# ATOMISTIQUE

#### INTRODUCTION

- > L'atomistique est l'étude de la structure et des propriétés des atomes pris isolement.
- ➤ Le premier chimiste à utiliser le nom « atome » John Dalton (1766 1844).
- > L'atome est la plus petite partie d'un élément existant à l'état non combiné.
- Les études menées par **Empédocle**, **Démocrite** et **Leucippe** n'ont jamais été remis en cause
- > Le premier atome observé (le baryum) fut à l'aide d'un microscope électronique
- La masse des atomes fut déterminée par Aston (1919) grâce à un spectromètre de masse
- > Rutherford mit en évidence la structure lacunaire de l'atome vers 1911.
- Moseley étudie les propriétés du noyau (nombre de proton) dès 1913.
- > Chadwick découvre le neutron en 1932.

#### INTRODUCTION

### L'ATOMISTIQUE

Étude des propriétés périnucléaires des atomes

La spectroscopie atomique (échange d'énergie entre la matière et la rayonnement) Étude des propriétés nucléaires des atomes

La radiochimie et la radioactivité

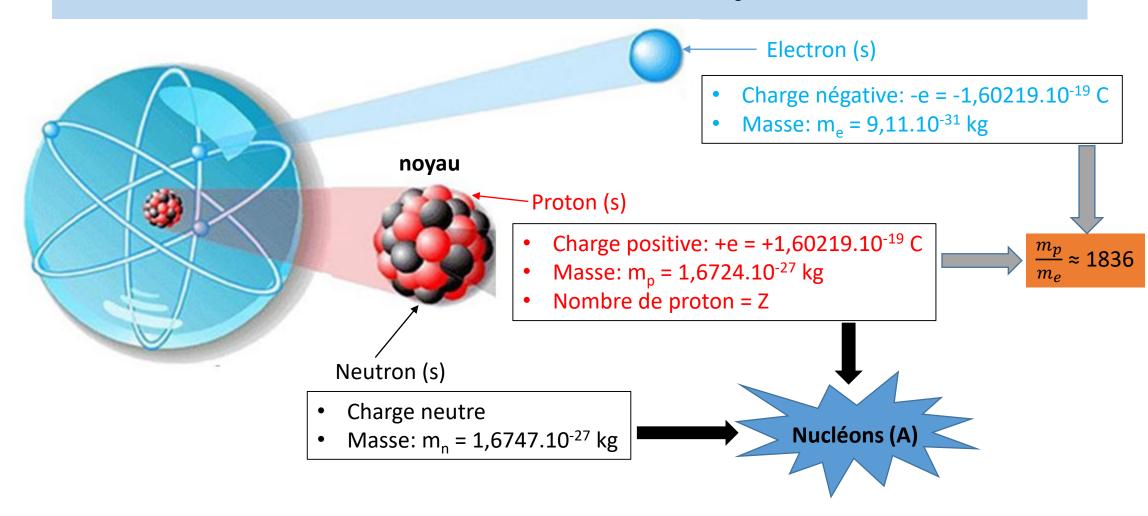
#### INTRODUCTION

L'étude de la constitution et de la conception de la matière a fait l'objet de divers modèles

- DALTON
- ☐ RUTHERFORD
- ☐ BOHR
- MODELE QUANTIQUE

NB: Ces théories, fondées sur des données et des lois expérimentales, ne se substituent pas entièrement, mais se complètent parfaitement.

### LES PARTICULES ELEMENTAIRES CLASSIQUES DE L'ATOME



### LES PARTICULES ELEMENTAIRES CLASSIQUES DE L'ATOME

Par convention, l'atome est représenté par le symbole

$${}_{Z}^{A}X$$

 $m{X}$ : symbole chimique de l'élément (H, C, O, Na, Hg, .....)

Z : numéro atomique de l'élément: c'est le nombre de protons contenus dans le noyau

 ${\cal A}$  : nombre de masse: c'est la somme de protons et de neutrons contenus dans le noyau, c'est le nombre de nucléons

Exemples:  ${}_{1}^{1}H$  ;  ${}_{6}^{12}C$  ;  ${}_{8}^{16}O$  ;  ${}_{92}^{235}U$ 

### LES PARTICULES ELEMENTAIRES CLASSIQUES DE L'ATOME

Les isotopes:

Ce sont des atomes d'un même élément chimique X dont les noyaux renferment le même nombre de protons mais des nombres de neutron différents

Exemples: 
$$\begin{cases} \frac{1}{1}H \ (hydrog\`{e}ne); \frac{2}{1}H \ (deut\acute{e}rium); \frac{3}{1}H \ (tritium) \\ \frac{12}{6}C; \frac{13}{6}C; \frac{14}{6}C \end{cases}$$

### LES PARTICULES ELEMENTAIRES CLASSIQUES DE L'ATOME

➤ La Masse atomique, la mole et la masse molaire:

 $\square$  Masse atomique ( $m_{at}$ ): C'est la masse d'un atome.

$$m_{at} = Zm_p + (A-Z)m_n + Zm_e - B(Z)$$

$$m_{at} = m_X + Zm_e - B(Z)$$
 avec un spectrographe

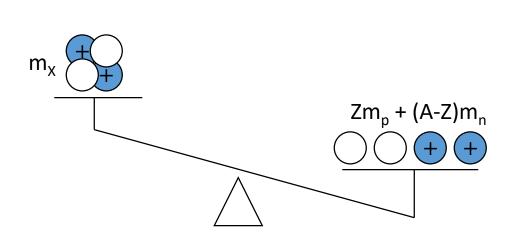
avec B(Z) l'énergie de liaison de tous les électrons de l'atome

- ❖ On utilise souvent l'unité de masse atomique (uma) pour exprimer les masses des particules
- ☐ **Mole :** Une mole d'un élément est l'ensemble de 6,023.10 <sup>23</sup> (√ : nombre d'Avogadro) de cet élément (atomes, molécules, ions).
- ☐ Masse molaire (M): C'est la masse d'une mole d'un élément

$$\Rightarrow$$
  $m_{at} = \frac{M}{N}$ 

### LES PARTICULES ELEMENTAIRES CLASSIQUES DE L'ATOME

> Défaut de masse - Energie de liaison nucléaire



- ☐ On appelle donc **défaut de masse d'un noyau, la différence entre la masse** totale des nucléons séparés
  au repos et la masse du noyau constitué au repos.
- ☐ Pour un noyau donné , le défaut de masse est :

$$\Delta m_X = Z.m_p + (A - Z).m_n - m_X$$

- ☐ Le défaut de masse d'un noyau est en fait l'équivalent de ce qu'on appelle l'énergie de liaison de ce même noyau.
- $\Box \Delta E = \Delta mc^2$

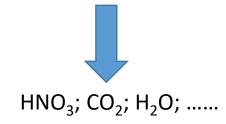
$$\Box \Delta E = Z.m_{\rm p}c^2 + (A - Z).m_{\rm n}c^2 - m_{\rm X}c^2$$

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

✓ MODELE DE DALTON (1808)

