

**CHAPITRE I*****Structure de la matière******I.- Introduction***

- La matière était considérée depuis le 5<sup>ème</sup> siècle avant J. C, comme constituée de petites particules indivisibles.
- Au début du 19<sup>ème</sup>, ce sont les postulats de la théorie de Dalton qui ont permis les interprétations suivantes :
  - ✓ L'atome a des dimensions de l'ordre d'un angström ( $1 \text{ \AA}$ ) ou  $10^{-10} \text{ m}$  et sa masse est de l'ordre de  $10^{-23} \text{ g}$ . Il est le constituant principale de la matière.

On distingue ces atomes (appelés aussi, éléments) par des symboles chimiques.

Exemples : Hydrogène (H), Oxygène (O), Azote (N), Chlore (Cl), Aluminium (Al), Magnésium (Mg) .....etc.

- ✓ La molécule est l'association d'un petit nombre d'atomes identiques ou différents en édifice chimique stable.

Exemples :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,...etc.

- ✓ Un corps pur est la combinaison de plusieurs molécules identiques ou bien l'association d'un grand nombre d'atomes identiques qui constituent des métaux.

Exemples : le fer (Fe), le cuivre (Cu), l'Aure (Au), l'aluminium (Al)...etc.

- ✓ Un corps simple est l'association d'atomes de même espèce.

Exemples :  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , Fe, Mg...etc.

- ✓ Un corps composé est une combinaison de deux ou plusieurs atomes différents.

Exemples:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ...etc.

***Conclusion***

L'atome est la cellule fondamentale qui permet d'élaborer la structure de la matière

***Structure de l'atome***

Rutherford a démontré par une expérience le concept planétaire de l'atome en 1911 (Système solaire).

En général, l'atome est constitué d'une partie centrale appelée noyau, autour duquel gravitent des électrons. Il est constitué principalement de trois particules élémentaires.

Electrons, Protons et neutrons

**II.1.- Les électrons**

L'atome est électriquement neutre, le noyau est chargé positivement, les particules négatives sont les électrons.

**a) Mise en évidence**

- ✓ Après les travaux de Crookes en 1879, Perrin démontre que les électrons sont des particules négatives.

- ✓ En 1885 J. J. Thomson, par ses expériences détermine le rapport de la charge sur la masse :

$$\frac{e}{m} = -1,759.10^{-11} \text{ C/Kg}$$

- ✓ En 1909 Millikan, par ses travaux a mesuré la charge de l'électron : « e »  
Le rapport e/m étant connu avec la charge de l'électron, la masse de ces derniers peut être déterminée.

#### b) Caractéristiques

- ✓ La charge électrique de l'ensemble des électrons est la même que celle du noyau.  
Le nombre des électrons est donné par la valeur de Z (à l'état neutre).

- ✓ La charge de l'électron est la plus petite quantité d'électricité.

$$e = -1,6.10^{-19} \text{ C (Coulomb)}$$

La quantité d'électricité est donc une grandeur quantifiée ( $Q = Z.e$ ).

- ✓ La masse de l'électron est très faible.

$$m_e = 9,1.10^{-31} \text{ Kg} = 5,5.10^{-4} \text{ u.m.a}$$

Cette masse est celle d'une particule au repos, d'après la théorie d'Einstein.

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1+\frac{v^2}{c^2}}}$$

## II.2.- Le noyau

Le noyau est appelé aussi nucléide qui est composé par des protons et des neutrons, qui sont appelées eux aussi nucléons. La dimension du noyau est de l'ordre.

$$r_N = 10^{-5} \text{ Å}$$

Le rayon du noyau est 100.000 fois plus petit que le rayon de l'atome  $r_A$ .

Les électrons gravitent à 1 Å du noyau. On peut dire que la structure de l'atome est lacunaire.

La plus grande partie de l'atome est constituée par du vide

### 1) Les protons

#### a) Mise en évidence

Le proton a été découvert par Goldstein en 1886 et par la suite par Rutherford.

#### b) Caractéristiques

- ✓ En physique nucléaire, on note les protons par « p ». Il y a autant d'électrons que de protons.

Le nombre de protons est donné par la valeur de Z

- ✓ La charge du proton est égale à :

$$e = +1,602.10^{-19} \text{ C.}$$

- ✓ La masse du proton est égale à :

$$m_p = 1.673.10^{-27} \text{ Kg} = 1.0076 \text{ u.m.a.}$$

Elle est 1836 fois plus élevée que celle de l'électron.

## 2) Les neutrons

## a) Mise en évidence

Rutherford a suggéré l'existence d'une particule neutre sensiblement égale à celle du proton en 1920 et qui a été mise en évidence par Chadwick en 1932.

## b) Caractéristiques

- ✓ Le neutron est une particule électriquement neutre.
- ✓ La masse du neutron est légèrement supérieure à celle du proton.

$$m_n = 1.675 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} = 1.0087 \text{ u.m.a}$$

## II.3 Caractéristique de l'atome

On présente un atome (élément) par un symbole affecté d'un indice inférieur égal à « Z » et d'un indice supérieur égal à « A ».



- ✓ A est appelé nombre de masse (nombre entier)  $\neq$  masse atomique  $\neq$  la somme des masses des protons et des neutrons.

$$A = Z + N = P + N$$

- ✓ Z est appelé numéro atomique = nombre de protons ou au nombre d'électrons (Si l'atome est à état neutre).

Chaque valeur du numéro atomique Z définit un élément (atome).

- ✓ Un atome peut se présenter sous forme ionique en gagnant un ou plusieurs électrons appelée aussi anion.

Exemples :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$  ...etc.

En perdant un ou plusieurs électrons l'ion est appelé cation.

Exemple :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ...etc.

## 1) Notion d'isotopie

Les atomes d'un même élément qui ont même Z et se différencient en nombre de masse ou en nombre de neutrons sont appelés :

## Isotopes

Plusieurs isotopes sont répartis dans la nature, possèdent les mêmes propriétés physico-chimiques. Ils sont séparés par spectroscopie de masse et ils sont très utilisés dans le domaine médical.

Exemples : Dans la nature, on distingue trois types d'isotopes d'hydrogène.

