l'ordre suivant :

Groupes de Slater :

[1s] ; [2s , 2p] ; [3s , 3p] [3d] ; [4s , 4p] [4d] [4f] ; [5s , 5p]
[5d] ; [5f]...

2) Valeurs des constantes d'écran

Électrons du même groupe : $\sigma = 0,35$ (sauf pour 1 s ou $\sigma = 0,3$)

Electron d'un groupe plus externe

(situé à droite du groupe étudié) : $\sigma = 0$

Electrons d'un groupe plus interne

(situé à gauche du groupe étudié)

Deux cas à distinguer :

a) l'électron étudié appartient à un groupe [ns ; np]

- Les électrons du groupe immédiatement inférieur (n-1)

ont un effet d'écran de $\sigma = 0,85$

- Les électrons des groupes plus internes (n-2) ; (n-3) etc....

ont un effet d'écran $\sigma \approx 1$

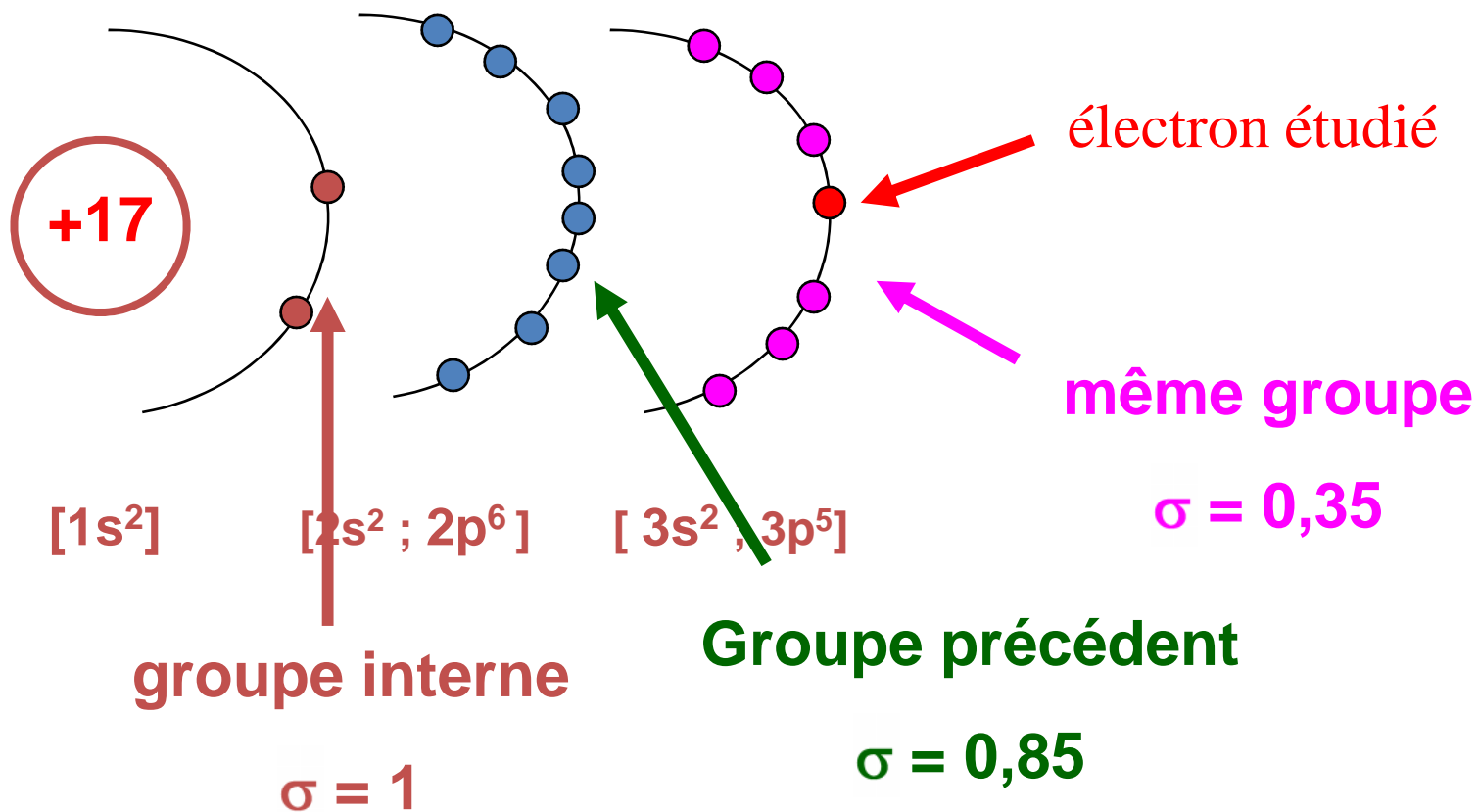
b) l'électron étudié appartient à un groupe [n d] ou [n f]

