

Chapitre 1

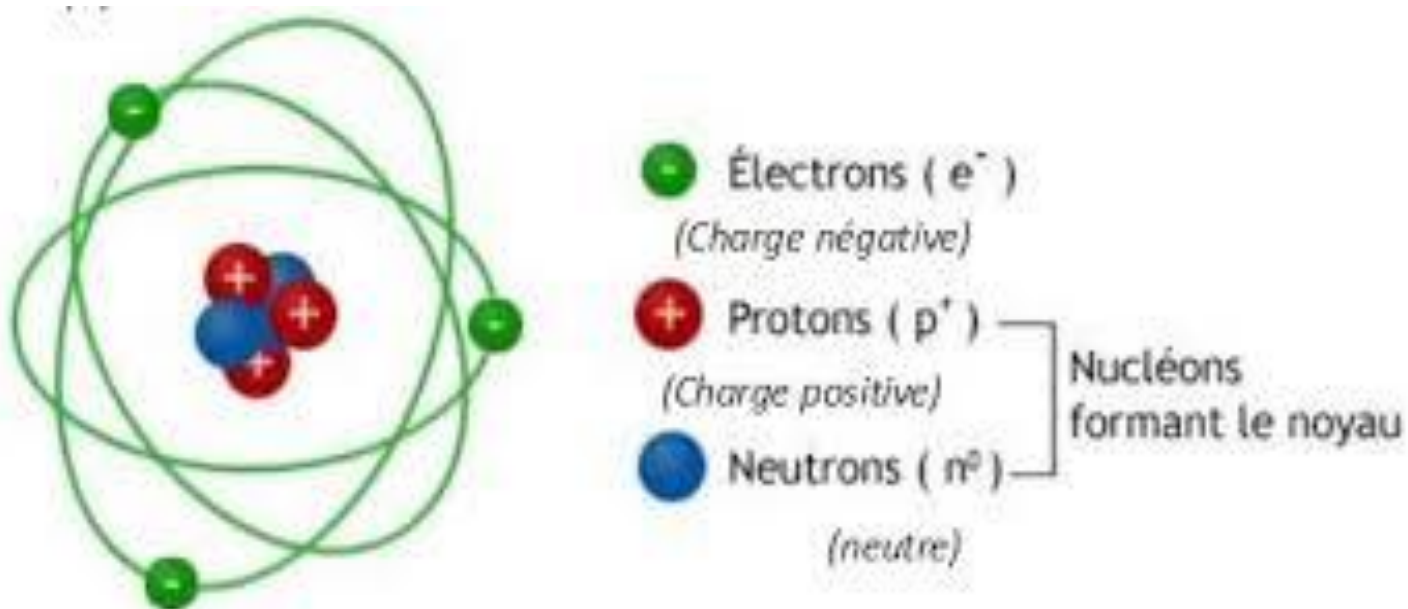
Structure de la Matière

1^{ère} partie

1. Introduction

L'atome électriquement neutre est constitué d'une partie très petite chargée positivement autour duquel gravitent les électrons chargés négativement.

Le noyau a un diamètre faible (10^{-14} m) est constitué (de protons chargés positivement et de neutrons sans charge) appelés nucléons.



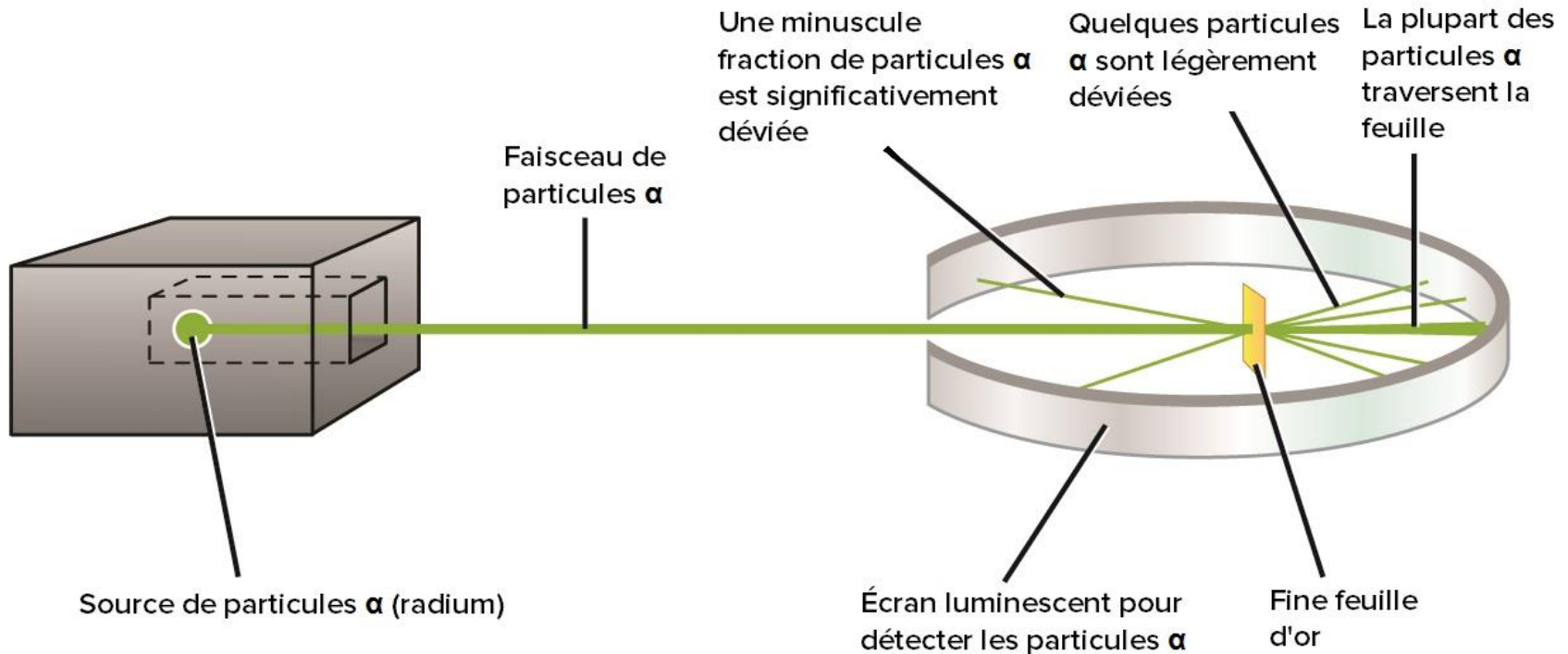
Caractéristiques des constituants de l'atome

	Electron	Proton	Neutron
Masse en kg	$9,1 \cdot 10^{-31}$ Kg.	$1,6726 \cdot 10^{-27}$ Kg.	$1,6749 \cdot 10^{-27}$ Kg.
Charge en coulomb (C)	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	0

-Le rayon de l'atome est de l'ordre de 10^{-10} m (1\AA).

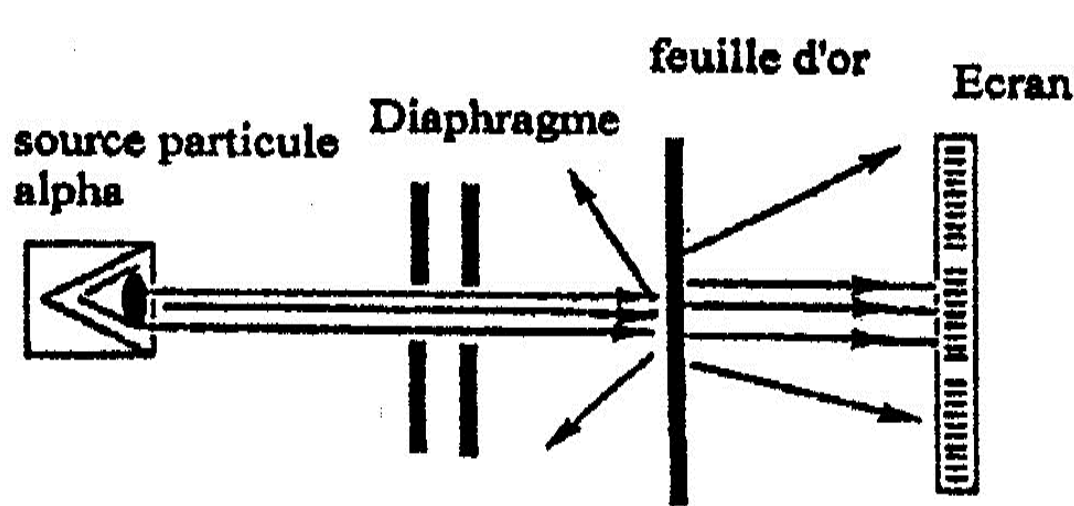
2. Mis en évidence du noyau

Expérience de Ernest Rutherford (1911)

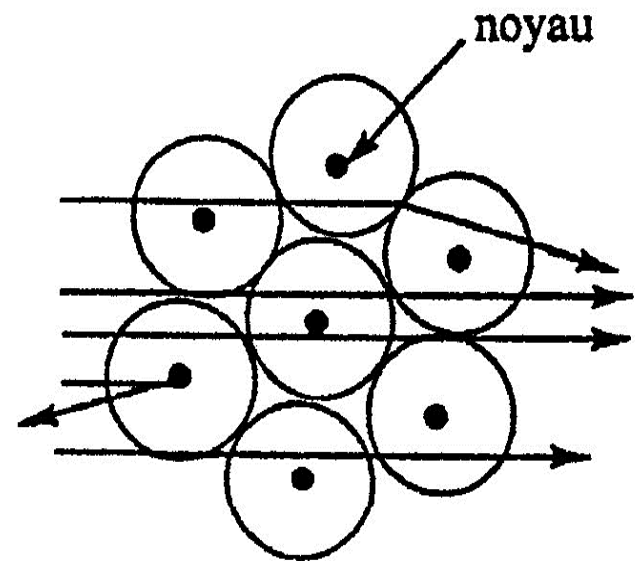


Expérience de Rutherford (1911)

En 1911, Rutherford bombarda une feuille d'or mince par des particules α , découvre alors l'existence d'un noyau chargé positivement au centre de l'atome.