${}^1_1\text{H}$  (Hydrogène),  ${}^2_1\text{H}$  (Deutérium),  ${}^3_1\text{H}$  (Tritium)

La masse atomique expérimentale est une moyenne pondérale des masses atomiques des différents isotopes. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\bar{M} = \sum x_i m_i \quad 0 \leq x_i \leq 1$$

$m_i$  = masse atomique d'un isotope i.

$x_i$  = fraction molaire d'un isotope i.

Exemple :  ${}^{35}\text{Cl}$  :  $x_1 = 0,754$  (75,4 %),  $m_1 = 34,969 \text{ u.m.a}$

${}^{37}\text{Cl}$  :  $x_2 = 0,246$  (24,6 %),  $m_2 = 36,966 \text{ u.m.a}$

$$\bar{M} = 35,46 \text{ u.m.a}$$

## 2) Notion de masse

Le système des masses atomiques relatives et la notion de mole font partie des bases de la chimie.

Les masses réelles des atomes s'expriment par des nombres extrêmement petits (exemple, le soufre a une masse,  $m = 5,3 \cdot 10^{-26}$  Kg). Un petit échantillon de matière avec lequel on peut faire une réaction contient un nombre immense d'atomes (10 milliards de milliards dans 1mg de cuivre).

Les chimistes utilisent les masses atomiques relatives  
et non pas les masses réelles

## 3) Masse atomique

L'atome de référence choisi est  $^{12}_6\text{C}$  qui est 12 fois plus lourd que  $^1_1\text{H}$  (le plus léger des atomes). On lui attribue arbitrairement la masse exacte 12.0000. Ceci revient à choisir comme unité pour exprimer la masse relative des autres atomes par rapport au carbone ( $^{12}_6\text{C}$ ) : (1/12 de la masse de l'atome  $^{12}_6\text{C}$ ).

On appelle cette unité :

« Unité de masse atomique » (u.m.a)

La masse relative du carbone  $^{12}_6\text{C}$  est par définition égale à 12 u.m.a.

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12} \frac{12}{N} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Exemple :  $A_r(\text{K}) = 39,102 \text{ u.m.a}$  (masse relative de K exprimée en u.m.a)

Les masses relatives ne sont jamais des nombres entiers

- ✓ Les masses atomiques indiquées pour chaque élément sont celles de l'élément naturel, qui est pratiquement un mélange de deux ou plusieurs isotopes.
- ✓ La masse d'un noyau est toujours inférieure à la somme des masses des nucléons qui le constituent. Ce défaut réside en la formation du noyau à partir des nucléons s'accompagne d'une perte d'énergie équivalente à :

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

$$m_{\text{atome}} < \sum m_p + \sum m_n$$

$$\Delta m = \sum m_p + \sum m_n - m_{\text{atome}}$$

Cette énergie est appelée énergie de cohésion, exprimée en joule, électronvolt et en mégaélectronvolt.

Il y a plusieurs indications différentes concernant la masse des atomes :

- ✓ Le nombre de masse A ce n'est pas une masse, mais un nombre entier.
- ✓ La masse physique réelle d'un atome est exprimée en Kg (ou g).
- ✓ La masse atomique relative est exprimée en u.m.a.
- ✓ La masse moyenne pondérale des masses atomiques relatives des divers nucléides dans cet élément à l'état naturel est exprimée en u.m.a.

#### 4) Masse moléculaire relative

Une molécule est constituée de deux ou plusieurs atomes. En additionnant les masses atomiques relatives qui constituent cette molécule, on obtient la masse moléculaire relative de la molécule qui est exprimée en u.m.a.

Son symbole  $M_r = 18.016$  u.m.a pour la molécule  $H_2O$ .

La molécule la plus légère est  $H_2$  ( $M_r = 2$  u.m.a). Beaucoup de molécules ont des dizaines ou des centaines d'u.m.a, mais ils existent d'énormes molécules (Hauts polymères, protéines...etc.) dont la masse dépasse un million d'u.m.a.

#### 5) Masse molaire

- ✓ La masse atomique relative, exprimée en u.m.a est une grandeur définie au niveau microscopiques.
- ✓ La notion de mole appartient au niveau macroscopique.

Une mole est une quantité de matière contenant autant de particules qu'il y a d'atome dans 12 g du nucléide  $^{12}_6C$ . Ce nombre est appelé constante d'Avogadro.

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

Une mole d'un nucléide représente une masse en gramme (Masse molaire d'un atome) numériquement égale à sa masse atomique relative exprimée en u.m.a.

- a) Une mole d'atome = N atomes.
- b) Une mole d'ions = N ions.
- c) Une mole de molécule = N molécules.
- d) Une mole de particule = N particules.

Exemple : Benzène ( $C_6H_6$ ).

Masse moléculaire relative = 78,1 u.m.a.

Masse molaire d'une molécule = 78,1 g.

## II. Quantification des énergies des atomes

La quantification de l'énergie de l'atome est un échange d'énergie entre la matière et le rayonnement électromagnétique.

### 1) Rayonnement électromagnétique

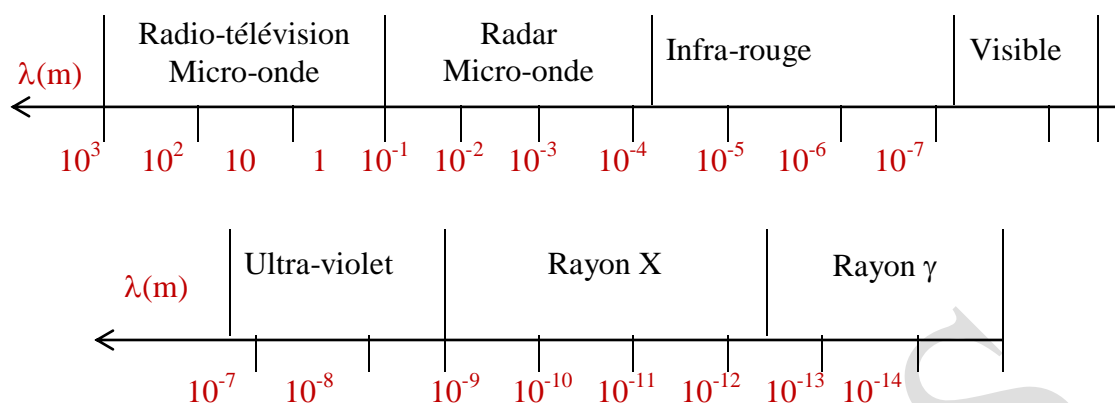
C'est une forme d'énergie dont la lumière est un exemple. C'est une onde qui se propage caractérisée par :

- Une vitesse de propagation désignée par  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s.
- Une fréquence  $\nu$  (nombre de vibration par second).
- Une longueur d'onde  $\lambda$  (distance parcourue pendant une vibration).