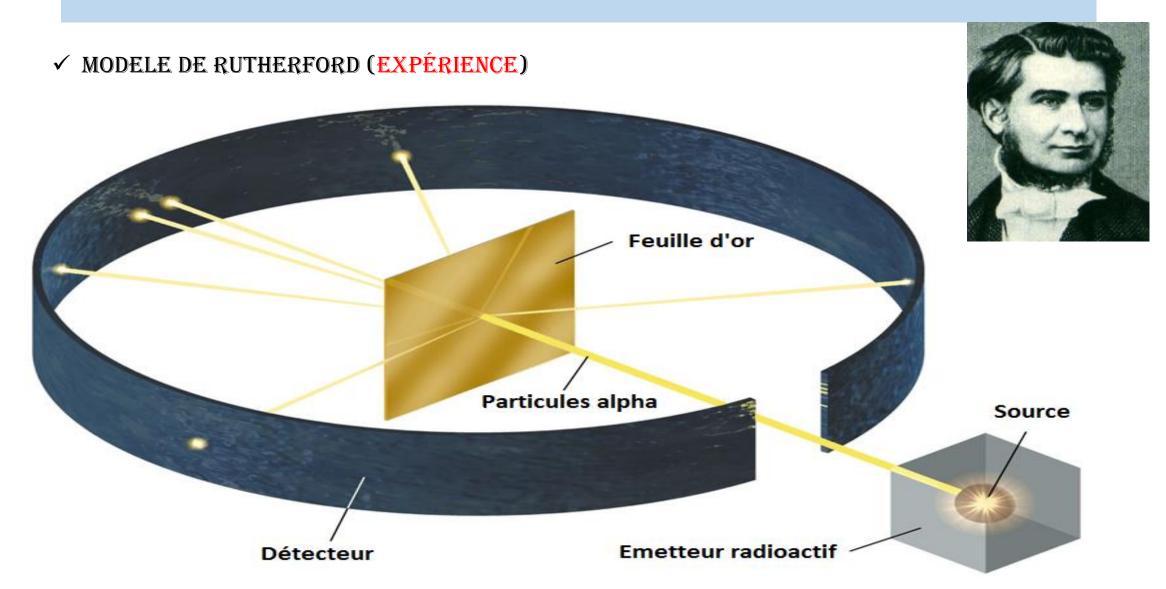
- Chaque atome est représenté par un symbole (C, O, H, ...)
- Chaque molécule est composé d'un certain nombre d'atome

L'écriture d'une molécule doit spécifier la nature et le nombre des atomes qui la composent



- Le modèle de Dalton ne permet pas d'expliquer
- Ce qui détermine la proportion dans laquelle les atomes s'unissent pour donner une molécule
- Pourquoi CO<sub>2</sub> existe et non C<sub>2</sub>O et CO<sub>3</sub>

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME



#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

- ✓ MODELE DE RUTHERFORD (HYPOTHÈSES)
  - L'atome serait constitué d'un noyau central chargé positivement, autour duquel gravitent des électrons, chargés négativement;
  - La charge positive et la masse seraient concentrées dans un très petit noyau au centre de l'atome, les électrons occupant l'espace situé à l'extérieur du noyau;

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

✓ MODELE DE RUTHERFORD (HYPOTHÈSES)

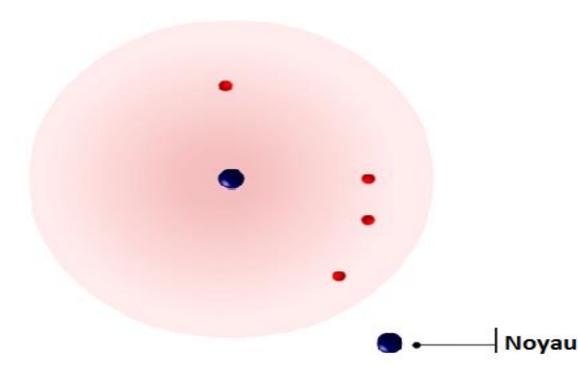
1911: Ernest Rutherford propose son "modèle planétaire": des électrons - qui gravitent autour d'un noyau +.



Rutherford conçoit ainsi la 1<sup>ière</sup> représentation planétaire de l'atome



La matière ne remplit pas uniformément le volume qu'elle occupe: sa structure est lacunaire



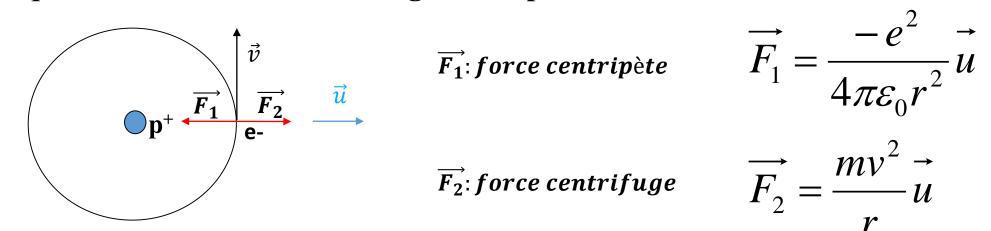
LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

✓ MODELE DE RUTHERFORD (ÉTUDE)

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

### L 'atome d'hydrogène existe et est stable.

### 1) Equilibre des forces: centrifuge/centripète



$$\overrightarrow{F_1}$$
: force centripète

$$F_1 = \frac{\varepsilon}{4\pi\varepsilon_0 r^2} u$$

$$\overrightarrow{F_2}$$
: force centrifuge

$$\overrightarrow{F}_2 = \frac{mv^2}{r} \overrightarrow{u}$$

A l'équilibre, 
$$\overrightarrow{F_1} + \overrightarrow{F_2} = \overrightarrow{0}$$
 
$$\frac{e^2}{4\pi \mathcal{E}_0 r^2} \overrightarrow{u} = \frac{mv^2}{r} \overrightarrow{u}$$

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

2) Conservation de l'énergie :  $E_T = E$  cinétique +E potentielle

$$E_P = \int_{\infty}^r F_1 dr = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} dr = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left[ -\frac{1}{r} \right]_{\infty}^r = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$E_C = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

$$E_T = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} + \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$E_T = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$
 (2)

- > L'énergie total du système est fonction de r
- > r étant un rayon donc toujours positif, alors l'énergie totale du système est toujours négative

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

- ☐ Toutefois ce modèle présente deux contradictions avec la réalité.
  - ❖ D'après la théorie classique de l'électromagnétisme, toute particule chargée (telle que l'électron) en mouvement devrait avoir un rayonnement permanent ; une partie de l'énergie de l'électron serait donc transformés en énergie lumineuse et donc son énergie diminuerait progressivement (jusqu'à -∞). Cette perte d'énergie se traduirait par une trajectoire de plus en plus rapprochée du noyau. Par conséquent le rayon diminuerait et l'électron finirait par s'écraser sur le noyau d'où l'impossibilité d'existence d'un tel atome.
  - ❖ L'énergie du système peut prendre toute les valeurs de façon continue; ceci est une contradiction avec le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène qui est un spectre discontinue ou spectre de raies.

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

Ce spectre montre que les seules variations de l'énergie permises entre un niveau  $n_i$  et un niveau  $n_f$  doivent satisfaire la relation :

$$\Delta E = -h C R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

h: constante de Planck, h=6,626.10<sup>-34</sup> J.s<sup>-1</sup>

c : vitesse de la lumière dans le vide. C=3.108ms<sup>-1</sup>

R<sub>H</sub>: constante de Rydberg pour l'atome de l'hydrogène. R<sub>H</sub>=1,03671.10<sup>7</sup>m<sup>-1</sup>

Pour rendre compte de ces résultats expérimentaux et compléter ces modèles, plusieurs théories furent développées. Le premier modèle cohérent avec l'expérience est celui du physicien danois NIELS BOHR en 1913.

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

✓MODELE DE BOHR (1913)



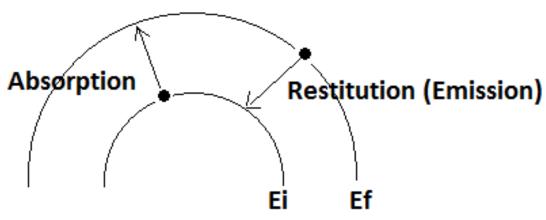
#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

Postulat 1 : un électron en mouvement circulaire ou elliptique autour du noyau occupe certaines orbites privilégiées où il ne rayonne pas d'énergie, les deux forces  $F_1$  et  $F_2$  étant égales.