- Les électrons de tous les groupes plus internes ont un effet d'écran $\sigma \approx 1$

1s	0,3										
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					
4f	1	1	1	1	1	1	0,35				
5s 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35			
5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35		
5f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35	
6s 6p	1	1	1	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35
	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d	4f	5s 5p	5d	5f	6s 6p

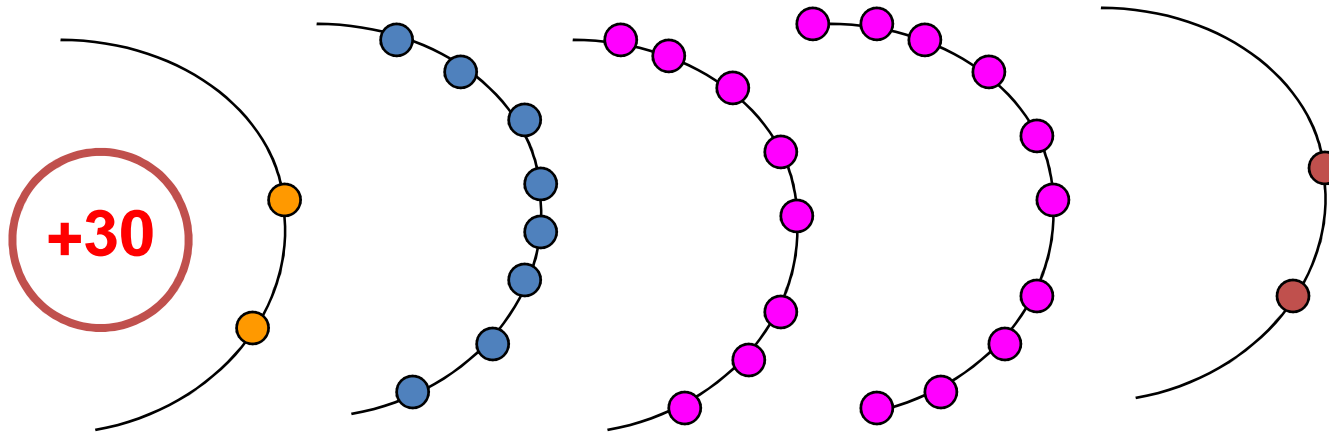
[1s] ; [2s , 2p] ; [3s , 3p] [3d] ; [4s , 4p] [4d] [4f] ; [5s , 5p]
 [5d] ; [5f]...

Exemples



$$Z^* = 17 - (6 * 0.35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 6,1$$