Ces grandeurs sont liées par la relation suivante :

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

On distingue plusieurs domaines particuliers de rayonnement électromagnétiques :



#### a) Emission et absorption du rayonnement

Les échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement se produisent dans deux sens.

- **Emission** : Dans certaines conditions, la matière peut émettre du rayonnement. C'est le cas de toutes les sources lumineuses (soleil, flamme...etc).
- **Absorption** : La matière peut absorber l'énergie d'un rayonnement (réchauffement d'un objet au soleil, phénomène de la couleur...etc). Cette absorption peut avoir des effets chimiques en déclenchant des réactions photochimiques.

#### b) Spectres continus et discontinus

- Un rayonnement peut comporter toutes les fréquences (ou longueur d'onde) dans un intervalle donné « Un spectre continu ».

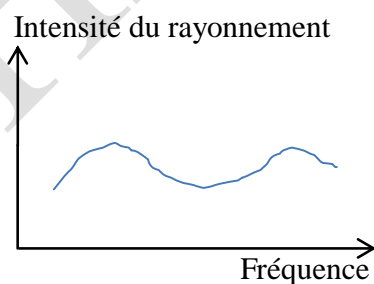
**Exemple** : La lumière solaire est un spectre continu (UV à Infra-rouge).

- D'autres sources émettent un rayonnement à spectre discontinu. Ils ne comportent que certaines fréquences (ou longueur d'onde)

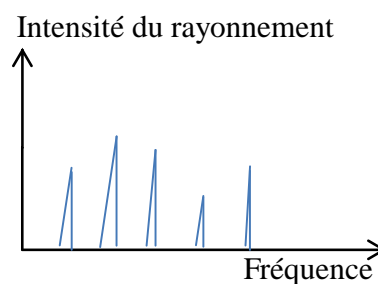
**Exemple** : lumière émise par la décharge dans les gaz, par un arc électrique...etc).

L'analyse spectrale d'un rayonnement consiste à donner la répartition de son énergie en fonction de la fréquence.

**Spectre continu**



**Spectre discontinu**



Le spectre des ondes radio est un spectre discontinu. L'analyse du rayonnement dans le domaine du visible donne un « spectre de raies ».

## c) Raies spectrales de l'atome d'hydrogène

L'expérience montre que les atomes n'émettent pas de rayonnement que lorsqu'ils sont soumis à une excitation (chauffage par une flamme...etc). Les spectres obtenus à partir d'un rayonnement ainsi provoqué sont des spectres de raies qui comportent un ensemble de fréquences caractéristiques pour chaque élément.

L'expérience spectrale du spectre de l'atome d'hydrogène montre qu'il est composé de 4 raies situées dans le domaine du visible. ( $400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ ).



C'est un spectre discontinu « Spectre de raies »

Ritz a généralisé la relation de Balmer dont la constante de Rydberg pour l'atome d'hydrogène  $R_H = 1.097.10^7 \text{ m}^{-1}$  est la suivante :

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad m > n$$

Balmer ( $n=2, m=3, \dots, \infty$ ), Lyman ( $n=1, m=2, \dots, \infty$ ), Paschen ( $n=3, m=4, \dots, \infty$ ),

Brackett ( $n=4, m=5, \dots, \infty$ ), Pfund ( $n=5, m=6, \dots, \infty$ ).

## 2) Théorie quantique

Planck puis Einstein ont introduit la théorie des quanta pour expliquer divers phénomènes, notamment l'effet photoélectrique (arrachement d'électrons à un métal sous l'action d'un rayonnement de longueur d'onde suffisamment courte. Elle repose sur l'idée que l'énergie ne peut pas être échangée entre la matière et le rayonnement d'une manière continue. Ces échanges ne peuvent se faire que par un multiple de quantum d'énergie égale à :

$$E = h\nu \text{ (joule)} \quad h \text{ (constant de Planck)} = 6.626.10^{-34} \text{ J.s}$$

## 3) Modèles classiques

## a) Modèle de Rutherford

Ce concept consiste à dire que le noyau chargé positivement est entouré par des électrons négatifs, évoque le mouvement d'un électron autour du noyau est associé d'une accélération centripète. Ce mouvement est accompagné d'une émission d'énergie qui finira au minimum, donc l'électron tombera sur l'atome qui finalement disparaîtra.

## b) Modèle de Bohr

 $\alpha$ ) Introduction

Bohr a proposé un modèle de l'atome qui permet de résoudre les contradictions de Rutherford.

- Dans un atome d'hydrogène existent des trajectoires circulaires d'énergie bien déterminées  $E_1, E_2, \dots$ . Un électron situé sur l'une de ces trajectoires est à l'état stationnaire, ne rayonne, ni absorbe de l'énergie électromagnétique.
- Le passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre se fait d'une manière discontinue qu'on appelle transition.

Le passage de l'électron d'un niveau d'énergie  $E_n$  vers un niveau d'énergie supérieur  $E_m$  ( $E_m > E_n$ ) est une **absorption**.

Le passage de l'électron d'un niveau d'énergie  $E_m$  vers un niveau d'énergie inférieur  $E_n$  ( $E_m > E_n$ ) est une **émission**.

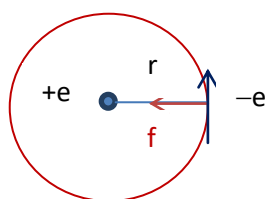
Ces transitions s'accompagnent d'une variation d'énergie de fréquence  $\nu$  :

$$\Delta E_n = E_m - E_n = h\nu \quad (\Delta E > 0)$$

Si tous les électrons sont à leur bas niveau d'énergie, l'atome est à l'état fondamental, sinon il est à son état excité.