Expérience de rutherford



- les résultats de l'expérience montre que :
 - l'atome est constituée du vide
 - la majorité des particules α traverse la feuille sans être déviées
 - quelques particules α sont déviées en arrière.
-
- $r_{\text{noyau}} = 10^{-14} \text{ m}$; $r_{\text{atome}} = 10^{-10} \text{ m}$
 - $\implies r_{\text{atome}} / r_{\text{noyau}} = 10^4$

3. Caractéristique de l'atome

Conventionnellement on représente un élément chimique **X** par son symbole affecté d'un indice inférieur **Z** appelé numéro atomique et d'un indice supérieur **A** appelé nucléide ou nombre de masse :



X est l'élément considéré

q = nombre de charge

A = Nombre de masse : **Z**(nombre de protons) + **N**(nombre de neutrons)

Exemple : $^{35}_{17}\text{Cl}$, $^{14}_7\text{N}$, $^{23}_{11}\text{Na}^+$

$^{35}_{17}\text{Cl}$:

Z=17 protons

A-Z= 35-17 = 18 neutrons

$^{14}_7\text{N}$:

Z=7 protons

A-Z= 14-7 = 7 neutrons

4. La masse atomique d'un élément et unité de masse atomique (u.m.a)

La masse atomique d'un élément chimique est la masse d'une mole d'atomes, appelée masse molaire atomique.

Exemple : la masse molaire de l'atome de carbone vaut 12,0000 g soit la masse de **N** atomes de carbone.

N: étant le nombre d'Avogadro : **N** = $6,023 \cdot 10^{23}$

Une mole d'atomes = N atomes

Une mole de molécules = N molécules

Une mole d'ions = N ions

Par définition, l'unité de masse atomique qu'on note **uma** est le 1/12 de la masse d'un atome de carbone (^{12}C) à l'état fondamental.

$$1 \text{ uma} = 1/12 \text{ (masse d'un atome de } ^{12}\text{C)}$$

$$1 \text{ uma} = 1/12 \cdot (12/\text{N}) = 1/\text{N} = 1,6606 \cdot 10^{-24} \text{ g} = \mathbf{1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}$$

Où **N** (nombre d'avogadro) :

$$\mathbf{N} = 6,023 \cdot 10^{23}$$

5. Masse molaire d'une molécule :

La masse molaire est égale à la somme des masses molaires des atomes qui constituent la molécule.

Exemple:

$$M(\text{H}_2\text{O}) = M(\text{O}) + 2 M(\text{H}) = 16 + 2 = 18 \text{ g/mol}$$

6. Notion d'isotope

6.1: Définition :

Ce sont des atomes ayant le même numéro atomique Z et de nombre de masse A différent. Ils diffèrent par leurs nombre de neutrons . Un élément peut avoir un ou plusieurs isotopes.

Exemples: ${}^1_1\text{H}$; ${}^2_1\text{H}$; ${}^3_1\text{H}$

${}^{16}_8\text{O}$; ${}^{17}_8\text{O}$; ${}^{18}_8\text{O}$

${}^{35}_{17}\text{Cl}$; ${}^{37}_{17}\text{Cl}$

6-2 : Masse moyenne d'un mélange isotopique

C'est la moyenne des masses isotopiques pondérée par leurs abondances relatives.

$$M_m = \sum m_i \cdot x_i / 100$$

où : **x_i** = % de l'isotope i ; **m_i** = masse de l'isotope i

Exemple : Le chlore contient deux isotopes $^{35}_{17}\text{Cl}$ (75 %) et $^{37}_{17}\text{Cl}$ (25 %). Calculer sa masse moyenne

$$M_m = 35 \times 0,75 + 37 \times 0,25 = 35,5 \text{ g/mol}$$

NB: la masse moyenne est proche de la masse de l'isotope le plus abondant

7. Energie de liaison – Défaut de masse :

Pratiquement la masse du noyau d'un atome est inférieure à la somme des masses des neutrons et des protons qui le constitue.

Cette différence de masse Δm appelée défaut de masse.

D'après Einstein l'énergie de liaison ou de cohésion du noyau est:

$$\Delta E = \Delta m \cdot C^2$$

Ou $C = 2,998.10^8 \text{ m/s} = 3.10^8 \text{ m/s}$

C: célérité ou vitesse de la lumière

Alors :

$$\Delta m = (Z \times m_p + N \times m_n) - \text{masse du noyau} .$$

$$m_{\text{proton}} = 1,00727 \text{ uma} \quad m_{\text{neutron}} = 1,00866 \text{ uma}$$

L'énergie est généralement exprimée en joules (j), mais en pratique on utilise l'électron volt et ses multiples :

$$1 \text{ ev} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ joule}$$

$$1 \text{ Mev} = 10^6 \text{ ev}$$

Si on pose :

$$\Delta m = 1 \text{ u.m.a} = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

on a l'équivalent de l'uma en énergie

$$\text{alors : } 1 \text{ u.m.a} = 931,5 \text{ Mev}$$

On définit une énergie moyenne par nucléons $\Delta E/A$ exprimée en mégaelectron volt (Mev). Plus le rapport $\Delta E/A$ est grand plus le noyau est stable.

Exercices d'application

1) A : nombre de masse , Z : numéro atomique : $A = Z + N$

Compléter le tableau suivant: A_ZX

Edifices chimiques	Nombre de protons	Nombre des é	Nombre de neutrons
${}^9_4\text{Be}$			
${}^{24}_{12}\text{Mg}$			
${}^{40}_{20}\text{Ca}$			
${}^{226}_{88}\text{Ra}$			
${}^{56}_{26}\text{Fe}^{+2}$			
${}^{32}_{16}\text{S}^{-2}$			

Corrigé de l'exercice d'application

1) A : nombre de masse , Z : numéro atomique : $A = Z + N$

Compléter le tableau suivant:



Edifices chimiques	Nombre de protons	Nombre des é	Nombre de neutrons
${}^9_4\text{Be}$	4	4	5
${}^{24}_{12}\text{Mg}$	12	12	12
${}^{40}_{20}\text{Ca}$	20	20	20
${}^{226}_{88}\text{Ra}$	88	88	138
${}^{56}_{26}\text{Fe}^{+2}$	26	24	30
${}^{32}_{16}\text{S}^{-2}$	16	18	16

2) Soit l'atome $^{63}_{29}\text{Cu}$. Cochez la ou les réponses justes

$$A = Z + N \quad \text{alors} \quad N = A - Z = 63 - 29 = 34$$

Pour l'atome neutre $Z = P = n^{\text{bre}}$ d'é

- A. Cet atome est constitué de 29 neutrons , 34 protons, 34 électrons
- B. Cet atome est constitué de 63 nucléons , 29 protons, 29 électrons.
- C. Cet atome est constitué de 29 neutrons , 63 nucléons, 34 électrons
- D. Cet atome est constitué de 34 neutrons , 63 nucléons , 29 protons .
- E. Cet atome est constitué de 29 nucléons , 34 protons, 34 électrons

2) Soit l'atome $^{63}_{29}\text{Cu}$. Cochez la ou les réponses justes

$$A = Z + N \quad \text{alors} \quad N = A - Z = 63 - 29 = 34$$

Pour l'atome neutre $Z = P = n^{\text{bre}}$ d'é

A. Cet atome est constitué de 29 neutrons , 34 protons, 34 électrons

B. Cet atome est constitué de 63 nucléons , 29 protons, 29 électrons.

C. Cet atome est constitué de 29 neutrons , 63 nucléons, 34 électrons

D. Cet atome est constitué de 34 neutrons , 63 nucléons , 29 protons .

E. Cet atome est constitué de 29 nucléons , 34 protons, 34 électrons

3) Le Bore naturel a pour masse atomique 10,811. Il existe sous 2 formes isotopiques $^{10}_5\text{B}$ et $^{11}_5\text{B}$.

Calculer l'abondance relative des 2 isotopes.