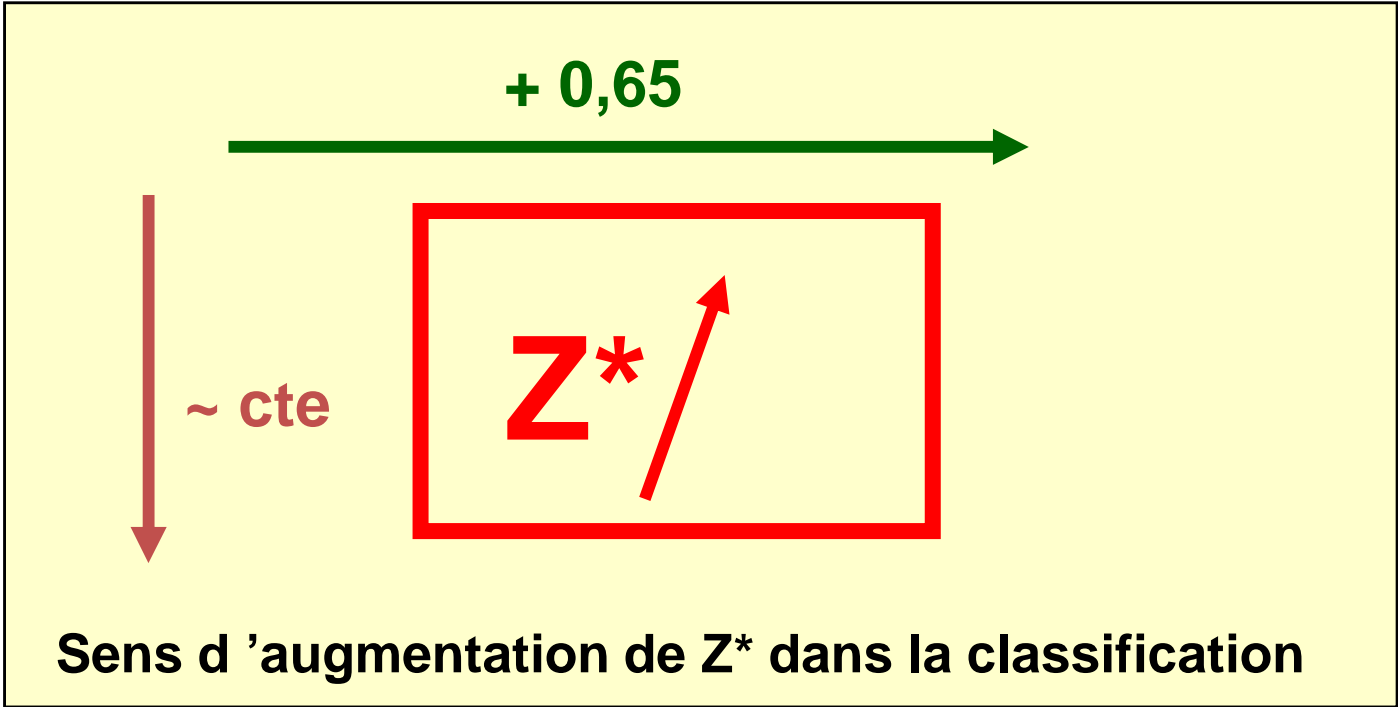
Exemples



$$Z_{4s}^* = \begin{matrix} [1s^2] & [2s^2 ; 2p^6] & [3s^2 ; 3p^6] & [3d^{10}] & [4s^2] \\ 30 - (1 * 0,35) - (18 * 0,85) - (8 * 1) - (2 * 1) = 4,35 \end{matrix}$$

$$Z_{3d}^* = 30 - (9 * 0,35) - (8 * 1) - (8 * 1) - (2 * 1) = 8,85$$

$$Z_{3s;3p}^* = 30 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 18,75$$



Application au calcul de l'énergie d'atomes

Pour un atome Hydrogénoïdes de numéro atomique Z , l'énergie se calcule par

$$E = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{eV})$$

Pour un atome à plusieurs électrons, l'énergie dépend à la fois de n et l puisque les valeurs de l affectent celles de Z^* . Chaque électron contribue à une énergie E_i telle que

$$E_{i(n,l)} = -13,6 \times \frac{Z_i^{*2}}{n^2} \quad (\text{eV})$$

L'énergie totale de l'atome est la somme de la contribution de chaque électron i telle que :

$$E_t = \sum_{i=1}^{i=n} E_i$$

Avec n : nombre d'électrons

Exemple : calcul de l'énergie de l'atome de lithium

Le lithium ${}_3\text{Li}$ a pour répartition électronique $1s^2 2s^1$. L'électron $2s$ a pour charge effective :

$$Z_1^* = 3 - (2 \times 0,85) = 1,3 \quad . \quad \text{Son énergie est : } E_1 = -13,6 \times \frac{1,3^2}{2^2} = -5,75 \text{ eV}$$

Un des électrons $1s$ a pour charge effective : $Z_2^* = 3 - (1 \times 0,31) = 2,69$. Son énergie est :

$$E_2 = -13,6 \times \frac{2,69^2}{1^2} = -98,41 \text{ eV. L'énergie totale est donc :}$$

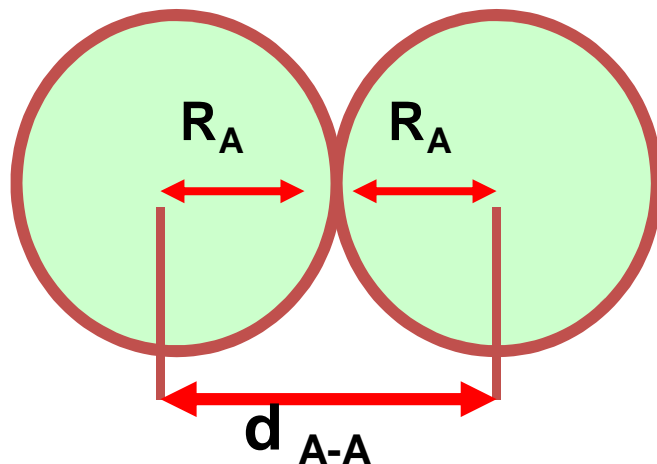
$$E = E_1 + 2 \times E_2 = -5,75 - 2 \times 98,41 = -202,57 \text{ eV}$$

Evolution des rayons atomiques (r_a)

Le rayon d'un atome ne peut être défini que si l'atome est engagé dans une molécule.

Il dépend de la nature des liaisons et des proches voisins.