### β) Etude de la mécanique de Bohr

L'électron est soumis de la part du noyau à une force électrostatique et l'application du principe fondamental de la mécanique donnera le niveau d'énergie.



$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad ; \quad E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad ; \quad r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2$$

$$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ SI} \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34} \quad ; \quad e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad ; \quad m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$$

On constate que le rayon de la trajectoire de Bohr est quantifié :

$$r = 0,53n^2 = a_0 n^2 (\text{\AA}) \quad ; \quad E_n = -\frac{13,6}{n^2} (\text{eV})$$

Donc il est possible de calculer les énergies et les rayons de l'électron d'hydrogène en application de la mécanique classique.

### γ) Théorie de Bohr appliquée à l'hydrogène

Les raies de spectres s'expliquent par des transitions entre deux niveaux d'énergie ( $E_m > E_n$ ). Le nombre d'onde et la variation d'énergie sont donnés par les relations suivantes :

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad ; \quad \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hcR_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (m > n)$$

A l'état fondamental, l'atome d'hydrogène lui correspond une énergie minimale égale à

$$\Delta E = -13,6 \text{ eV}.$$

Si l'électron est ionisé ( $m = \infty$ ,  $n = 1$ ),  $\Delta E = +13,6 \text{ eV}$ .

### θ) Théorie de Bohr appliquée aux hydrogénoïdes

Un hydrogénoïde renferme qu'un seul électron (exemple :  ${}_1\text{H}$ ,  ${}_2\text{He}^+$ ,  ${}_3\text{Li}^+$ ). Leurs énergies et leurs rayons sont donnés par les relations suivantes :

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \quad ; \quad r = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

Les valeurs du modèle théorique de Bohr sont en excellente concordance avec les valeurs expérimentales. Le problème se pose pour les atomes à plusieurs électrons à cause des interactions électrons-électrons et interaction noyau-électrons.



### III. Mécanique ondulatoire

De nombreuses expériences ont confirmé la théorie de De Broglie en particulier celle de Davison et Germer, montrant qu'un faisceau d'électrons frappant une plaque métallique est diffracté exactement comme une onde lumineuse. De ces idées et grâce aux travaux de Schrödinger et Heisenberg sort une nouvelle mécanique appelée :

#### « Mécanique ondulatoire »

#### 1) Théorie de l'électron de De Broglie

De Broglie suggère que toute particule matérielle avait à la fois des propriétés ondulatoires et corpusculaires. A cette particule de masse  $m$  et de vitesse  $v$  est associé une onde de longueur d'onde.

$$h\nu = mc^2 = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

#### 2) Principe de base de la mécanique ondulatoire

Heisenberg énonce son principe d'incertitude :

$$\Delta x \cdot \Delta p \approx \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta v \approx \frac{h}{2\pi m}$$

Il est impossible de connaître simultanément et de façon précise, la position d'un électron et sa vitesse ou sa quantité de mouvement  $p$ .

#### 3) L'électron en mécanique ondulatoire

- On décrit un électron en un point  $M(x,y,z)$  par une fonction  $\psi(x,y,z)$ . Cette fonction est une expression mathématique qui peut être positive, négative ou complexe.

$dp = |\psi|^2 dV$  donne la probabilité de présence de l'électron dans l'élément de volume  $dV$ .

- La notation de trajectoire n'existe plus, mais elle est remplacée par un « nuage électronique » plus ou moins opaque.
- En régime stationnaire,  $\psi$  ne dépend pas du temps. La densité électronique  $|\psi|^2$  dépend uniquement du point  $M(x,y,z)$ .

#### a) Résolution de l'équation de Schrödinger

Schrödinger a formulé une équation différentielle de la fonction d'onde :

$$H\psi = E\psi$$

$H$  = opérateur appelé Hamilton du système.

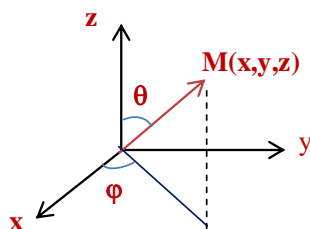
$E$  = énergie du système.

Cette équation de Schrödinger est considérée comme le principe fondamental de la mécanique ondulatoire tout comme  $f = \frac{dp}{dt}$  est le principe fondamental de la mécanique classique.

Compte tenu des valeurs propres de l'énergie et des fonctions propres, l'équation  $H\psi = E\psi$  devient  $H\psi_n = E_n\psi_n$  ( $n$  est un entier).

La résolution de l'équation de Schrödinger se fait en mettant la fonction  $\psi(r,\theta,\varphi)$  sous la forme  $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$ . Pour l'atome d'hydrogène, cette résolution mathématique fait apparaître la fonction d'onde avec 3 nombres quantique  $n$ ,  $l$ , et  $m$  qu'on note :

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta,\varphi) = \text{Fonction d'onde} = \text{orbitale atomique}$$



$R_{n,l}(r)$  : Partie radiale de l'O.A)

ne dépend que de  $n$  et  $l$ .

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  : Partie angulaire de l'O.A)

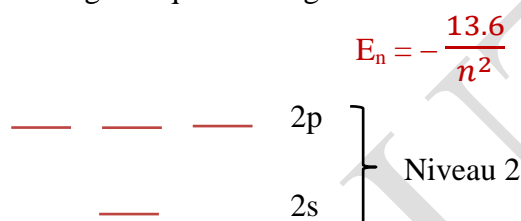
ne dépend que de  $l$  et  $m$

## b) Les nombres quantiques

- Nombre quantique principale :  **$n$**

C'est un nombre entier prend des valeurs : (1, 2, ..., 7). Il définit un niveau d'énergie ou une couche d'énergie. L'ensemble des électrons qui ont la même valeur de  $n$  constituent la couche électronique.

A un niveau  $n$  donné sont associés  $n^2$  états du système. On dit que ces  $n^2$  états ont la même énergie et qui sont dégénérés.



Pour une valeur donnée de  $n$ , on a  $n^2$  orbitales atomiques et  $2n^2$  électrons.