A)

isotopes	Nbre de protons	Nbre de neutrons
$^{10}_5\text{B}$	5	5
$^{11}_5\text{B}$	5	6

B) Soient x_1 et m_1 , le pourcentage et la masse du 1^{er} isotope $^{10}_5\text{Br}$.

Soient x_2 et m_2 , le pourcentage et la masse du 2^{ème} isotope $^{11}_5\text{Br}$. On désigne m la masse atomique moyenne.

On pose la masse moyenne du mélange isotopique :

$$\mathbf{M_m = \sum m_i . x_i / 100}$$

D'où :

$$\mathbf{100M_m = \sum m_i . x_i = x_1.m_1 + x_2.m_2}$$

D'autre part on a : $x_1 + x_2 = 100 \implies x_2 = 100 - x_1$

D'où : $100M_m = x_1.m_1 + (100 - x_1).m_2$

$$\mathbf{100. 10,881 = x_1.10 + (100-x_1).11}$$

Soit $x_1 = 11,9 \% (^{10}_5\mathbf{B})$ et $x_2 = 88,1\% (^{11}_5\mathbf{B})$

4) Calculer le nombre de moles d'atomes et le nombre d'atomes que contient un échantillon de zinc (Zn) de 32,7 g,

On donne $M(\text{Zn}) = 65,38 \text{ g/mol}$, et $N = 6,022 \cdot 10^{23}$

1) Le nombre de moles est :

$$n = m/M = 32,7 / 65,38 = \mathbf{0,5 \text{ mole}}$$

2) Une mole d'atomes de Zinc contient $6,022 \cdot 10^{23}$ atomes. Le nombre d'atomes de Zinc présents dans $0,5$ mole est :

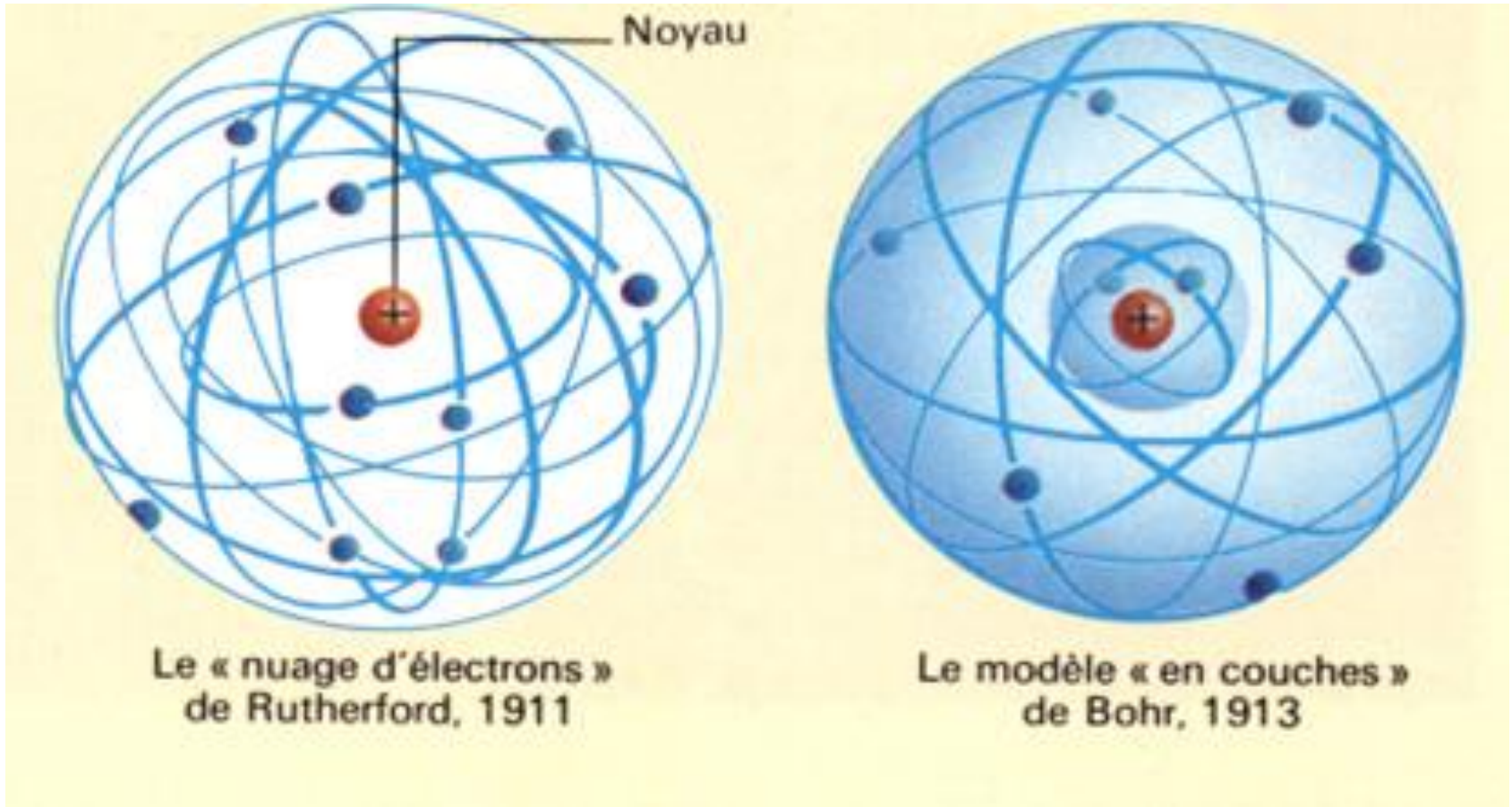
$$0,5 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = \mathbf{3,011 \cdot 10^{23} \text{ atomes}}$$

Chapitre1

Structure de la Matière

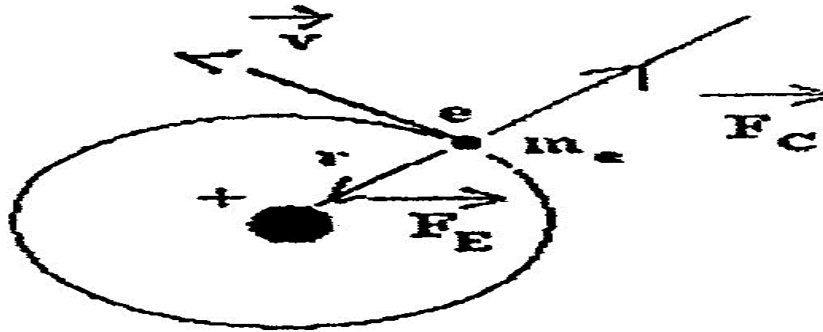
2^{ème} partie

1.L'atome de Bohr : Bohr atom



1.1 Cas de l'atome de Bohr (${}^1_1\text{H}$) :

-l'électron de l'atome d'hydrogène est soumis à deux forces:



- une force d'attraction coulombienne: (noyau – électron):

$$\mathbf{F_E} = -\mathbf{Ke^2 / r^2} \quad (1)$$

- une force de répulsion (force centrifuge) :

$$\mathbf{F_c} = \mathbf{mv^2 / r} \quad (2)$$

A l'équilibre : $\mathbf{F_E + F_c = 0 \implies mv^2 / r = Ke^2 / r^2} \quad (3)$

D'où on tire $\mathbf{r = Ke^2/mv^2} \quad (4)$

Calcul de l'énergie de l'électron :

$$\mathbf{E_T = E_C + E_P}$$

$\mathbf{E_T}$: Energie totale de l'électron

avec : $\mathbf{E_c}$: Energie cinétique de l'électron

$\mathbf{E_p}$: Energie potentielle de l'électron

D'après (3) on a : $mv^2 / r = Ke^2 / r^2 \implies mv^2 = Ke^2 / r$

$$\mathbf{E_C = 1/2 mv^2 = Ke^2/2r}$$

$$\mathbf{E_p = - Ke^2/r}$$

On a : $E_T = [Ke^2/2r] + [- Ke^2/r]$



$$\mathbf{E_T = - Ke^2/2r} \quad \mathbf{(5)}$$

Postulats de Bohr :

- **Seules certaines orbites électroniques sont permises pour le déplacement des électrons autour du noyau.**
- **Sur une orbite donnée, l'électron n'émet (ni n'absorbe) aucune radiation.**
- **Il y a absorption ou émission d'une radiation quand l'électron passe d'une orbite à l'autre.**

Pour calculer les niveaux d'énergie, Bohr admet que l'orbite de l'électron est circulaire et que le moment angulaire (de l'électron sur cette orbite est un multiple entier de $h/2\pi$).

$$\implies \mathbf{m.v.r = n (h / 2 \pi)}$$

Avec : h : la constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)

n : nombre entier positif

on tire la vitesse de l'électron

$$\mathbf{v = n h / 2 \pi m r}$$

On pose: $\mathbf{v^2 = n^2 h^2 / 4 \pi^2 m^2 r^2}$

on remplace $\mathbf{v^2}$ dans la relation du rayon : ($\mathbf{r = K e^2 / m v^2}$)

D'où le rayon de l'atome de Bohr;

$$r_n = n^2 \cdot h^2 / 4\pi^2 \cdot K \cdot e^2 \cdot m \quad (6)$$

On remplaçant les constantes : (π ; K ; e ; m et h) par leurs valeurs respectives ($\pi = 3,14$; $K = 9 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$; $e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ et $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

Pour le rayon on aura: $r_n = 5,3 \cdot 10^{-11} \cdot n^2 \text{ (m)}$

On a : $1 \text{ angström (Å)} = 10^{-10} \text{ m}$

$$r_n = 0,53 \cdot n^2 \text{ (Å)}$$

Bohr a démontré que le rayon de l'électron dépend d'un nombre entier n appelé nombre quantique principal, donc il est quantifié.