- Ces orbites privilégiées correspondent à des niveaux d'énergie de l'atome.
- Toute variation d'énergie de l'atome s'effectue par saut de l'électron d'une orbite à un autre.
- La différence d'énergie entre les deux niveaux correspond à **l'émission** ou à **l'absorption** d'un quantum d'énergie ou de photon.

$$\Delta E = |E_f - E_i| = |E_i - E_f| = \text{hv}$$

v étant la fréquence



#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

<u>Postulat 2</u>: Les orbites privilégiées sont déterminées par une condition mathématique imposé au moment de la quantité de mouvement de l'électron, encore appelé moment cinétique : c'est la condition de quantification du moment cinétique Cette condition suppose que le moment cinétique (ou moment angulaire) est quantifié, c'est-à-dire :

$$\|\vec{\sigma}\| = \overrightarrow{OM} \wedge \overrightarrow{mv} = mvr = n \times \frac{h}{2\pi}$$

Le moment cinétique est constant pour une orbite donnée : il y a un mouvement à force centrale.

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

$$n \frac{h}{2\pi} = mvr$$

$$n^2 \frac{h^2}{4\pi^2} = m^2 v^2 r^2$$

$$n\frac{h}{2\pi} = mvr$$
  $n^2\frac{h^2}{4\pi^2} = m^2v^2r^2$   $n^2\frac{h^2}{4\pi^2mr^2} = mv^2$ 

Expression provenant du postulat 2 de Bohr:

(3) 
$$mv^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m r^2}$$

Expression du système : (1) 
$$mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$(1) = (3)$$

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = n^2 \, \frac{h^2}{4\pi^2 m r^2}$$

$$r = \frac{n^2 h^2 \varepsilon_0}{\pi m e^2} \qquad (4)$$

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

$$\frac{r = \frac{n^2 h^2 \varepsilon_0}{\pi m e^2}}{E_T = -\frac{e^2}{8\pi \varepsilon_0 r}} \qquad (4)$$

$$E_T = -\frac{m e^4}{8\varepsilon_0 h^2 n^2} \quad (j) = -\frac{13.6}{n^2} \quad (eV)$$

 $E_T$  est proportionnelle à  $\frac{1}{n^2}$ 

L'énergie dépend de l'entier "n" alors l'énergie est quantifiée d'où  ${\pmb E}_{\pmb T} = {\pmb E}_{\pmb n}$ 

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

La variation de l'énergie totale entre deux orbites définie par les valeurs  $n_i \ et \ n_f$ 

$$\Delta E = E_f - E_i = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) < 0$$

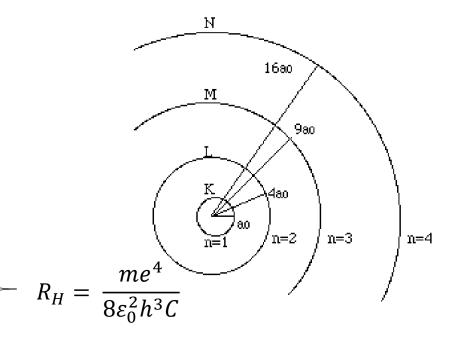
Aspect corpusculaire de l'électron

$$\Delta E = hv = h \frac{C}{\lambda} > 0$$

Avec 
$$\omega = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Aspect ondulatoire de l'électron

$$\Delta E = hv = h \ C \ R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) > 0$$



$$R_H = 1,097373.10^7 m^{-1}$$

Pour le noyau mobile

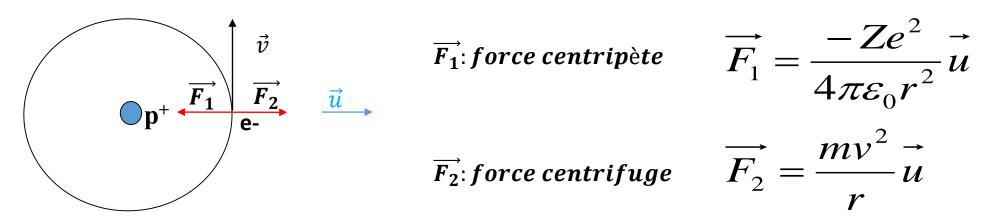
Masse réduite 
$$\mu = \left(\frac{m_e M}{M + m_e}\right)$$

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

### ☐ Cas des ions hydrogénoïdes

Ce sont des atomes qui ont perdu tous leurs électrons sauf un seul.

- 1 électron qui gravite autour du noyau
- Z protons dans le noyau



Exemple:  $He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, B^{4+}$ 

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

### ☐ Cas des ions hydrogénoïdes

Pour les hydrogénoïdes, 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).

$$E_n = \frac{-mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2} \times \frac{1}{n^2}$$
 ou  $E_n = E_1 \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \frac{Z^2}{n^2}$  (eV)

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2 Z} \times n^2$$
 ou  $r_n = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0.529 \times \frac{n^2}{Z}$   $\stackrel{\circ}{A}$ 

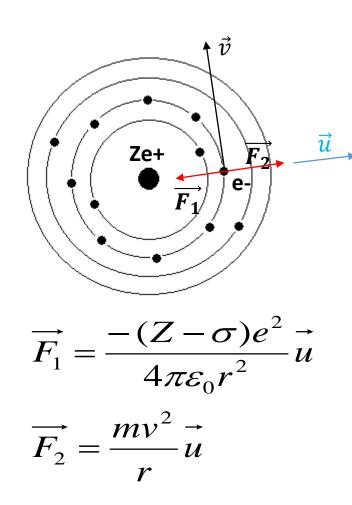
$$\frac{1}{\lambda} = \omega = \frac{me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^3 C} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \qquad \text{ou} \qquad \frac{1}{\lambda} = \omega = Z^2 R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

### ☐ Cas des atomes à plusieurs électrons

On peut généraliser avec une certaine approximation, la théorie simplifiée de Bohr pour les atomes poly-électroniques. Si l'électron responsable de l'émission du spectre optique de raies est séparé du noyau par des électrons profonds, il existe un effet d'écran de la part de ces électrons vis-à-vis de l'électron optique.

σ: caractérise l'écran et est appelé constante d'écran



#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

☐ Cas des atomes à plusieurs électrons

$$\frac{1}{\lambda} = \omega = \frac{me^4(Z - \sigma)^2}{8\varepsilon_0^2 h^3 C} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\lambda} = \omega = (Z - \sigma)^2 R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

Cette formule est analogue à la loi de **Moseley**, établie expérimentalement à partir du nombre des raies du spectre X d'éléments de numéro atomique Z

Moseley: 
$$\sqrt{\nu} = a(Z - \sigma)$$
  $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \frac{a}{\sqrt{C}}(Z - \sigma)$ 

$$rac{a}{\sqrt{c}}$$
 est une constante incluant le terme  $\left(rac{1}{n_f^2} - rac{1}{n_i^2}
ight)$  et la constante de Rydberg  $R_H$ 

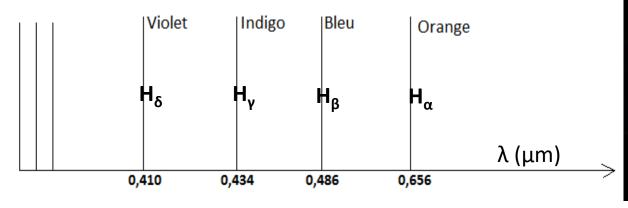
#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

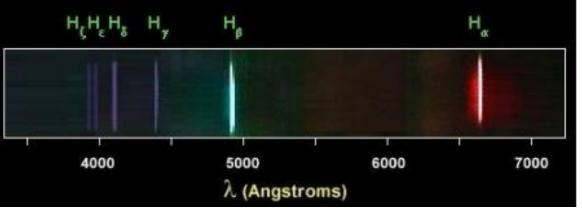
☐ Spectres optiques en absence de champ magnétique

### ✓ Production du spectre

Dans son état normal, la matière n'émet aucun rayonnement. Mais lorsqu'elle est excitée, c'est-à-dire qu'on lui fournit de l'énergie (sous forme thermique ou électromagnétisme), elle peut émettre de l'énergie lumineuse. La lumière émise peut être étudiée à l'aide d'un spectroscope.