- Nombre quantique secondaire (azimutal) :  **$l$**

C'est un entier qui prend toutes les valeurs : ( $0 \leq l \leq n-1$ ). Il définit un sous-niveau ou une sous-couche.

Dans une même couche, les électrons possédant la même valeur de  $l$  constituent une sous-couche.

$$l = 0 \rightarrow (s) ; l = 1 \rightarrow (p) ; l = 2 \rightarrow (d) ; l = 3 \rightarrow (f)$$

Le sous-niveau est toujours précédé du nombre  $n$  de la couche.

Exemples :  $n=1 \rightarrow 1s$  ;  $n=2 \rightarrow (2s \text{ et } 2p)$  ;  $n=3 \rightarrow (3s, 3p \text{ et } 3d)$

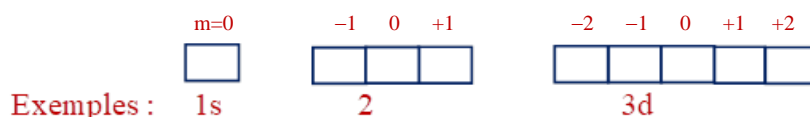
Pour chaque valeur donnée de  $l$ , le nombre d'orbitale atomique est donné par la relation :  $(2l + 1)$  O.A.

Exemple :  $l=0$  (1O.A) ;  $l=1$  (3O.A) ;  $l=2$  (5O.A) ;  $l=3$  (7O.A)

- Nombre quantique magnétique :  **$m$**

C'est un nombre entier qui prends des valeurs : ( $-l \leq m \leq +l$ ). Pour chaque valeur de  $l$ , il y a  $(2l + 1)$  valeurs de  $m$ . Chaque valeur de  $m$  constitue la case quantique.

La fonction d'onde  $\psi_{n,l,m}$  = Orbitale atomique = Case quantique :

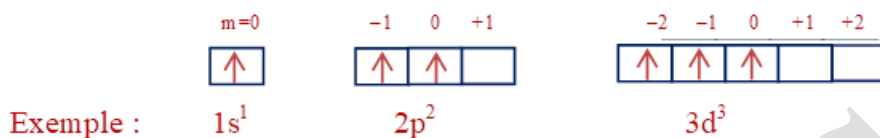


Les 3 nombres quantique  $n$ ,  $l$  et  $m$  définissent l'orbitale atomique

- Nombre quantique spin : **s**

Il prend uniquement les nombres :  $+\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2}$ . L'électron possède un moment cinétique orbital du fait de son mouvement autour du noyau. Il possède aussi un moment cinétique intrinsèque du fait de sa rotation sur lui-même.

L'électron est caractérisé par les 4 nombres quantique  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et  $s$ .



### Exercice :

- Donnez les 4 nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et  $s$  pour les niveaux  $n=1, 2, 3$  et  $4$ .
- Donnez le nombre d'électrons pour chaque couche et pour chaque sous-couche

n Couche	l Sous-couche	m Case quantique	m électrons	Nombre d'électrons	
				Sous-couche	Couche
1	0 (1s)	0	-1/2   +1/2	2e <sup>-</sup>	2e <sup>-</sup>
2	0 (2s)	0	-1/2   +1/2	2e <sup>-</sup>	8e <sup>-</sup>
	1 (2p)	-1	-1/2   +1/2	6e <sup>-</sup>	
		0	-1/2   +1/2		
		+1	-1/2   +1/2		
3	0 (3s)	0	-1/2   +1/2	2e <sup>-</sup>	18e <sup>-</sup>
	1 (3p)	-1	-1/2   +1/2	6e <sup>-</sup>	
		0	-1/2   +1/2		
		+1	-1/2   +1/2		
	2 (3d)	-2	-1/2   +1/2	10e <sup>-</sup>	
		-1	-1/2   +1/2		
		0	-1/2   +1/2		
		+1	-1/2   +1/2		
		+2	-1/2   +1/2		
4	0 (4s)	0	-1/2   +1/2	2 e <sup>-</sup>	32e <sup>-</sup>
	1 (4p)	-1	-1/2   +1/2	6 e <sup>-</sup>	
		0	-1/2   +1/2		
		+1	-1/2   +1/2		
	4d	-2	-1/2   +1/2	10e <sup>-</sup>	
		-1	-1/2   +1/2		
		0	-1/2   +1/2		
		+1	-1/2   +1/2		
		+2	-1/2   +1/2		
	4f	-3	-1/2   +1/2	14e <sup>-</sup>	
		-2	-1/2   +1/2		
		-1	-1/2   +1/2		
		0	-1/2   +1/2		
+1		-1/2   +1/2			
+2		-1/2   +1/2			
+3		-1/2   +1/2			

## c) Diagramme énergétique de l'atome polyélectronique

Dans l'état fondamental, les électrons sont successivement décrits par les O.A classés dans l'ordre des niveaux d'énergie croissante. Pour une valeur de  $n$  caractérisant un niveau d'énergie correspondent plusieurs sous-niveaux d'énergie pour des valeurs de  $l$ . Il n'y a pas de différence d'énergie entre les cases quantiques d'un même sous-niveau.

## α) Configuration électronique

La configuration électronique est une base essentielle pour la compréhension de la réactivité et de la classification périodique. L'établissement de la configuration électronique d'un élément se fait par le remplissage des sous-couches dans l'ordre croissant de leurs niveaux d'énergie.

**Exemple :**  ${}_{15}\text{P}$  ( $Z=15$ ) possède  $15 e^-$

$2e^-$  dans  $1s$ ,  $2e^-$  dans  $2s$ ,  $6e^-$  dans  $2p$ ,  $2e^-$  dans  $3s$ ,  $3e^-$  dans  $3p$ .

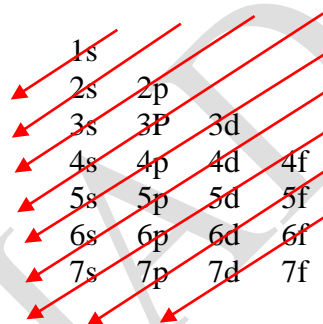


On peut dire que la configuration électronique d'un atome à plusieurs  $e^-$  est la manière dont ses  $Ze^-$  sont répartis entre les couches, les sous-couches et cases quantiques. Les indices supérieurs indiquent le nombre d' $e^-$  occupant chaque sous-niveau.