Le rayon atomique r_a est la demi distance entre les noyaux des deux atomes dans une liaison covalente simple



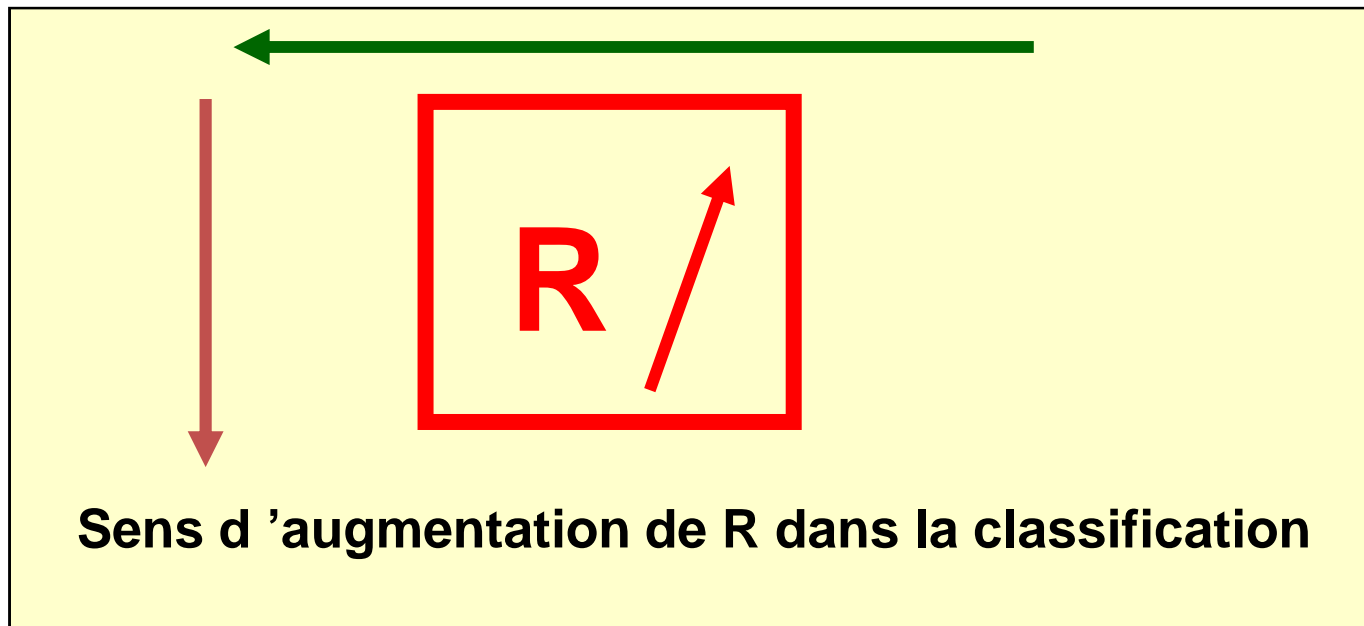
$$R_{\text{Cov}}(A) = d_{A-A} / 2$$

Variation du Rayon atomique $R = a_0 [n^2/Z^*]$

Sur une ligne n est constant et Z^* augmente de gauche à droite, n^2 / Z^* va donc bien diminuer de gauche à droite

Sur une colonne n augmente du haut vers le bas, Z^* augmente très légèrement de haut en bas (sensiblement constant).

L'effet de l'augmentation de n^2 l'emporte largement sur l'augmentation de Z^* et le rayon atomique augmente bien de haut en bas sur une colonne de la classification périodique.



Formule empirique de calcul du rayon de covalence d'un atome

Si la comparaison des n^2/Z^* permet de classer qualitativement les atomes par ordre de tailles, elle ne permet pas d'obtenir la valeur réelle du rayon de covalence.

D'autre part, on observe quelques inversions dans l'ordre des rayons atomiques.

C'est pourquoi il faut utiliser les approximations suivantes approximations:

Avec $n^* = n$ pour $n = 2$ et $n = 3$;

$n^* = 3,7$ pour $n = 4$ et $n^* = 4$ pour $n = 5$

Energies d'ionisation successives

Il s'agit des énergies associées aux réactions suivantes :