Calcul de l'énergie de l'électron de l'atome de Bohr:

On remplaçant les constantes : (π ; K ; e ; m et h) par leurs valeurs respectives ($\pi = 3,14$; $K = 9.10^9 \text{ N.m}^2.\text{C}^{-2}$; $e = -1,6.10^{-19}\text{C}$; $m = 9,1.10^{-31} \text{ kg}$ et $h = 6,62.10^{-34} \text{ j.s}$)

$$E_n = - (2\pi^2.K^2.e^4 .m) /n^2h^2 \quad (7)$$

On aura : $E_n = - 21,8 .10^{-19} /n^2 \text{ (joule)}$

or $1\text{ev} = 1,602.10^{-19} \text{ joule}$

$$E_n = - 13,6/n^2 \text{ (ev)}$$

Bohr a démontré que l'énergie de l'électron dépend d'un nombre entier n appelé nombre quantique principal, donc il est quantifié.

. Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène :

- **Pour $n=1$** (état fondamental : l'électron occupe l'orbite de rayon r_1 et d'énergie E_1)

$$r_1 = 0,53 \text{ \AA}$$

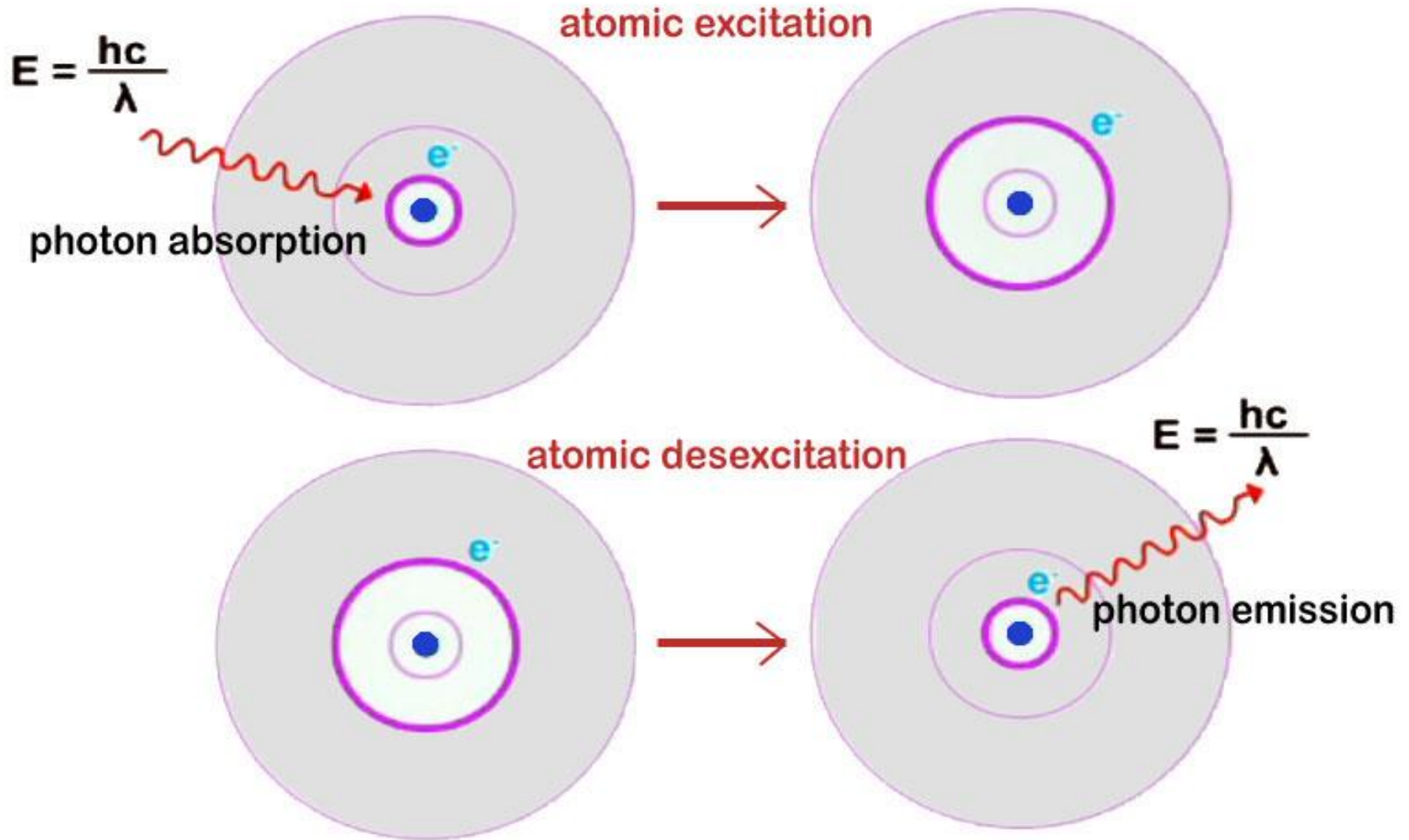
$$E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

- **Pour $n=2$** (Premier état excité):

$$r_2 = 2,116 \text{ \AA}$$

$$E_2 = -3,4 \text{ eV}$$

Transitions électroniques :



L'atome d'hydrogène peut absorber de l'énergie et passer dans des niveaux supérieurs (états excités).

Quand il revient à son état initial, il va libérer l'énergie absorbée sous la forme de photons de lumière ou quantum d'énergie.

$$\Delta E = (E_{nf} - E_{ni}) = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

(E_n : énergie en joule, h : constante de Planck en $J \cdot s$; ν : fréquence en s^{-1} (Hz) ; λ : longueur d'onde en m ; c : vitesse ou célérité de la lumière en m/s.)

En tenant compte de l'expression de E_n , donnée auparavant :

$$E_n = - (2\pi^2.K^2.e^4 .m) /n^2h^2$$

on obtient :

$$\Delta E = E_{n(f)} - E_{n(i)}$$

$$\Delta E = [(2\pi^2.K^2.e^4 .m) / h^2 [1/n^2_{(i)} - 1/n^2_{(f)}]$$

et d'autre part : $\Delta E = h\gamma = h.c/ \lambda$

donc :

$$1/\lambda = (2\pi^2.K^2.e^4 .m /h^3c) [1/n^2_{(i)} -1/n^2_{(f)}]$$

on pose $R_H=2\pi^2K^2e^4m/h^3c$ (en remplaçant les constantes par leurs valeurs)

On obtient:

$$(R_H=10967758 \text{ m}^{-1} = 1,097.10^7 \text{ m}^{-1})$$

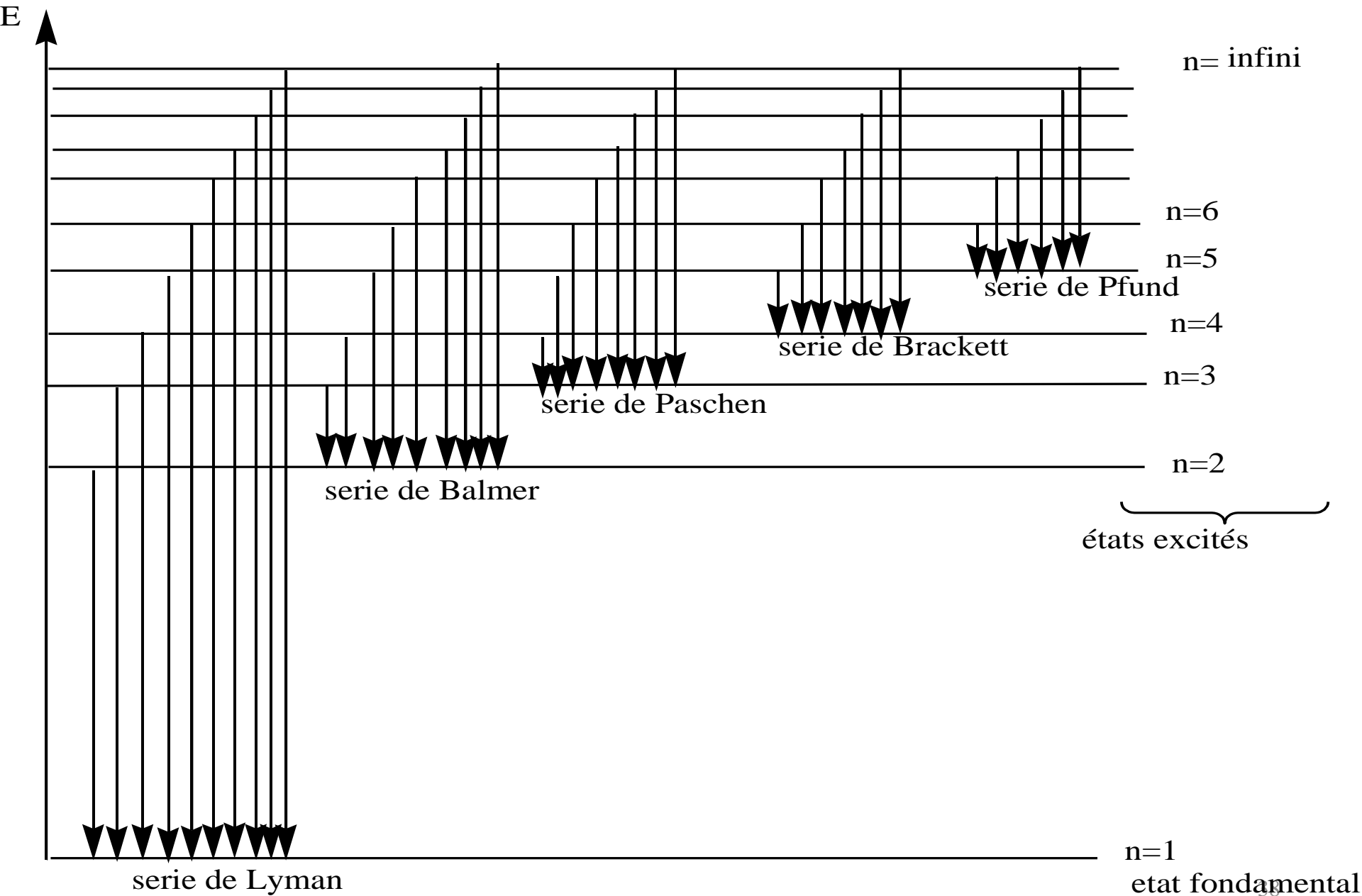
R_H est la constante de RYDBERG

On obtient alors la Relation de Rydberg:

$$\mathbf{1/\lambda = R_H (1/n_i^2 - 1/n_f^2)} \quad (8)$$

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est constitué de plusieurs séries de raies spectrales qui ont pris le nom des savants qui les ont mises en évidence .

Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :



1) Série de Lyman : $n_i = 1$ $n_f = 2, 3, 4, 5, \dots, \infty$ (**Ultra-violet**)

Pour $n_i = 1$ et $n_f = 2, 3, \dots$ on a: la 1^{ère} raie (λ_1), la 2^{ème} raie (λ_2)...

Pour $n_i = 1$ et $n_f = \infty$ on a la raie limite ($\lambda_{\text{limite}} = \lambda_{\infty}$)

2) Série de Balmer : $n_i = 2$ $n_f = 3, 4, 5, \dots, \infty$ (**Visible**)

3) Série de Paschen : $n_i = 3$ $n_f = 4, 5, 6, 7, \dots, \infty$ (**proche Infra-rouge**)

4) Série de Brackett : $n_i = 4$ $n_f = 5, 6, 7, 8, \dots, \infty$ (**Infra-rouge**)

5) Série de Pfund : $n_i = 5$ $n_f = 6, 7, 8, 9, \dots, \infty$ (**Infra-rouge lointain**)

Chaque raie est caractérisée par sa longueur d'onde λ
ou son nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$ qu'il est possible de calculer.

Série	n_1	n_2	Longueur d'onde en nm	Domaine spectrale
Lyman	1	2,3,4,5...	$97,2 \leq \lambda \leq 121,5$	Ultra-Violet
Balmer	2	3,4,5,6...	$434 \leq \lambda \leq 656$	visible
Paschen	3	4,5,6,7...	$1094 \leq \lambda \leq 1875$	Infra-rouge

Calcul des différents niveaux d'énergie pour l'H (z=1)

$$E_n = -13,6/n^2$$

$$n=1 \implies E_1 = -13,6 \text{ ev}$$

$$n=2 \implies E_2 = -3,4 \text{ ev}$$

$$n=3 \implies E_3 = -1,51 \text{ ev}$$

$$n=4 \implies E_4 = -0,85 \text{ ev}$$

$$n=5 \implies E_5 = -0,54 \text{ ev}$$

Extension du modèle de Bohr aux ions hydrogénéoïdes :

Ce modèle a été étendu aux ions hydrogénéoïdes (ion à 1 seul électron)

On appelle "**hydrogénéoïde**" un ion qui comporte un noyau atomique avec Z protons et un seul électron gravitant autour du noyau.

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

En reprenant les équations de l'atome d'hydrogène et en tenant compte que **$Z \neq 1$** .

On obtient alors:

Le rayon r_n et l'énergie E_n des ions hydrogénoïdes sont données par les formules suivantes

$$r_n = 0,53 \, n^2/Z \quad (9) \quad \text{et} \quad E_n = -13,6 \, Z^2/n^2 \quad (10)$$

La formule qui permet de rendre compte du spectre d'émission des ions hydrogénoïdes est :

$$1/\lambda = Z^2 R_H (1/n_i^2 - 1/n_f^2) \quad (11)$$

avec $n_f > n_i$

Calcul de l'énergie d'ionisation: E.I

L'énergie d'ionisation est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome à l'état gazeux.

Pour l'atome d'hydrogène **E.I.** correspond à l'énergie qu'il faut fournir à l'atome d'hydrogène lors de la réaction chimique suivante:



$$\mathbf{E.I = \Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = E_{\infty} - E_{n_1} = 0 - E_{n_1}}$$

$$\mathbf{E.I. = - E_{n_1}}$$

Soit, par exemple pour l'Hydrogène à l'état fondamental:

$$\mathbf{E.I. = - (-13,6) = + 13.6 \text{ eV}}$$

Donc l'énergie d'ionisation de H est égale à + 13,6 eV

Exercices d'application :

1) La fréquence d'une raie du spectre du sodium est égale à $5,08.10^{14} \text{ s}^{-1}$.

A- calculer la longueur d'onde de la raie

B-L'énergie du photon émis

On donne $c=3.10^8 \text{ m/s}$

Réponse :

$$\text{A- } \lambda = c / \nu \implies \lambda = 3.10^8 / 5,08.10^{14} = 5905.10^{-10} \text{ m}$$

$$\implies \lambda = 5905 \text{ Å}$$

$$\text{B-L'énergie : } E = h. \nu = 6,62.10^{-34} . 5,08.10^{14} = 3,36.10^{-19} \text{ j.}$$

$$E = 2.1 \text{ ev}$$

2) Un atome d'hydrogène dans son état fondamentale ($n_1=1$) absorbe un photon de longueur d'onde $\lambda = 974 \text{ \AA}$.

Calculer : 1- la fréquence de la lumière absorbée

2- Sur quel niveau d'énergie se trouve l'électron

Réponse:

$$1- \nu = c / \lambda = 3,10^8 / 974,10^{-10} = 3,08.10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$2- \Delta E = E_n - E_1 = h \cdot \nu = 6,62,10^{-34} \cdot 3,08.10^{15} = 20,389.10^{-19} \text{ j}$$

$$1 \text{ ev} = 1,6,10^{-19} \text{ j}$$

$$\Delta E = E_n - E_1 = 12,74 \text{ ev} \quad / \quad E_n = -13,6 / n^2,$$

$$\text{d'où : } \Delta E = -13 / n_2^2 - (-13,6/n_1^2) = 12,74 \text{ ev} \quad / \quad n_1 = 1 \text{ (état fondamental)}$$

$$\text{En tire : } n_2 = 4$$

Chapitre 1

Structure de la

Matière

3^{ème} partie

1. Les limites du modèle de Bohr.

Le modèle de Bohr permet de trouver uniquement les résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène, malheureusement il ne permet pas décrire avec succès les spectres des atomes à plusieurs électrons, par exemple avec l'atome d'hélium qui possède deux électrons dans sa théorie Bohr n'avait nullement tenu compte des répulsions interélectroniques.

Le physicien Sommerfeld, devant les incohérences du modèle de Bohr a alors entrepris de remplacer les trajectoires de l'électron, en trajectoires elliptiques, tout comme la Terre tourne de façon elliptique autour du Soleil. Malgré cette tentative, le modèle a échoué.

Le modèle de Bohr fut donc abandonné et remplacé par un nouveau modèle appelé mécanique quantique ou ondulatoire.

2. NOTION DE LA MECANIQUE QUANTIQUE ou (ONDULATOIRE)

2.1. Dualité onde - corpuscule :

Au début du **xx^e** siècle, il était devenu clair que la lumière présentait une dualité onde - corpuscule. D'une part un rayon monochromatique se propage dans le vide comme une onde, caractérisé par une longueur d'onde, d'autre part il est constitué de particules ou photons, transportant un quantum d'énergie $h\nu$.

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad \text{et} \quad E = mc^2$$

$$\implies \lambda = h/mc$$

Où : **h**: constante de Planck

m = masse du photon

c : vitesse de la lumière

λ : longueur d'onde

2.2 Théorie de De Broglie

Louis de Broglie proposa de généraliser cette dualité à toutes les particules connues (corpuscule) de masse **m** et de vitesse **v**, il associe à toute particule une onde de longueur d'onde **λ** . On applique ainsi à la matière (exemple : un électron) le caractère combiné *d'onde et de corpuscule*.