Au-delà de  $18 e^-$ , la configuration minimale peut comporter des inversions dans l'ordre de remplissage des sous-niveaux par rapport à leurs niveaux d'énergie.

## • Règle de Klechkowski

Elle permet de savoir comment se placent les sous-couches  $E_{n,l}$  par ordre croissant.

• Règle  $(n+l)$  minimale

–  $E_{n,l}$  augmente avec la valeur  $(n+l)$ .

**Exemple :**  $3s$  ( $3+0=3$ ),  $3p$  ( $3+1=4$ )

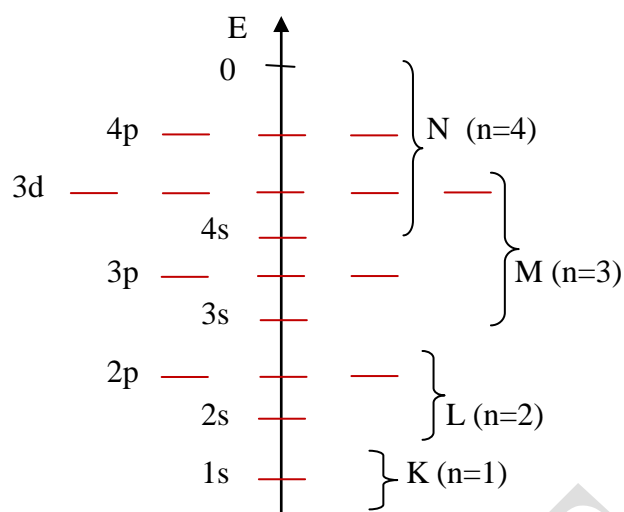
– Si deux sous-niveaux ont la même valeur de  $(n+l)$ ,  $E_{n,l}$  augmente avec la valeur de  $n$ .

**Exemple :**  $3p$  ( $3+1=4$ ), puis  $4s$  ( $4+0=4$ )

– On remarque que le sous-niveau  $4s$  ( $4+0=4$ ) a une énergie plus faible que le sous-niveau  $3d$  ( $3+1=4$ ).

**Exemple :**  ${}_{21}\text{Sc}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$

Diagramme énergétique de l'atome polyélectronique



## β) Règles de remplissage des sous-niveaux

- Principe de stabilité

On commence à occuper les O.A à partir de plus basses énergie par des  $e^-$ .

- Principe de Pauli (ou principe d'exclusion de Pauli 1925)

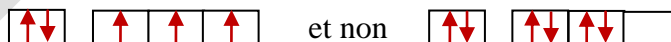
Dans un atome, deux électrons quelconques ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

Une orbitale atomique (case quantique) est définie par  $n$ ,  $l$  et  $m$ . On ne peut pas placer que deux électrons à spin différents ( $-1/2$ ,  $+1/2$ ) dans une même case quantique. Ces électrons sont appelés : électrons appariés ou électrons antiparallèles. Ils constituent une paire d'électrons ou un doublet.  $\uparrow\downarrow$

- Règle de Hund

On occupe le maximum d'O.A de même énergie (p, d, f) par des  $e^-$  spins à parallèles. Les électrons ne s'apparient en doublets que s'ils sont plus nombreux que les cases.

Exemple :  ${}_7\text{N}$  :



## γ) Couche de valence

Les électrons du niveau  $n$  le plus élevé, joue le rôle principal dans les réactions chimiques. Ce sont eux qui participent à la formation des liaisons chimiques. On appelle cette couche ou ce niveau :

« Couche de valence », « couche externe » ou « couche périphérique »

Dans cette couche, peuvent exister des doublets, des électrons célibataires, des cases vides déterminant des propriétés chimiques.

## θ) Etats ionisés

Pour un ion l'ordre de remplissage électronique est de la même façon, mais le nombre d'électrons à placer est différent de  $Z$ .

Exemple :  $\text{Cl}^-$  ( $Z+1 = 18 e^-$ ),  $\text{Ba}^{2+}$  ( $Z-2 = 54e^-$ )

φ) Etats excités

Dans un atome un ou plusieurs de leurs électrons peuvent se trouver à un niveau d'énergie supérieur. On appelle cet état « état excité » qui est instable et sa durée de vie est très courte.

Exemple :  ${}_{12}\text{Mg}$   $1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2$



Etat fondamentale

$1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^1 3p^1$



Etat excité

#### IV. Classification périodique

Dans ce paragraphe vous aurez l'impression qu'on va commencer à « faire de la chimie ».

La classification périodique est une véritable charte pour le chimiste.

Cette classification a été faite à partir des observations expérimentales bien avant la découverte de la structure des atomes.

Ultérieurement on a constaté qu'il existe une véritable liaison entre cette classification et la configuration électronique.

##### 1) Découverte des éléments

- Au 17<sup>ième</sup> siècle, sont recensés que 12 éléments dans la nature.
- Actuellement on connaît les éléments correspondant aux valeurs de  $Z=1$  à 112.

90 de ces éléments existent dans la nature, les autres ont été préparés artificiellement par des réactions nucléaires.

Les atomes lourds sont de plus en plus instables lorsque  $Z$  augmentent et subissent très rapidement une décomposition radioactive.

##### 2) Ancienne classification

- Depuis longtemps les chimistes ont aperçu que les éléments ont une certaine analogie entre leurs propriétés.

Exemple : Famille des halogènes : (chlore, brome et l'iode).

Famille des métaux alcalins : (lithium, sodium et potassium).

- Le nombre des éléments devient plus important, les chimistes les classent par ordre croissant de leurs masses atomiques.

Les propriétés d'un élément peuvent être pour un atome isolé, comme le rayon atomique, l'énergie d'ionisation, le nombre de liaisons qu'il peut former avec d'autres atomes.

Elles peuvent être aussi pour un corps simple ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , Fe, Mg...), comme les températures de changement d'état (Fusion, sublimation et ébullition).