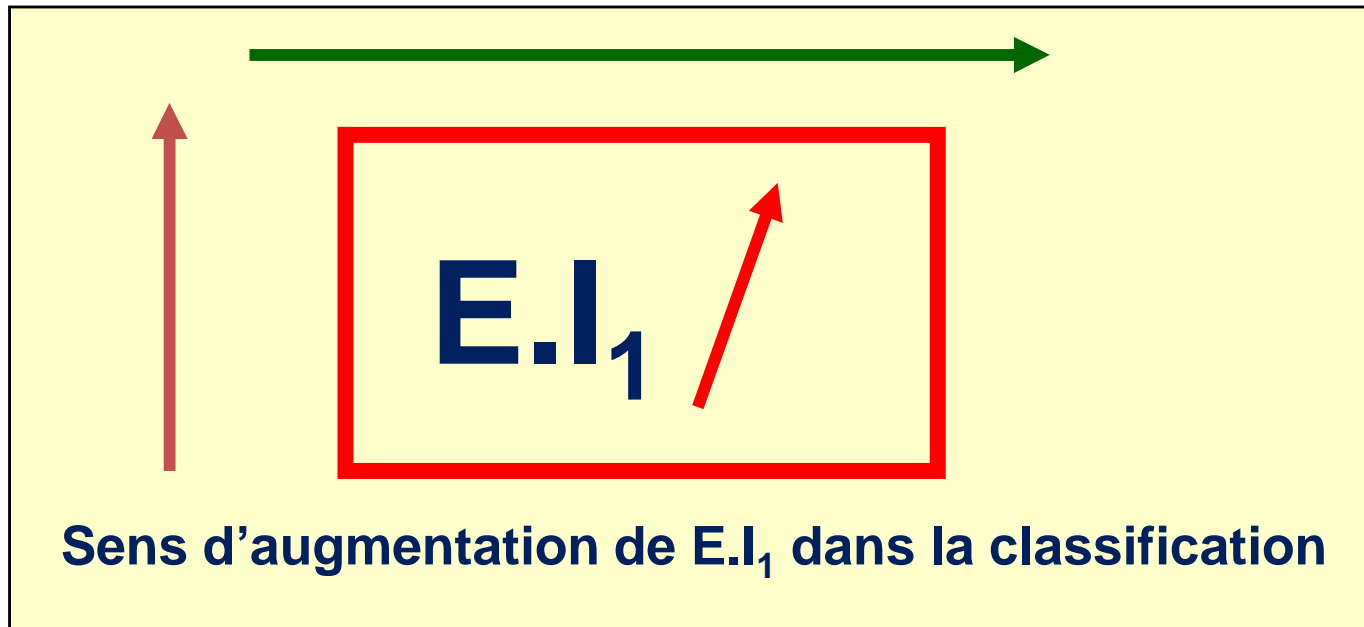
.....

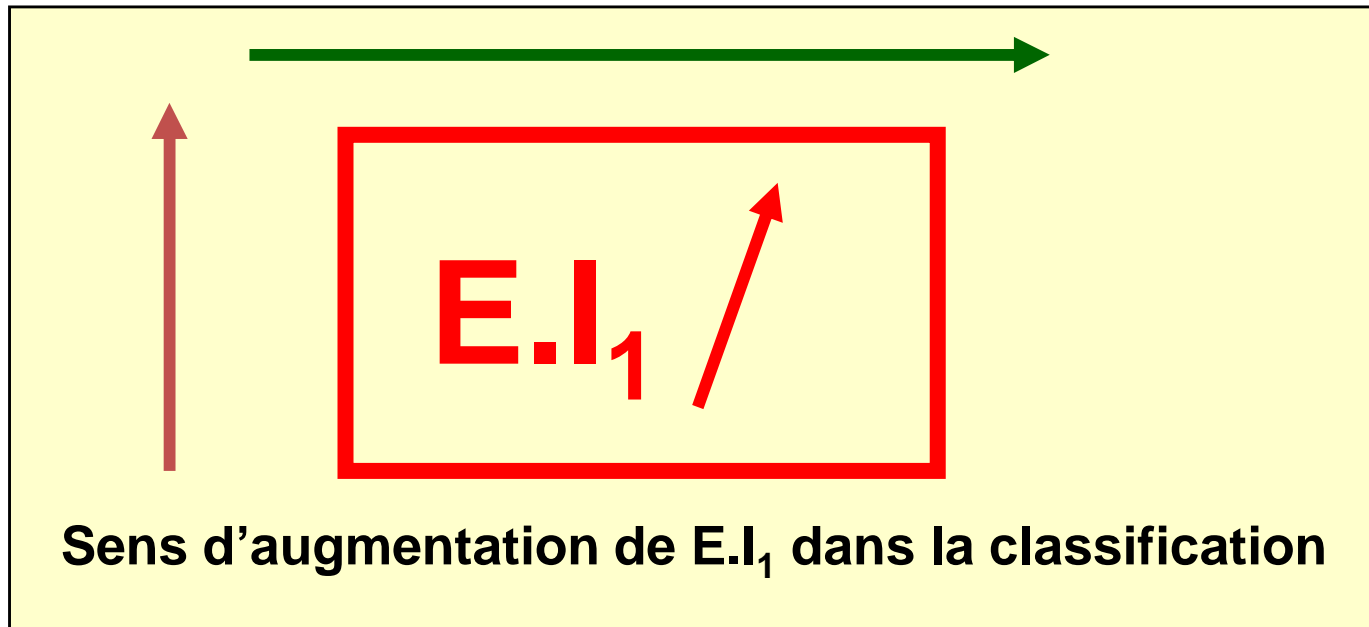
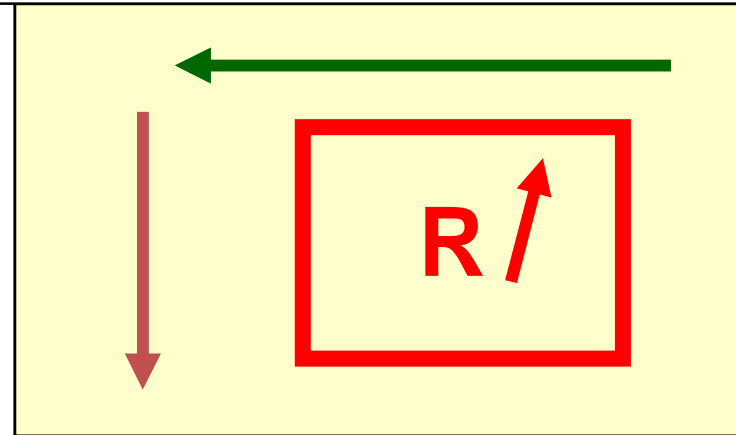
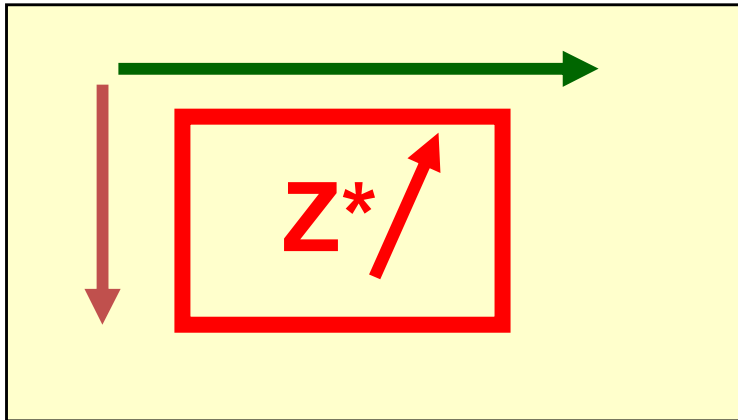