La relation de De Broglie s'écrit :

$$\lambda = h/p = h/mv \quad \text{avec}$$

λ : longueur d'onde

h : constante de Planck

$P = mv$: quantité de mouvement

2.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule. Cela se traduit par la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h/2\pi \quad ==> \quad \Delta x \cdot m\Delta v \geq h/2\pi \quad \text{avec:}$$

$P = mv$: quantité de mouvement

Δx : incertitude sur la position

Δv = incertitude sur la vitesse

Exemple: *Connaissant la vitesse de l'é de l'atome d'H à l'état fondamental et sa position à 10% près.*

Calculer l'erreur sa la vitesse de l'é.

On a $mvr = nh/2\pi$ donc: $v = nh / 2\pi mr ==> v = 1,15.10^6 \text{ m/s}$

Alors:

$$\Delta v = h/2\pi m \Delta x = 2,32.10^7 \text{ m/s}$$

On obtient : $\Delta v > v ==>$ d'où impossibilité de trouver l'é.

2.3. La fonction d'onde :Notion de la probabilité de présence

En mécanique classique (conception de Bohr), l'étude du mouvement d'un électron consiste à rechercher sa trajectoire avec précision avec une vitesse connue à chaque instant.

La double nature corpusculaire et ondulatoire de l'électron n'est plus conciliable avec les concepts de la mécanique classique, la mécanique ondulatoire substitue ainsi à la notion classique de localisation précise. On parle alors de la probabilité de trouver l'électron en un certain point de l'espace.

Le calcul de cette probabilité de présence de l'électron à un instant t , et de son énergie E est un problème mathématique complexe.

La résolution de cette équation (équation de Schrödinger) donne une fonction d'onde Ψ de coordonnées x,y,z du point M autour duquel on cherche l'électron.

$$\implies \Psi = f(x,y,z)$$

Le carré du module de cette fonction $|\Psi|^2$ donne précisément la probabilité de présence de l'électron dans un volume dv , appelé densité de probabilité.

$$\implies dP = |\Psi|^2 dv$$

La fonction d'onde doit satisfaire à une condition mathématique tel que l'électron doit se trouver quelque part dans l'espace, c'est la condition de normalisation : $\int_{espace} |\Psi|^2 dv = 1$

La résolution de l'équation Schrödinger par exemple pour l'atome conduit aux différentes valeurs de E_n :

$E_n = - 13,6.Z^2 / n^2$ ev, c'est la même expression que celle trouvée par Bohr.

La fonction d'onde Ψ appelée orbitale atomique, est définie par trois nombres appelés "*nombres quantiques*".

Ces trois nombres sont : n, l, m

On représente alors l'orbitale atomique par : $(\Psi_{n, l, m})$

3) Les nombres quantiques

L'état d'un électron dans une orbitale atomique est décrit par 4 nombres quantiques.

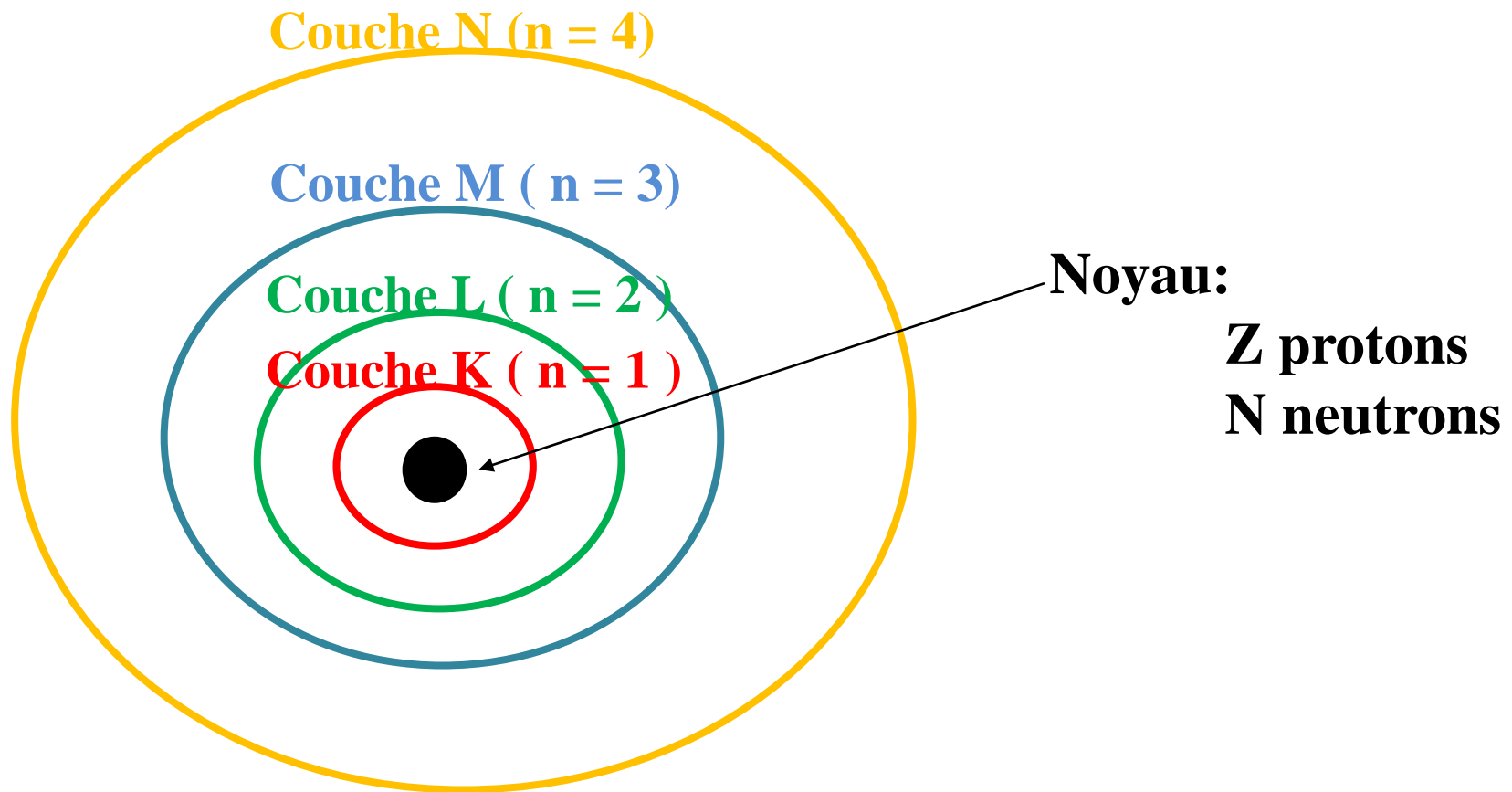
3.1) Nombre quantique principale n

Ce nombre ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$) définit la couche quantique (énergie de l'électron). *On appelle couche l'ensemble des orbitales qui possèdent la même valeur de n .*

$n=1$ =====> *couche K*

$n=2$ =====> *couche L*

$n=3$ =====> *couche M ...*



La couche **K (n=1)** peut contenir 2 électrons.

La couche **L (n=2)** peut contenir 8 électrons.

La couche **M (n=3)** peut contenir 18 électrons.

...

Chaque électron se situant sur chaque couche a une énergie bien spécifique.

3.2) Nombre quantique secondaire (ou azimutal) : l

Ce deuxième nombre quantique caractérise la sous-couche occupée par l'électron.

Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul.

Sa valeur est fonction de celle du nombre quantique principal n

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

La sous-couche électronique est généralement désignée par une lettre minuscule au lieu de la valeur numérique de l .

Valeur de l	0	1	2	3	4	5
Symbole de la sous – couche	S	p	d	f	g	h


S :Scharps P: principal d:diffuse f:funamental

3.3) Nombre quantique magnétique : m

Ce troisième nombre quantique, définit le nombre d'orientation prises par le moment cinétique de l'électron en présence d'un champ magnétique extérieur. Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul.

Sa valeur est fonction de celle du nombre quantique secondaire l

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

Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique magnétique m, on utilise une case quantique  qui peut être associée à 0, 1 ou 2 électrons.

On représentera autant de cases quantiques qu'il y a de valeurs possibles de m.

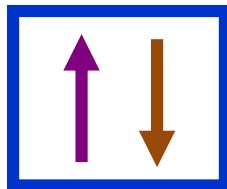
3.4) Nombre quantique de spin : s

Ce quatrième nombre quantique est ajouté pour caractériser le sens rotation de l'électron sur lui-même. Les deux orientations possibles correspondent à deux valeurs possibles de s . $+1/2$ ou $-1/2$

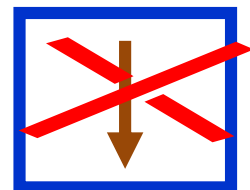
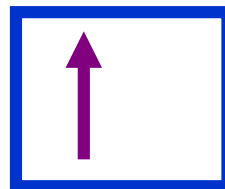
Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique de spin, on utilise des flèches :

- une flèche vers le haut (\uparrow) pour $s = +1/2$
- ou vers le bas (\downarrow) pour $s = -1/2$.