- Mendeleïev (Russe) a proposé une classification périodique des 66 éléments connus à son époque. Il les a classés par ordre croissant de leurs masses atomiques, dans un tableau formé de lignes et de colonnes.

Sur une colonne sont placés les éléments qui ont des propriétés analogues tout en laissant des cases vides à compléter après (Ga et Sc).

Exemple : la colonne des gaz rares a été ajoutée en 1894 par Ramsay (Anglais)

### 3) Classification périodique moderne

La classification périodique actuelle découle de celle proposée par Mendeleïev. Actuellement un élément est défini par son numéro atomique  $Z$  et non par sa masse atomique qui peut varier (présence des isotopes). Cette classification est fondée sur l'ordre croissant de  $Z$ . Elle diffère de peu celle de Mendeleïev (quelque couples d'élément s'y trouvent inversés, I et Tl, K et Ar, Co et Ni).

L'allure générale de la classification périodique actuellement utilisée par les Chimistes :

- Les colonnes peuvent être désignées par leur numéro ( $1 \rightarrow 18$ ) ou bien par des chiffres Romains en sous-groupes A et B ( $I_A \rightarrow VIII_A$  et  $I_B \rightarrow VIII_B$ ) provenant de l'ancienne classification.
- Les lignes horizontales représentent les périodes ( $1 \rightarrow 7$ ).

Il est très utile de connaître les éléments des deux premières périodes : ( $Z=1 \rightarrow Z=10$ ), éventuellement la troisième période : ( $Z = 11 \rightarrow Z = 18$ ).

### 4) Etude des familles d'éléments

Le tableau périodique est formé de trois grandes familles : **Métaux, non métaux et gaz rares**. Une colonne constitue un groupe dont certains ont reçu un nom particulier : métaux alcalins (colonne 1), métaux alcalino-terreux (colonne 2), halogènes (colonne 17), les métaux de transition (colonne 3 à 10) et les gaz rares (colonne 18).

#### a) Les métaux

- Les métaux sont nombreux et se trouvent à gauche et au centre du tableau périodique.
- Ils sont tous solides à température ordinaire, sauf le mercure. (Gallium et Césium ont des points de fusion très bas respectivement  $29^\circ\text{C}$  et  $28^\circ\text{C}$ )
- Ils présentent un certain nombre de caractères communs, soit physique (conducteur de courant électrique), soit chimique (ont tendance à donner des ions positifs (cations)). Se sont des réducteurs.
- L'hydrogène constitue un cas particulier ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^-$ ).
- Les éléments de la série  $Z=58$  à  $71$  (Lanthanides ou terre rares) et ceux de la série  $Z=90$  à  $103$  (Actinides) sont aussi classés comme métaux.
- On peut identifier un métal en utilisant la règle de Sanderson :

Si le nombre d' $e^-$  de la couche externe est inférieur ou égal au numéro de la couche dans laquelle il se trouve cet élément.

Exemple : (Po,  $Z=84$ , 5<sup>ième</sup> période,  $5e^-$  dans la couche  $n=5$ )

(Na,  $Z=11$ , 3<sup>ième</sup> période,  $1e^-$  dans la couche  $n=3$ )

#### b) Les non-métaux

- Les non-métaux se situent à droite du tableau périodique sauf (colonne 18).
- Certains sont solides (soufre, phosphore, iode), d'autre gazeux ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ..), seul liquide ( $\text{Br}_2$ ).
- Les non-métaux ont un caractère opposé aux métaux (isolant).
- Ils ont tendance à donner des ions négatifs (anions). Ils sont oxydants.

## c) Les gaz rares

Les gaz rares appelés aussi gaz nobles ou inertes rassemblés dans la colonne 18.

## 5) Relation (classification périodique/configuration électronique des éléments)

La classification périodique des éléments est fondée sur des observations expérimentales et les configurations électroniques de ces mêmes éléments fondées sur un modèle théorique.

Il existe une parfaite correspondance entre la disposition des éléments du tableau périodique et l'ordre de remplissage des niveaux électroniques.

A case occupée par un élément est caractéristique de la nature s, p, d et f du niveau auquel se trouvent ses  $e^-$  de la plus haute énergie.

D'après la règle de Klechkowski et le principe d'exclusion de Pauli, le tableau est délimité en quatre blocs d'éléments.

— Bloc s ou éléments s

— Bloc d ou éléments de transition

— Bloc p ou éléments p

— Bloc f ou éléments f

- La place occupée par un élément dans le tableau périodique permet de retrouver sa configuration électronique.
- La configuration électronique d'un élément permet de retrouver sa place dans le tableau périodique.

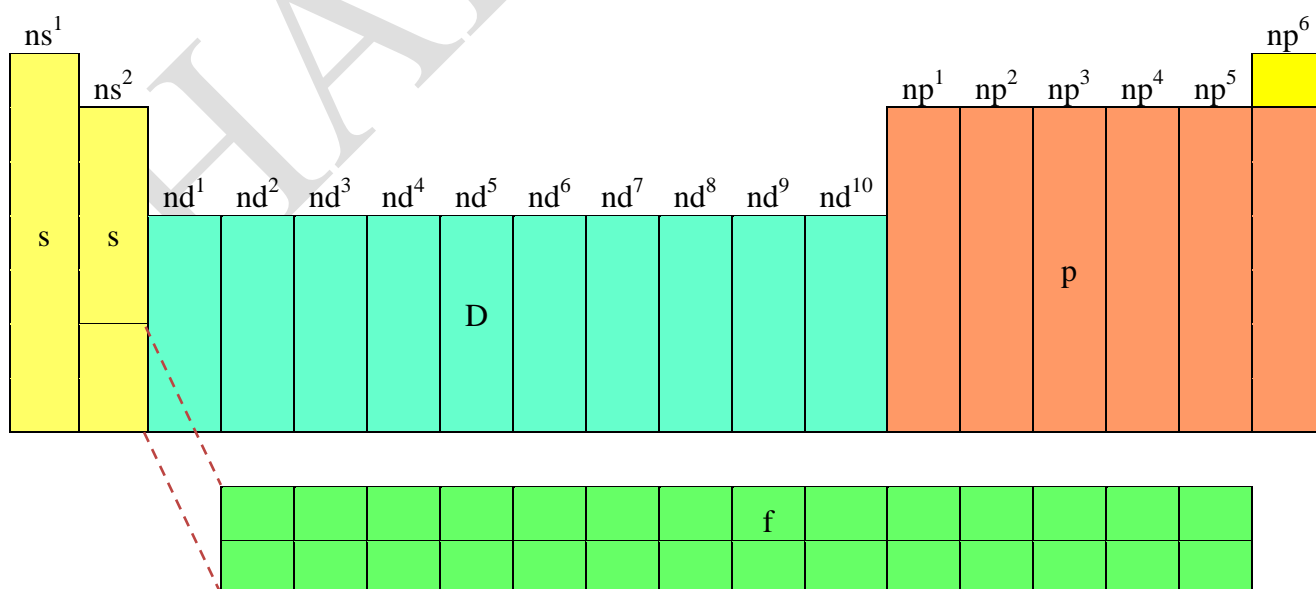
L'utilisation du tableau périodique ou la règle de Klechkowski sont deux méthodes totalement équivalentes, mais elles présentent des anomalies.