Ces énergies sont toujours positives car il faut fournir de l'énergie pour arracher l'électron à l'attraction, du noyau.

Variation de $E.I_1$

- dans une même ligne $E.I_1$ augmente de gauche à droite
- dans une même colonne $E.I_1$ diminue de haut en bas





L'énergie d'ionisation varie en sens inverse du rayon atomique

Affinité électronique (AE)

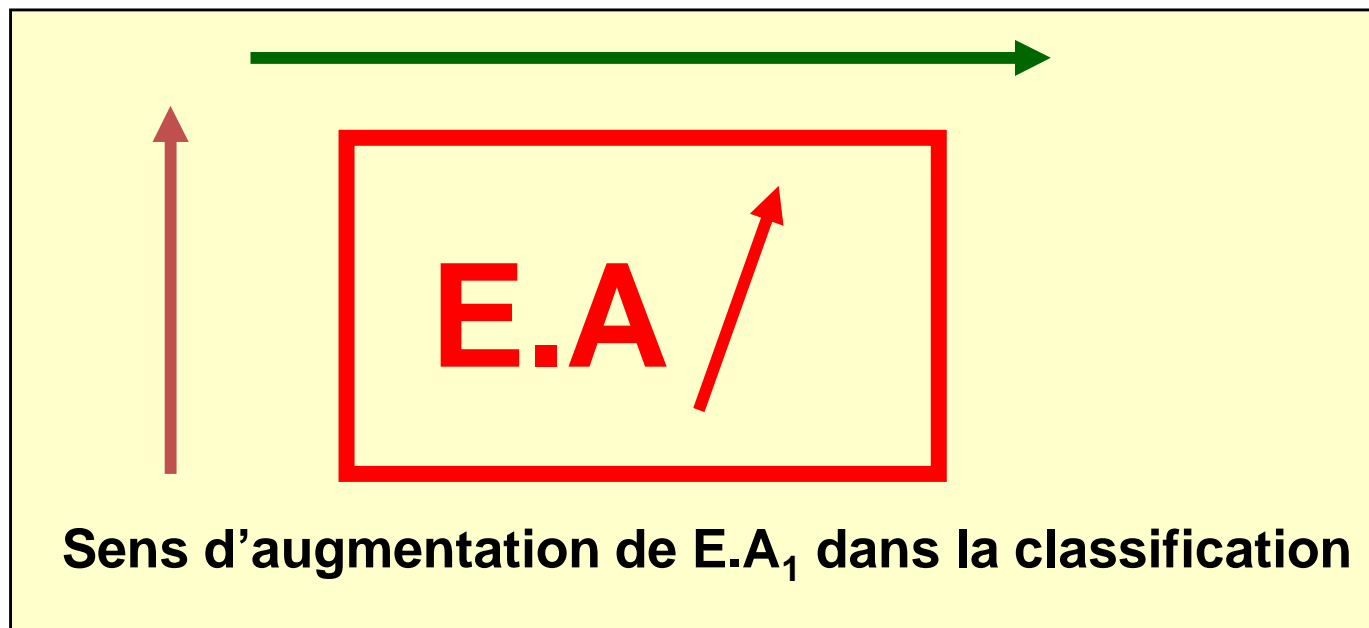
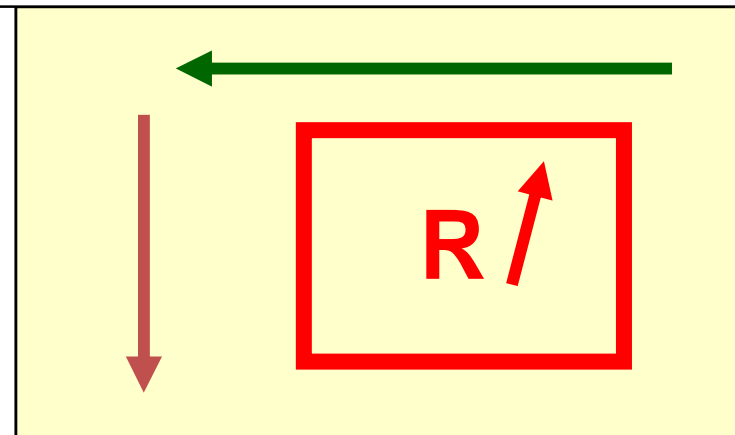
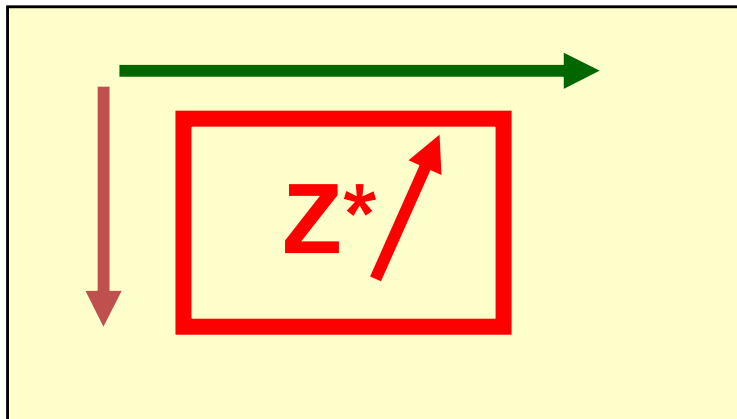
C'est l'énergie de la réaction de fixation d'un électron à l'atome neutre pour obtenir un anion.