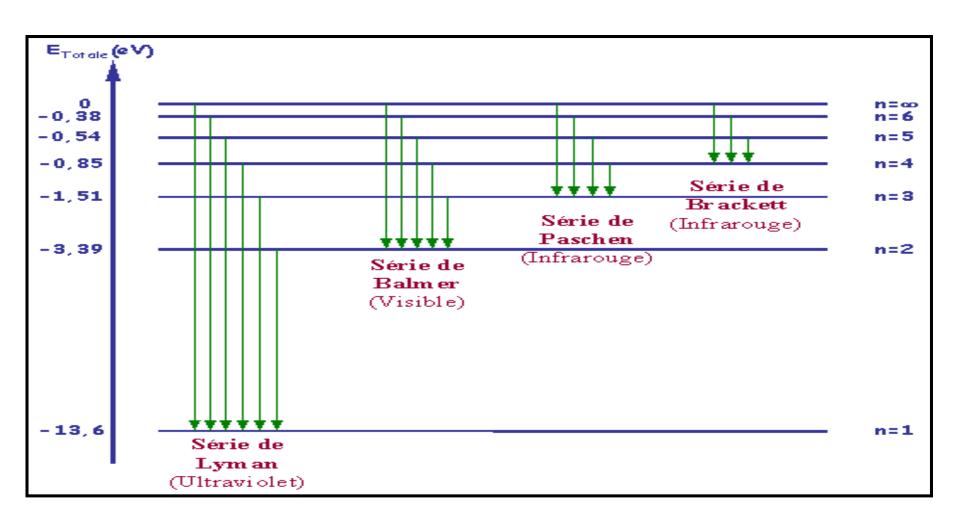
### ✓ Spectre atomique de l'hydrogène et description





#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

✓ Quelques séries spectrales de l'atome d'hydrogène



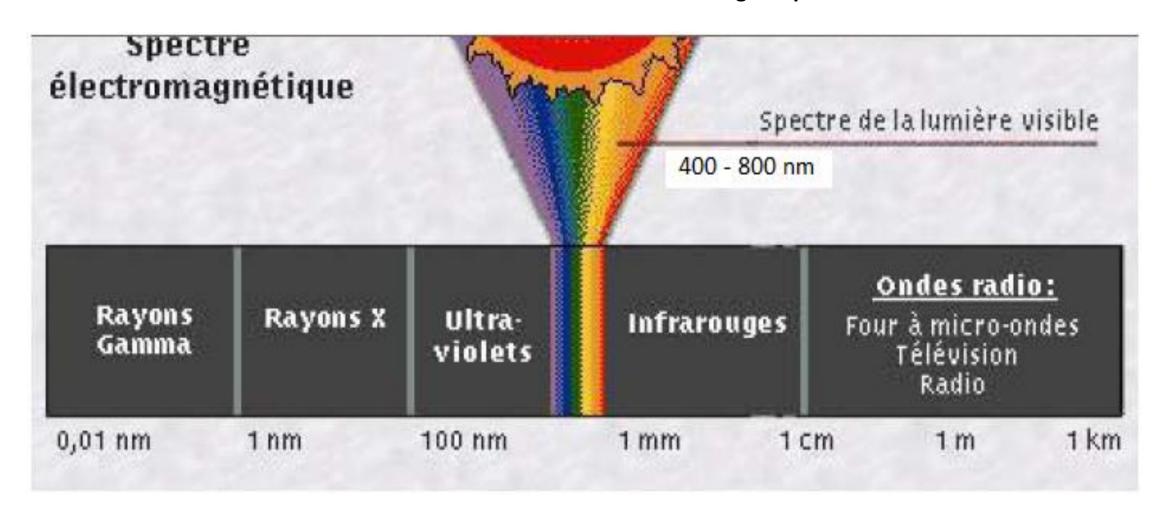
#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

### ✓ Quelques séries spectrales de l'atome d'hydrogène

Série	n <sub>f</sub>	$\lambda = R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	n <sub>i</sub>	Région
Lyman	1	$\lambda = R_H \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	2, 3, 4, 5	UV
Balmer	2	$\lambda = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	3, 4, 5, 6	Visible
Pashen	3	$\lambda = R_H \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	4, 5, 6, 7	IR
Brackett	4	$\lambda = R_H \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	5, 6, 7, 8	IR
Pfund	5	$\lambda = R_H \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	6, 7, 8, 9	IR

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

✓ Classement des radiations électromagnétiques



#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

### □Les limites du modèle de Bohr

- N'est valable que pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes
- N'explique pas la formation des liaisons, ni la géométrie des molécules
- ➤ Une raie observable de l'atome d'hydrogène est en réalité constituée de 2 ou plusieurs raies très fines

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

### □Les limites du modèle de Bohr

Ceci impliquerait l'existence en dehors des orbites principales définies pas les différentes valeurs de n, des sous-couches correspondant également à des énergies quantifiées, outre le nombre quantique n.

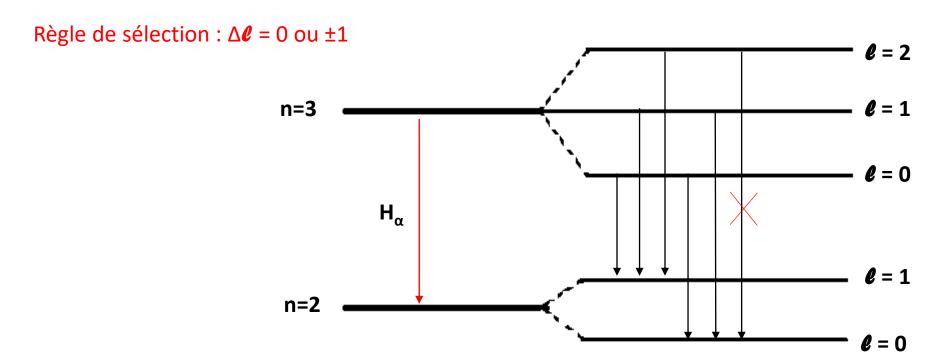
Pour résoudre cette question, **SOMMERFELD** introduisit le **nombre quantique secondaire** ou **azimutal** « **?** », quantifiant le moment de l'électron sur son orbite.

 $\ell$  peut prendre toutes les valeurs entières comprises entre 0 et n-1:  $0 \le \ell \le n-1$ 

Il y a donc n valeurs de **ℓ** donc n sous-couches

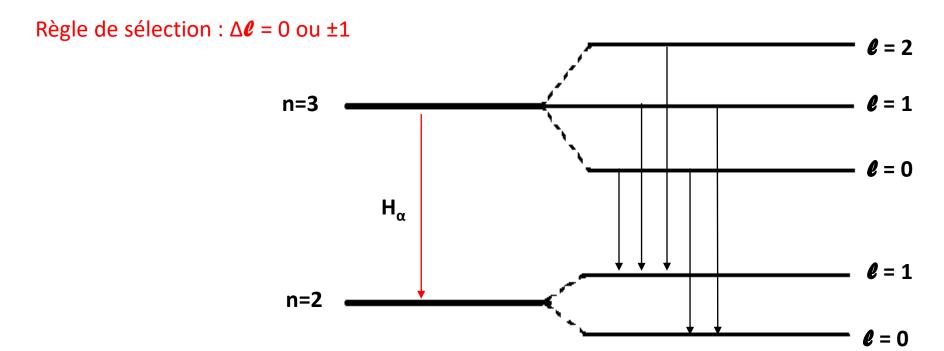
#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