Dans une case quantique, l'électron de spin $+1/2$ (\uparrow) est placé à gauche et l'électron de spin $-1/2$ (\downarrow) à droite.



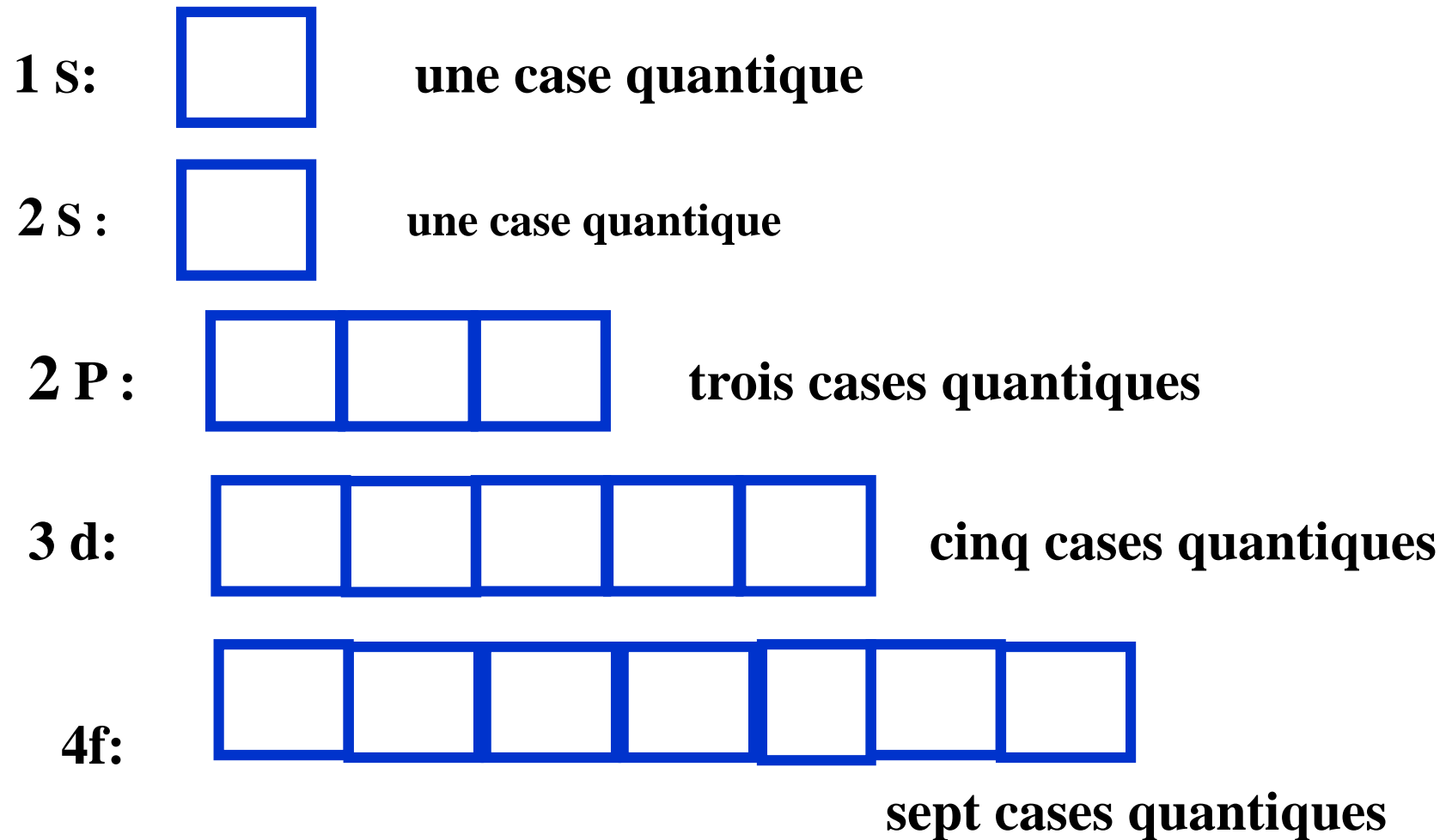
ou



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

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

n	l	m	orbitales atomiques
1	0	0	1 OA : 1s
2	0	0	1 OA : 2s
	1	-1,0,+1	3 OA : 2p
3	0	0	1 OA : 3s
	1	-1,0,+1	3 OA : 3p
	2	-2,-1,0,+1,+2	5 OA: 3d
4	0	0	1 OA : 4s
	1	-1,0,+1	3 OA : 4p
	2	-2,-1,0,+1,+2	5 OA: 4d
	3	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	7 OA: 4f



4) Structure électronique des atomes

L'organisation générales en niveau d'énergie est la même pour tous les atomes.

On cherche à placer Z électrons (atome neutre) sur les différents niveaux d'énergie, écriture de la configuration électronique.

Dans l'état fondamental, les électrons sont successivement décrits par les orbitales atomiques classées dans l'ordre des niveaux d'énergie croissant.

•

Le remplissage des orbitales atomiques s'effectue à l'aide des trois règles suivantes:

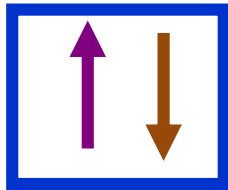
-Le principe d'exclusion de PAULI.

-Règle de KLECHKOWSKY.

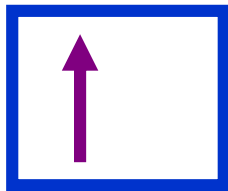
- Règle de HUND.

4.1) Principe d'exclusion de Pauli.

Dans le cas où une orbitale atomique caractérisée par les valeurs de n, l et m contient 2 électrons, ceux-ci sont nécessairement dans des états de spin différents, caractérisée respectivement par les valeurs $+1/2$ et $-1/2$ du nombre quantique s .



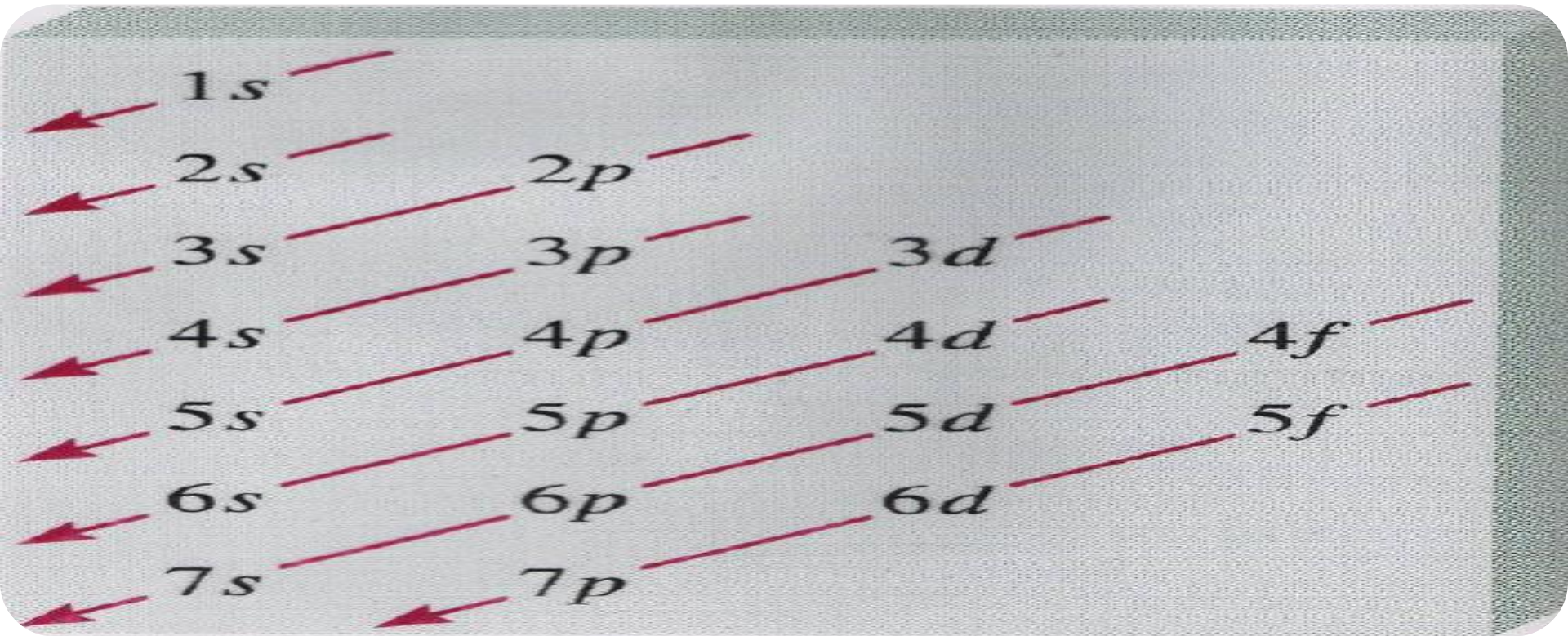
Les deux électrons décrit par une même orbitale atomique sont dits appariés.