L'affinité électronique peut être positive ou négative selon la nature de l'atome.

Elle a tendance à augmenter, en valeur absolue, lorsqu'on se déplace sur une période de gauche vers la droite car la charge nucléaire attirant l'électron augmente et la taille de l'atome diminue.

Le long d'une colonne, elle diminue de haut en bas du fait que l'augmentation du rayon de l'atome fait diminuer l'action du champ attractif du noyau sur les électrons des couches externes et augmenter celle du champ répulsif des autres électrons (effet d'écran).



L'électroaffinité varie comme l'énergie d'ionisation, en sens inverse du rayon atomique

II.4. Electronégativité (χ)

L'électronégativité d'un atome A est la tendance que possède cet atome d'attirer vers lui des électrons d'un autre atome B au cours d'une liaison chimique A B.

L'atome A acquière plus facilement un électron de l'atome B dès que :

- L'affinité électronique de A est plus élevée
- Le potentiel d'ionisation de B est plus faible.

C'est une grandeur relative. **Elle est évaluée par les échelles de Pauling et de Mullikan.**

Quelque soit l'échelle utilisée, l'électronégativité varie dans le même sens que le potentiel d'ionisation et que l'affinité électronique.

Echelle de Mullikan

L'électronégativité d'un atome d'un élément chimique entrant dans une liaison chimique est donnée par définition par:

$$\chi = 1/2 (EI + AE) \text{ exprimée en eV.atome}^{-1}$$

où EI désigne l'énergie de première ionisation de l'atome et AE son affinité électronique.

Comme on ne connaît pas l'affinité électronique de tous les éléments chimiques cette échelle a connu moins de succès que celle de PAULING, beaucoup plus étendue.

Echelle de Pauling

Pauling a élargi l'échelle d'électronégativité à un nombre plus élevé d'éléments en se basant sur les énergies de dissociation des molécules diatomiques.

L'écart des électronégativités entre deux atomes A et B est la racine carrée de la différence entre l'énergie de dissociation de la molécule AB (B est plus électronégatif que A) et la moyenne des énergies de dissociation des molécules AA et BB.