Observation de la raie  $H_{\alpha}$  dans la théorie de SOMMERFELD



#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

#### Observation de la raie $H_{\alpha}$ dans la théorie de SOMMERFELD



Il y a donc 5 raies observable expérimentalement

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

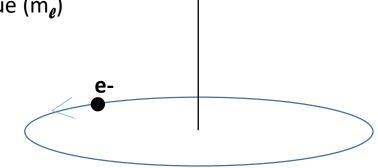
#### **Effet Zeeman : nombre quantique magnétique**

Un électron sur une trajectoire circulaire ou elliptique est équivalent à un courant parcourant une spire

Champ magnétique  $\longrightarrow$  Nombre quantique magnétique  $(m_{\ell})$ 

On a :  $-\ell \le m_{\ell} \le +\ell$  soit (2 $\ell$ +1) valeurs de  $m_{\ell}$ 

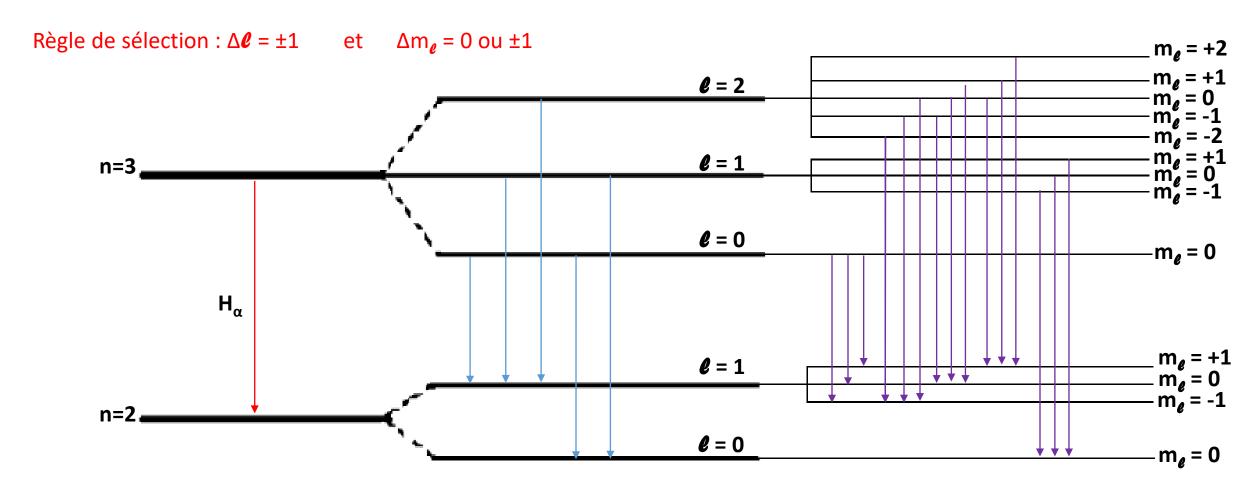
A un niveau d'énergie défini par  $\boldsymbol{\ell}$ , correspondent (2 $\boldsymbol{\ell}$ +1) niveaux d'énergie



A la place des raies simples, en présence d'un champ magnétique, on observe les raies multiples. C'est ce dédoublement de raies en multiplets qu'on appelle **effet Zeeman**.

#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

**Effet Zeeman : nombre quantique magnétique** 

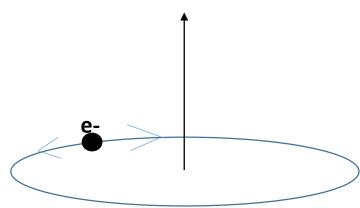


#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

Le spin (s) : nombre quantique magnétique de spin

• C'est la polarisation et la rotation de l'électron sur lui-même

• L'électron tourne autour de son axe. Il existe un moment cinétique de spin s qui peut prendre les valeurs de  $\pm \frac{1}{2}$ 



#### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

☐ Modèle quantique (ondulatoire) de l'atome

aspect ondulatoire: 
$$E = h.\frac{C}{\lambda}$$

$$aspect corpusculaire: P = mv$$

$$On a: E = P. C$$

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Relation de Louis De Broglie

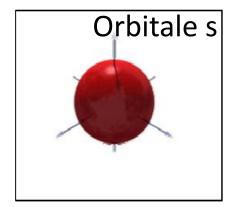
$$\Delta x. \, \Delta P \ge \frac{h}{2\pi}$$

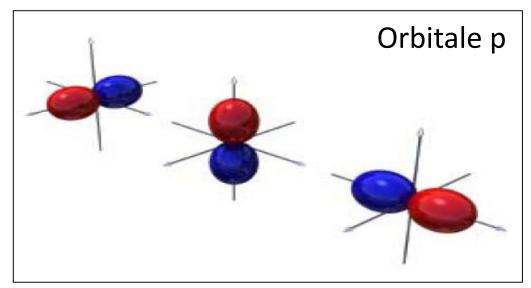
Incertitude d'Heisenberg

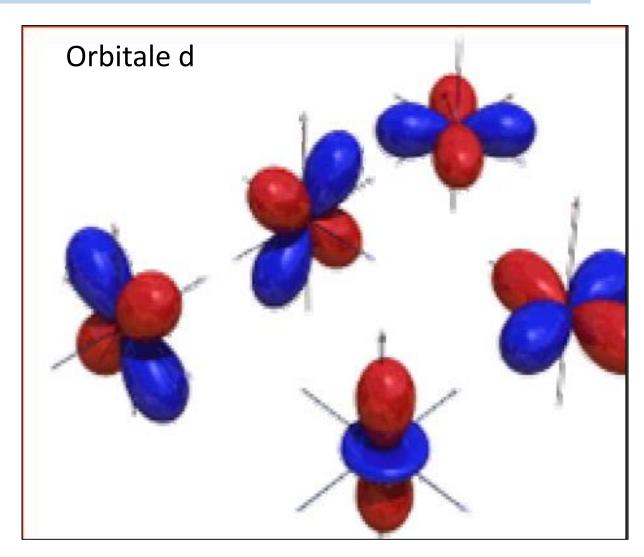
Orbitale p

### LES DIFFERENTS MODELES DE L'ATOME

### **☐** Orbitales atomiques







#### STRUCTURE DE L'ATOME

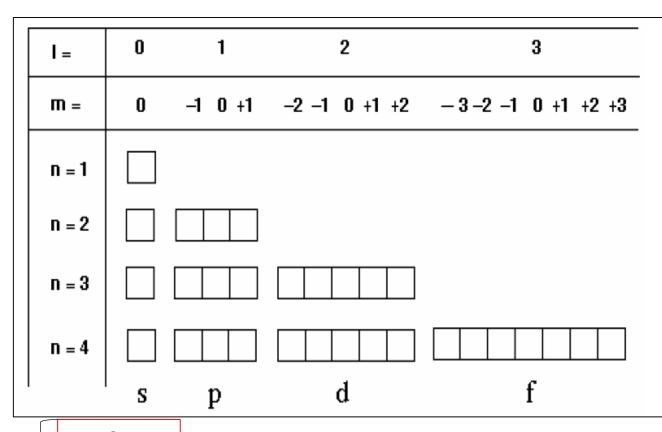
☐ Les nombres quantiques

n: nombre quantique principal  $n \in N^*$ 

l: nombre quantique secondaire  $0 \le l \le n$ ;  $l \in N$ 

m : nombre quantique magnétique  $-1 \le m \le 1$ ;  $m \in \mathbb{Z}$ 

 $m_s$  ou s: spin  $m_s = \pm 1/2$ 



Nombre d'électron au maximum dans une sous-couche :

ns : 2

np:6

(n-1)d : 10

(n-2)f : 14

#### STRUCTURE DE L'ATOME

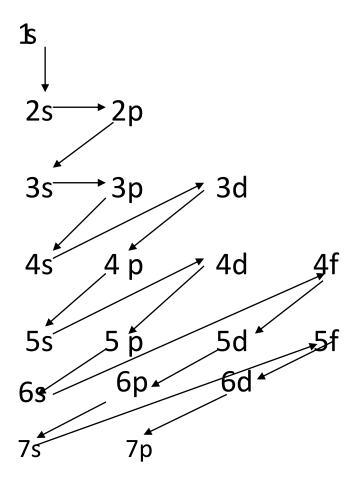
### ☐ Remplissage des couches

#### Principe de l'énergie minimale

Dans l'état fondamental, les électrons occupent les niveaux d'énergie minimale. L'ordre de remplissage se fait suivant les valeurs de (n+e) croissant. En cas d'égalité c'est celle qui possède la plus petite valeur de n qui se remplit la première.