Lorsque l'orbitale atomique contient un seul électron, il est dit non apparié ou célibataire.

4.2) Règle de KLECHKOVSKI

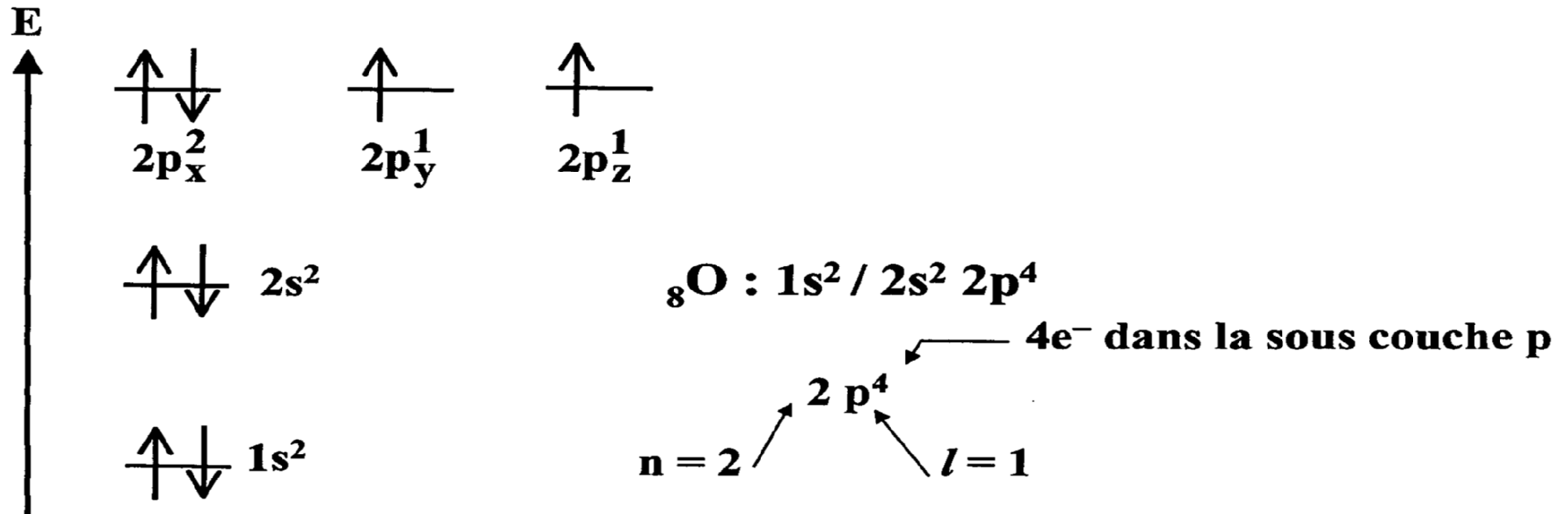
- A partir de $n=3$, l'ordre des énergies suit l'ordre ($n + l$) croissant.



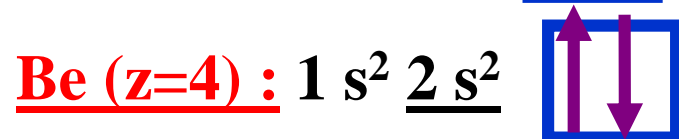
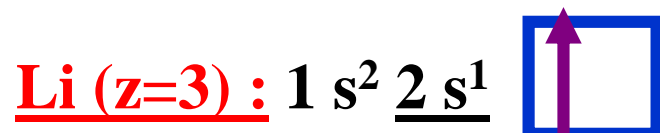
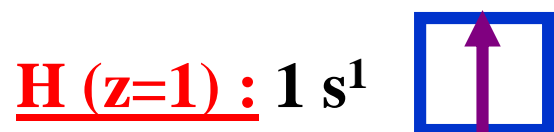
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 \dots$

4.3) Principe de Hund (règle du spin maximal).

- Quand des électrons se placent dans une sous couche multiple, ils occupent le maximum des orbitales.
- Dans une même sous couche des électrons célibataires ont des spins parallèles (même valeurs de **s**)



Exemples



N (z=7) : **1 s² 2 s² 2 p³**

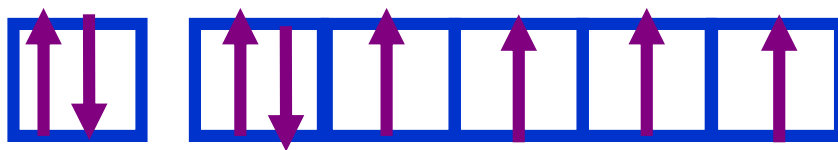
O (z=8) : **1 s² 2 s² 2 p⁴**

F (z=9) : **1 s² 2 s² 2 p⁵**

Ne (z=10) : **1 s² 2 s² 2 p⁶**

Na (z=11) : **1 s² 2 s² 2 p⁶ 3s¹**

Fer: (z=26): **1 s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d⁶**



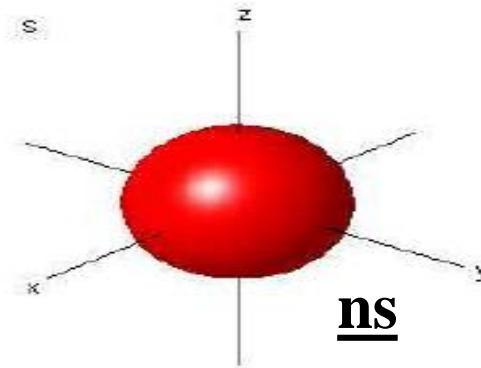
5. Représentation des Orbitales Atomiques (O.A)

Chaque orbitale représente à la fois la fonction d'onde Ψ et la distribution électronique qui en découle (probabilité de présence).

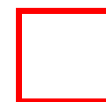
5.1) Orbitales du type s (scharps)

Les orbitales s sont caractérisées par $l = 0$ et $m = 0$.

Toutes les orbitales s (ns) ; sont de symétrie sphérique car la probabilité de présence de 'électron varient de la même façon dans toutes les directions autour du noyau.



L'O.A. s est représentée par une case quantique :

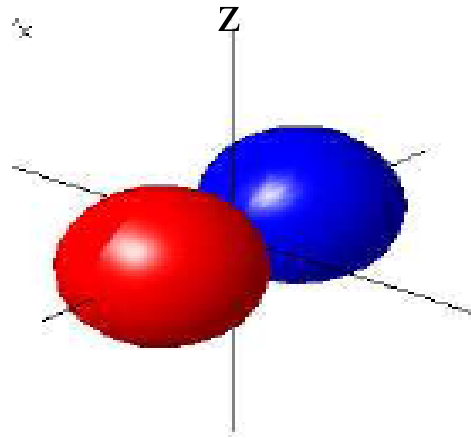


5.2) Orbitales du type p (principal)

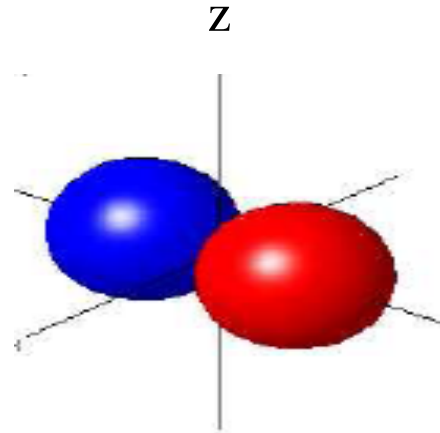
Pour $l = 1 \Rightarrow m = -1, 0, +1 \Rightarrow$ il y a 3 orbitales p

On parle des orbitales np_x , np_y et np_z ayant la même forme, mais chacune est allongée sur un des trois axes perpendiculaires.

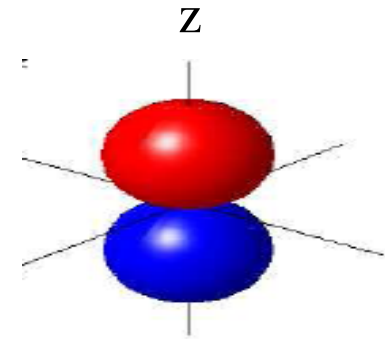
Une orbitale p possède un "plan nodal", dans lequel la probabilité de trouver l'électron est nulle. Ce plan passe par le noyau.



np_x



np_y



np_z

Les **O.A. p** qui possèdent la même énergie sont représentés par trois cases quantiques



5.3) Orbitales du type d (diffus)

Pour $l = 2 \Rightarrow m = -2, -1, 0, +1, +2 \Rightarrow$ il y a 5 orbitales d

On parle des orbitales dz^2 , dx^2-y^2 , dxy , dxz et dyz . Les figures cidessous représentent les vues perspectives de ces orbitales selon les trois directions x, y et z dans l'espace.

Une orbitale d possède un "plan nodal", dans lequel la probabilité de trouver l'électron est nulle. Ce plan passe par le noyau.