Exemple :

${}_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^1 3d^5$  est plus stable que :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^4$

${}_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^1 3d^{10}$  est plus stable :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^9$

Les sous-niveaux 5d et 6p reçoivent un  $e^-$  avant de compléter 4f et 5f.





## 6) Propriétés des éléments

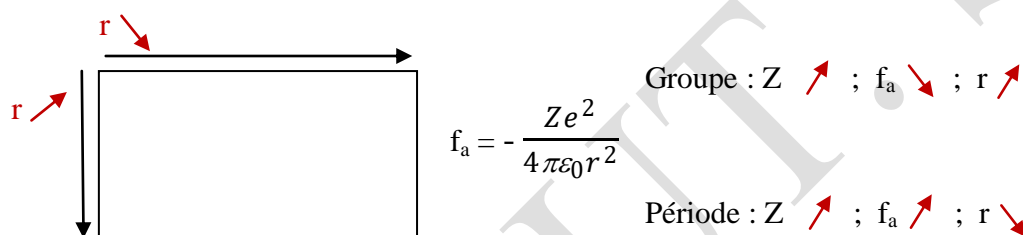
Les atomes qui ont la même couche de valence, ont des caractéristiques physiques ou chimiques analogues et qui présentent une périodicité en fonction de Z.

### a) Rayon atomique

Le rayon atomique dépend de la grosseur de l'atome et il varie d'une manière périodique en fonction de Z.

— Le rayon atomique diminue du premier au dernier élément d'une période (irrégularité pour les éléments des blocs d et f), puis augmente brusquement au début de la période suivante.

— Le rayon atomique des éléments d'un même groupe augmente avec Z.



### b) Energie d'ionisation

La transformation des atomes en ions joue un rôle très important dans la formation des corps composés et les réactions chimiques.

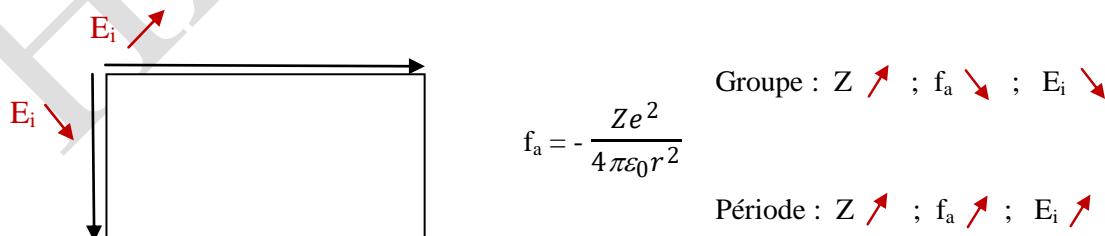
L'enlèvement d'électrons de l'atome se fait par dépense d'énergie appelée :

« Energie d'ionisation »

L'énergie nécessaire à la première ionisation varie beaucoup selon les atomes d'une manière périodique en fonction de Z.

— L'énergie d'ionisation augmente dans l'ensemble au cours d'une période (à quelques anomalies près) puis diminue brusquement lors du passage à la période suivante.

— L'énergie d'ionisation des éléments d'un même groupe diminue avec Z.



- Pour le bloc s, ce sont les  $e^-$  « ns » qui partent les premiers.
- Pour le bloc p, ce sont les  $e^-$  « np » qui partent les premiers.
- Pour le bloc d, ce sont les  $e^-$  « ns » qui partent les premiers par rapport aux électrons « (n-1)d ».

**Exemple :**  ${}_{26}\text{Fe} : {}_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^6 \Rightarrow {}_{26}\text{Fe}^{2+} : {}_{18}[\text{Ar}] 4s^0 3d^6$  ;  ${}_{26}\text{Fe}^{2+} : {}_{18}[\text{Ar}] 4s^0 3d^6$



# Tableau Périodique

 Maître de Conférences - *Slimane HADJOUT* - Septembre 2006

Maître de Conférences - <i>Slimane HADJOUT</i> - Septembre 2006												18 / VIII																			
1 / IA												2																			
1 H 1.008		2 He 4.003																													
3 Li 6.941		4 Be 9.012																													
11 Na 22.99		12 Mg 24.30																													
19 K 39.10		20 Ca 40.08																													
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62																													
55 Cs 123.9		56 Ba 137.3																													
87 Fr 223.0		88 Ra 226.0																													
13 B 10.81		14 C 12.01		15 N 14.01		16 O 16.00		17 F 19.00		18 Ne 20.18																					
21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.39		31 Ga 69.72		32 Ge 72.61		33 As 74.92		34 Se 78.96		35 Br 79.91		36 Kr 83.08	
39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.94		43 Tc 97.9		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
71 La 138.9		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.9		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po 209.0		85 At 210.0		86 Rn 222.0	
89 Ac 227.0		90 Th 232.0		91 Pa 231.0		92 U 238.0		93 Np 237.1		94 Pu 242.1		95 Am 243.1		96 Cm 247.1		97 Bk 247.1		98 Cf 251.1		99 Es 252.1		100 Fm 257.1		101 Md 258.1		102 No 259.1		103 Lr 260.1			

HADJOUT.S