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p

Règle de Klechkowski



#### STRUCTURE DE L'ATOME

☐ Remplissage des couches (exceptions de la règle de Klechkowski)

Eléments	Configuration de Klechkowski	Configuration réelle
<sub>24</sub> Cr	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>
<sub>29</sub> Cu	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>9</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>
<sub>57</sub> La	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>0</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup>

#### STRUCTURE DE L'ATOME

### ☐ Remplissage des couches

• Le principe de **PAULI** précise que 2 électrons d'une configuration se distinguent par au moins 1 nombre quantique.

• La règle de **HUND** précise que si plusieurs cases ont la même énergie (sous-couche) les électrons se placent avec le spin maximal



De même pour 3 électrons :  $\longrightarrow$ 

S=1,5

### ENERGIE D'UN ATOME POLYELECTRONIQUE

**☐** Approximation de Slater

$$oxed{E_n(eV) = -13, 6rac{Z_{eff}^2}{n^{*2}}}$$
 Avec  $Z_{eff} = Z - \sum \sigma_{ji}$ 

Ou  $\sigma_{ii}$  est l'écran produit par un électron du groupe j sur l'électron i considéré (électron optique)

Pour calculer  $Z_{eff}$ , on classe les électrons en groupe comme suit:

$$E_{1s}$$
  $E_{2s2p}$   $E_{3s3p}$   $E_{3d}$   $E_{4s4p}$   $E_{4d}$   $E_{4f}$   $E_{5s5p}$   $E_{5d}$ 

De la même manière, on calculera le rayon d'une orbite à partir de la relation :

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

### ENERGIE D'UN ATOME POLYELECTRONIQUE

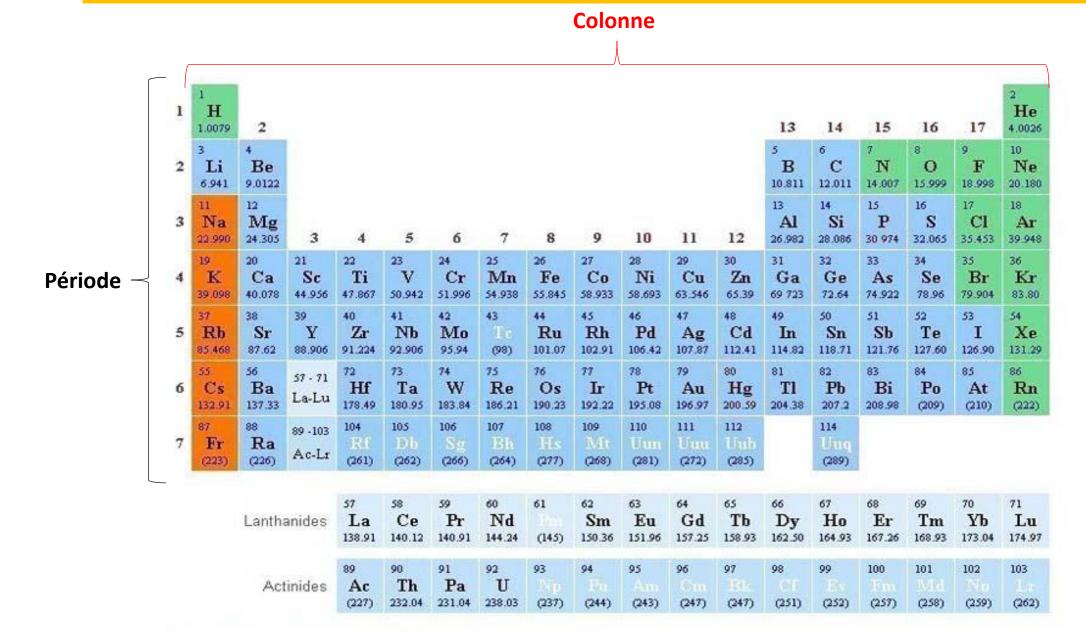
**☐** Approximation de Slater

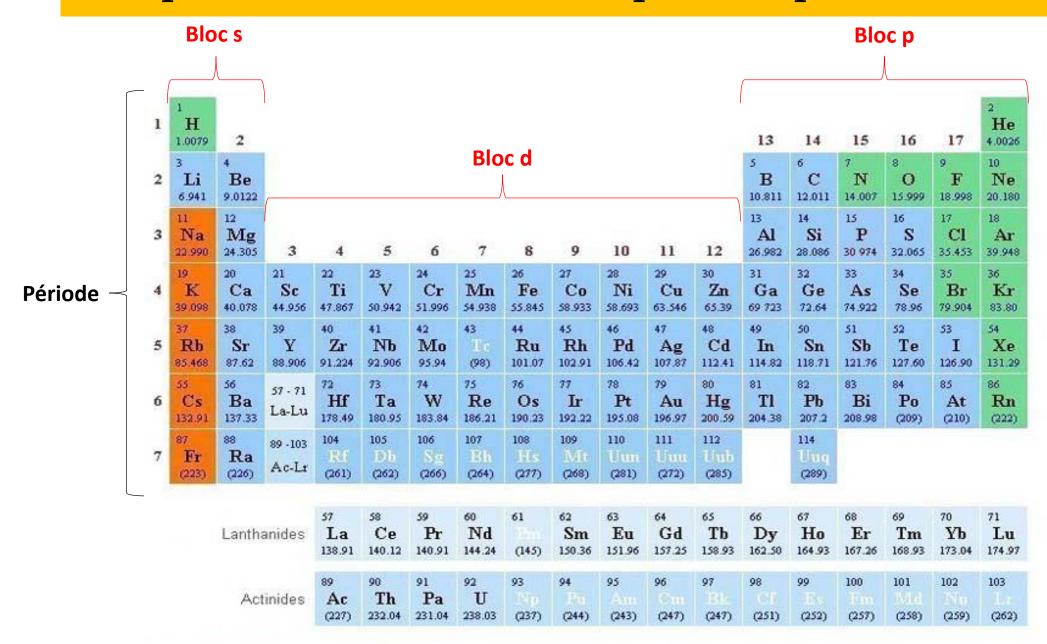
Contributions de chaque groupe d'électron à la constante d'écran:

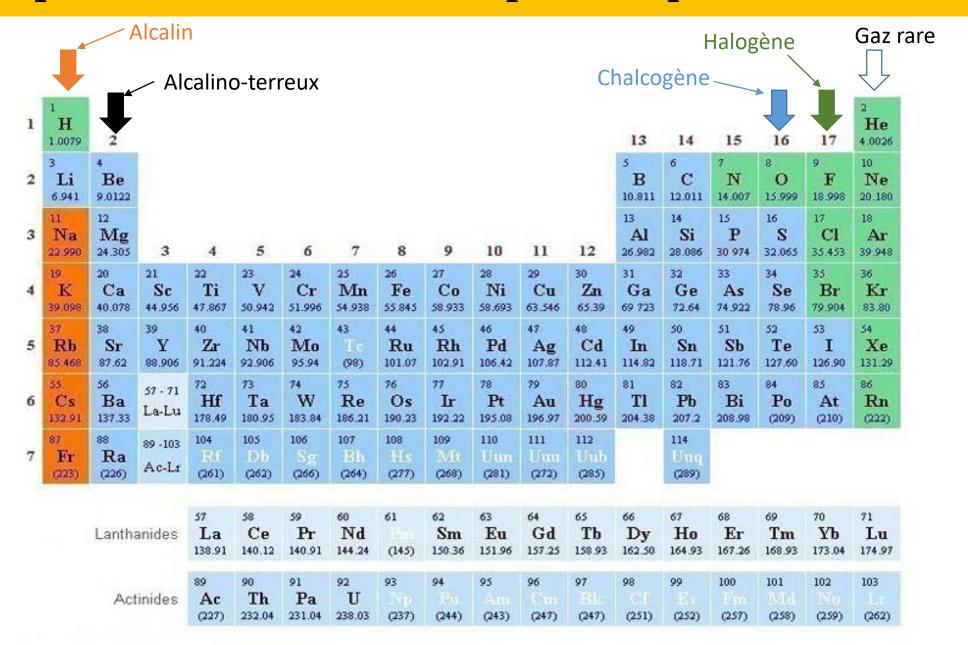
Groupe dont fait partie l'électron (électron optique)	j < i - 1	j = i - 1	j = i	j>i
1s	-	-	0,31	0
ns, np	1	0,85	0,35	0
nd	1	1	1 pour s et p. 0,35 pour d	0
nf	1	1	1 pour s, p et d. 0,35 pour f	0

**❖** Valeur de n\*:

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







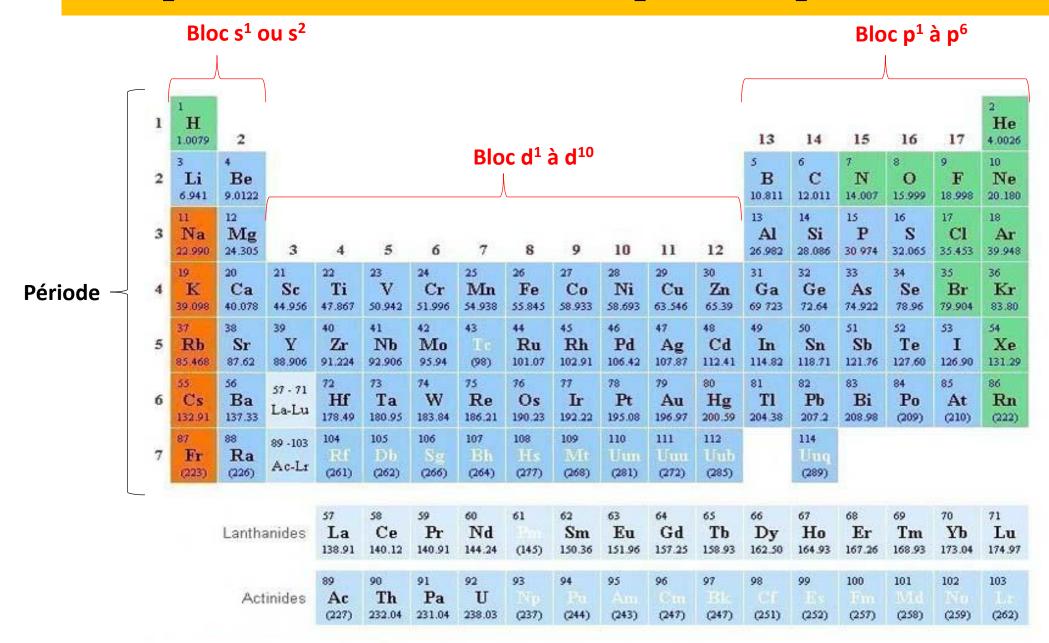
☐ Détermination de la classification périodique

NB: l'on s'intéressera au dernier électron déposé lors du remplissage de Klechkowski

✓ **Période**: C'est la valeur de n

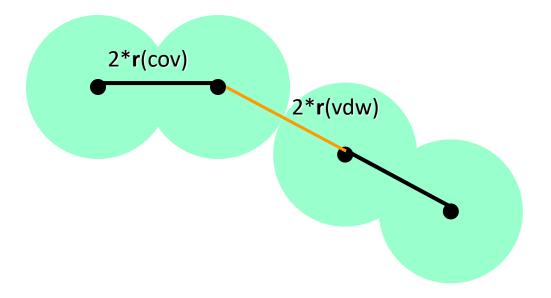
✓ Colonne: Elle se détermine comme suit

$$(n-1)d^z$$
: la colonne =  $2+z$ 

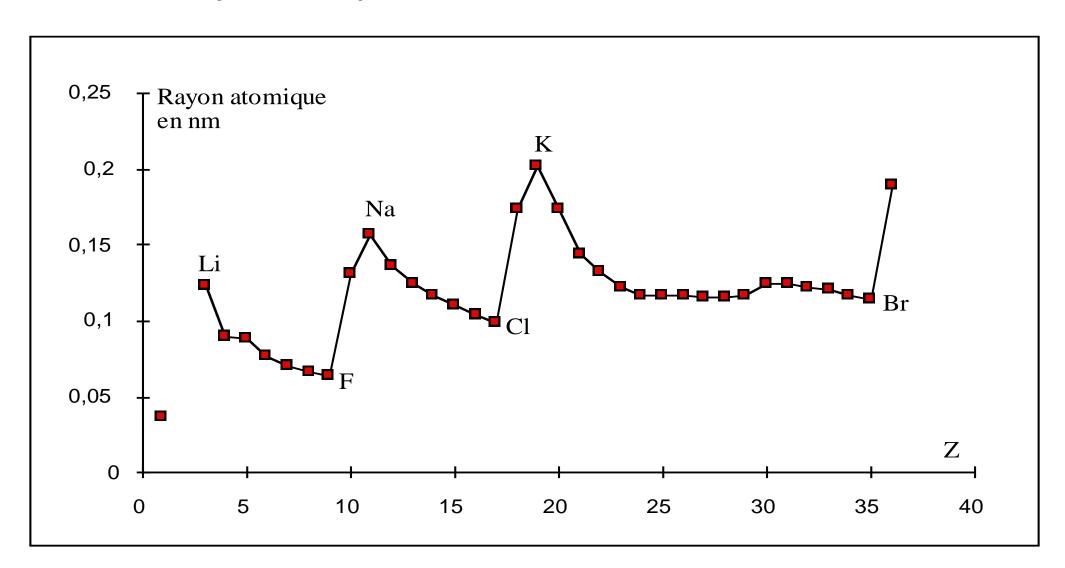


### ☐ Le rayon atomique

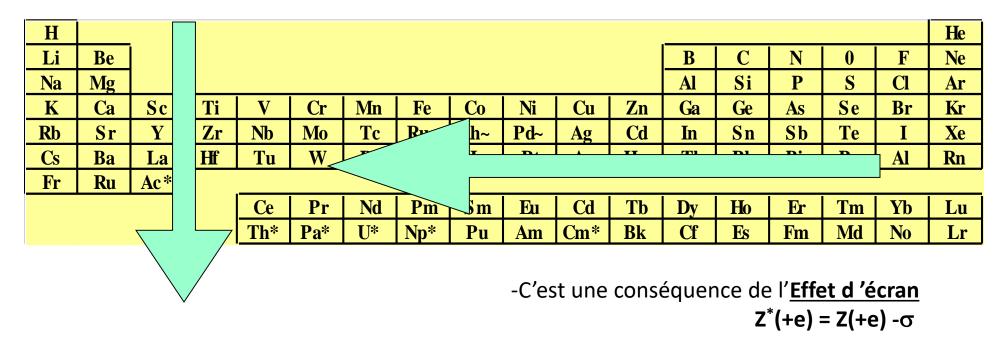
- <u>Le rayon de covalence</u> = la mi-distance entre les noyaux du corps simple correspondant.
- <u>Le rayon de van der Waals</u> = moitié de la plus petite distance entre deux noyaux de molécules différentes