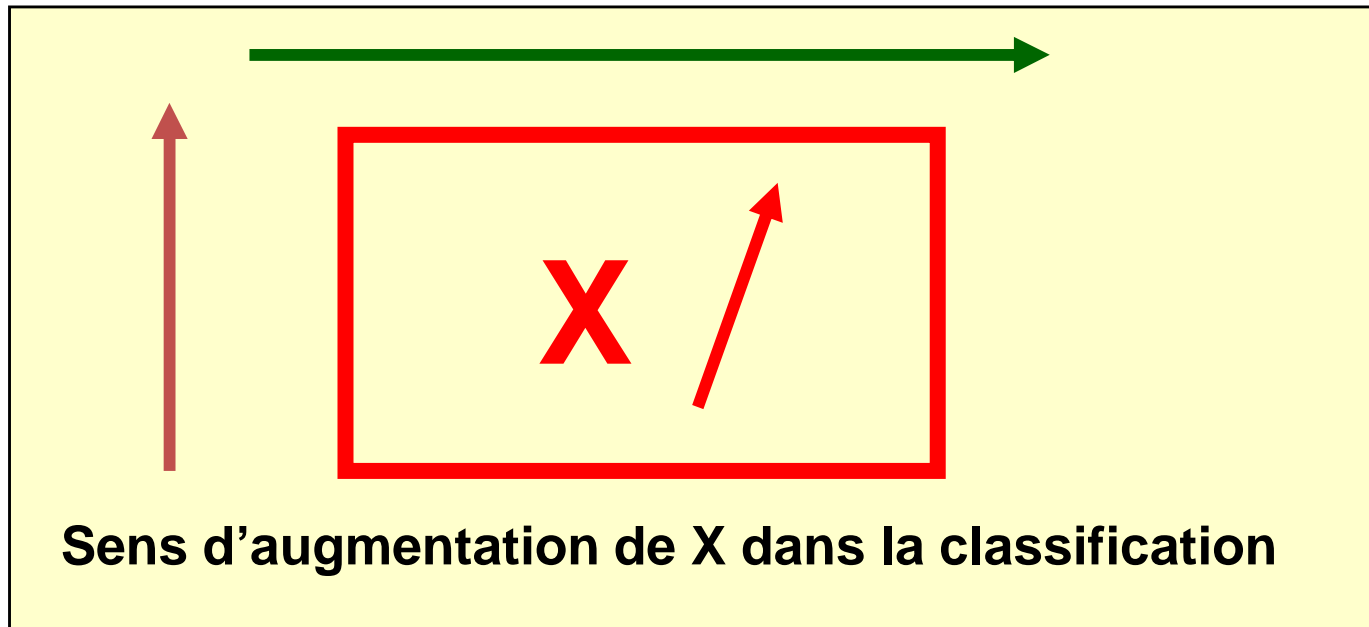
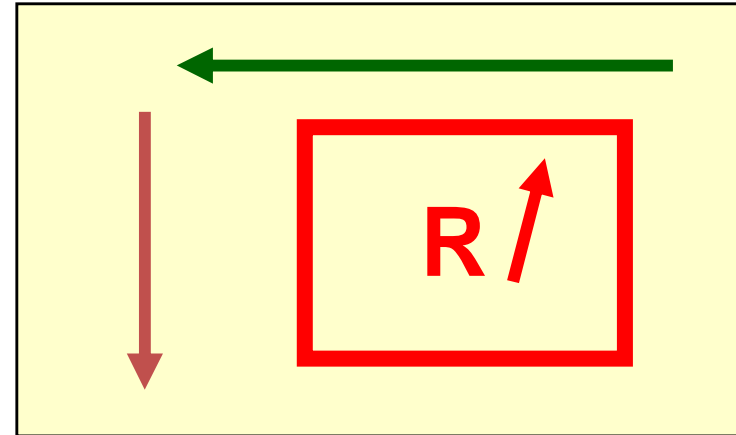
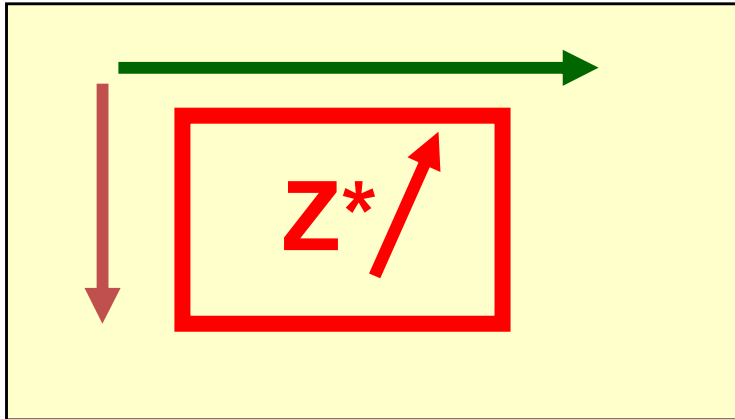
Lorsque les énergies sont exprimées en kJ/mole, la différence d'électronégativité est :

$$\chi_B - \chi_A = 0,102 \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}}$$

E_{AB} , E_{AA} et E_{BB} sont les énergies des liaisons A-B , A-A et B-B exprimée en eV

Lorsqu'elles sont exprimées en kcal/mole, la relation d'électronégativité devient :

$$\chi_B - \chi_A = 0,208 \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}}$$



L'électronégativité varie comme l'énergie d'ionisation, en sens inverse du rayon atomique.