### ☐ Le rayon atomique



### ☐ Le rayon atomique



Les rayons ioniques Par rapport à un élément:

Rayon des cations

Rayon des anions

### L'énergie d'ionisation ou Potentiel d'ionisation

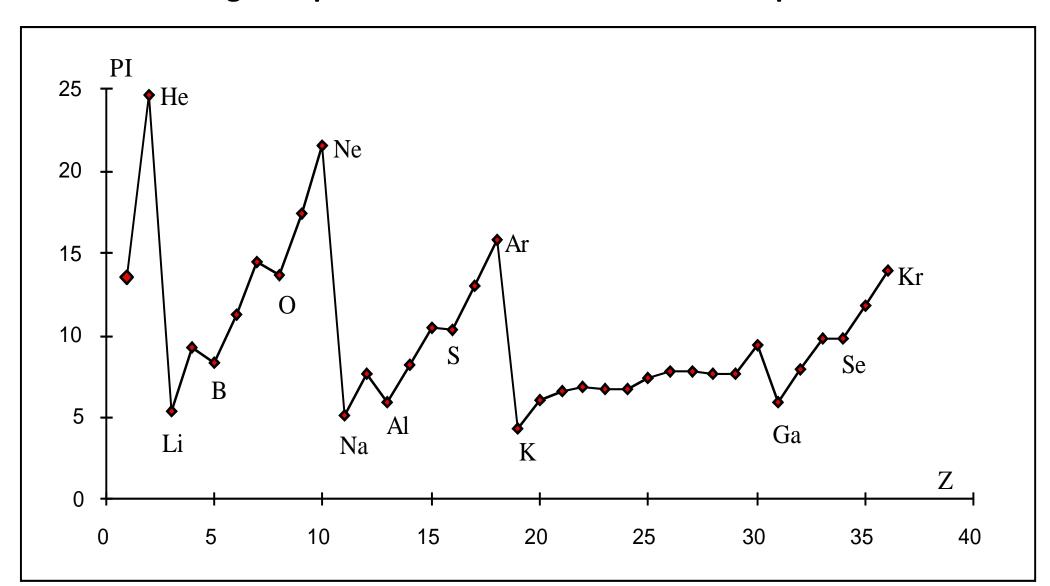
C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome.

$$A \rightarrow A^+ + e^ EI_1(eV) = E(A^+) - E(A)$$
: Energie de première ionisation

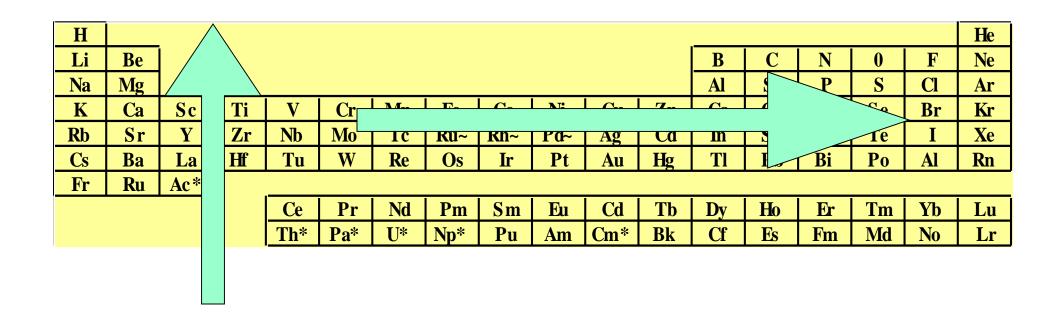
$$A^+ \rightarrow A^{2+} + e^ El_2(eV) = E(A^{2+}) - E(A^+)$$
: Energie de deuxième ionisation

$$A^{2+} \rightarrow A^{3+} + e^{-}$$
  $El_3(eV) = E(A^{3+}) - E(A^{2+})$ : Energie de troisième ionisation

L'énergie de première d'ionisation ou Potentiel première d'ionisation



### L'énergie d'ionisation ou Potentiel d'ionisation



☐ L'affinité électronique : C'est l'énergie qui se dégage lorsqu'un électron est ajouté à l'atome.

$$A + e^{-} \rightarrow A^{-}$$
  $AE_{1}(eV) = E(A^{-}) - E(A)$ : Affinité électronique de première ionisation

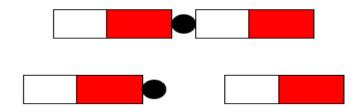
$$A^- + e^- \rightarrow A^{2-}$$
  $AE_2(eV) = E(A^{2-}) - E(A^-)$ : Affinité électronique de deuxième ionisation

 $A^{2-} + e^{-} \rightarrow A^{3-}$   $AE_3(eV) = E(A^{3-}) - E(A^{2-})$ : Affinité électronique de troisième ionisation

### ☐ L électronégativité

L'électronégativité caractérise la tendance d'un atome à prendre des électrons en présence d'un autre atome

C'est une notion intuitive très utilisée par les chimistes pour prévoir certaines propriétés atomiques ou moléculaires



L'électronégativité s'exprime sans unité

un atome électronégatif, possède une grande énergie d'ionisation et une grande affinité électronique

un atome électropositif, possède une faible énergie d'ionisation et une faible affinité électronique.

### ☐ L électronégativité

> Echelle de Muliken (χ<sup>M</sup>)

$$\chi^{M}(X) = k \left( \frac{EI_{1}(X) + AE(X)}{2} \right)$$

Avec  $k = 0.317 \text{ eV}^{-1} \text{ si El et AE sont en eV}$ 

 $\triangleright$  Echelle de Pauling ( $\chi^P$ )

$$\Delta = E(X - Y)_g - \sqrt{E(X - X)_g \cdot E(Y - Y)_g}$$

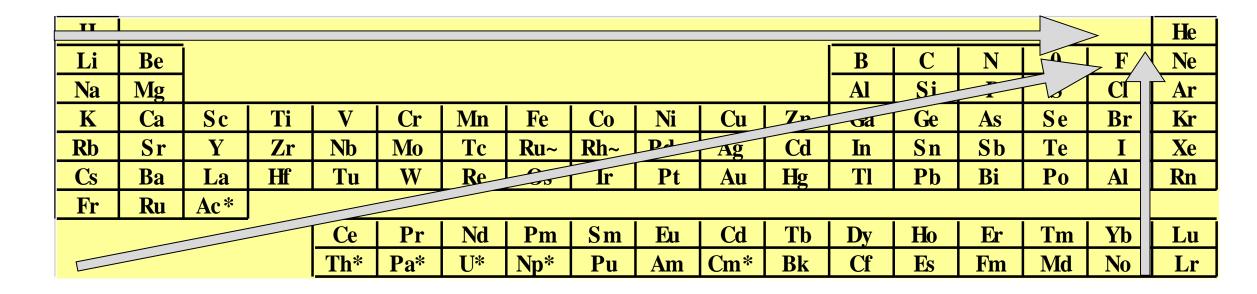
$$|\chi^P(X) - \chi^P(Y)| = 0.102 \sqrt{\Delta}$$
 avec

 $E(X - Y)_g$ : énergie de dissociation de la liaison X-Y (en Kj/mol)

 $E(X-X)_q$ : énergie de dissociation de la liaison X-X (en Kj/mol)

 $E(Y - Y)_g$ : énergie de dissociation de la liaison Y-Y (en Kj/mol)

☐ L électronégativité



- > Le Fluor est l'élément le plus électronégatif dans la nature
- > L'oxygène est le deuxième élément le plus électronégatif

# FIN DU COURS D'ATOMISTIQUE