

# Thème 1 : Atomistique

## *Chapitre 1 : Structure de l'atome*

## *Chapitre 2 : Tableau périodique*

## *Chapitre 3 : Liaison chimique et solvants*

# Structure de l'atome

## 1. Les constituants de l'atome

L'atome est l'unité de base de la matière. Il est lui-même constitué de particules subatomiques: les électrons, les protons et les neutrons.

### 1.1 L'électron :

En 1897, le physicien anglais **Thomson** découvre l'électron, une particule élémentaire chargée négativement constituant l'atome. L'expérience menée par **Thomson** l'a conduit à déterminer le rapport  $\frac{e}{m}$ . Par la suite, **Millikan** (1909) a pu déterminer la charge élémentaire.

Charge :  $-e = -1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$     Masse  $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ .

### 1.2 Le noyau :

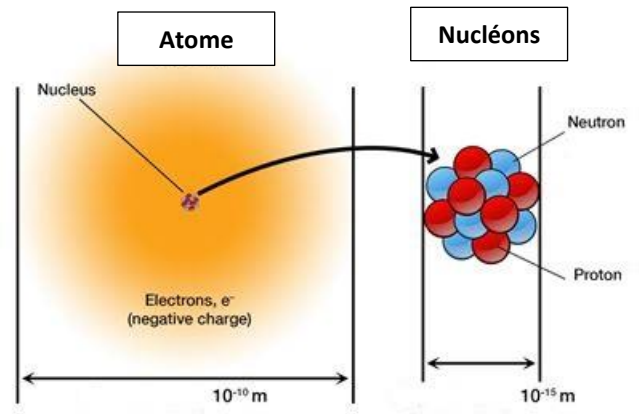
L'électron ne peut pas être la seule particule chargée de l'atome. Celui-ci, étant électriquement neutre, doit également contenir des particules chargées positivement. En 1911, le physicien anglais **Rutherford** découvre le noyau atomique. Il conclut que la charge positive et la majeure partie de la masse de l'atome sont concentrées dans un très petit volume : le noyau, tandis que les électrons gravitent autour de celui-ci.

Le proton : la charge positive du noyau est due à des particules appelées protons, dont la charge est égale (en valeur absolue) à celle de l'électron, mais dont la masse est beaucoup plus importante.

Charge :  $e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$     Masse  $m_p = 1.673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  (1837 fois supérieure à celle de l'électron).

Le neutron : En 1932, l'expérience de **Chadwick** met en évidence une troisième particule subatomique, le neutron. Cette particule est dépourvue de charge et possède une masse très proche de celle du proton.

Charge :  $0 \text{ C}$     Masse  $m_n = 1.675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .



La taille d'un atome est de l'ordre de l'angström ( $10^{-10}$  m). Un atome est formé d'un noyau chargé positivement, où est concentrée presque toute sa masse (plus de 99,9 %). Les protons et les neutrons, appelés **nucléons**, constituent ce noyau. Autour de celui-ci se déplacent des électrons chargés négativement. Ainsi, un atome est principalement constitué de vide. Les propriétés des particules subatomiques sont résumées comme suit :

Particule	Masse/(kg)	Charge/(C)
Électron	$9.10938 \cdot 10^{-31}$	$-1.602 \cdot 10^{-19}$
Proton	$1.67262 \cdot 10^{-27}$	$+1.602 \cdot 10^{-19}$
Neutron	$1.67493 \cdot 10^{-27}$	0

### 1.3 Caractéristiques d'un atome :

#### Le numéro atomique Z :

Le numéro atomique, (noté  $Z$ ) correspond au nombre de protons situés dans le noyau. Les propriétés chimiques d'un élément dépendent essentiellement de ce nombre.

Atome : électriquement neutre  $\longrightarrow$  nombre de protons = nombre d'électrons

Ion : électriquement chargé  $\longrightarrow$  nombre de protons  $\neq$  nombre d'électrons

#### Le nombre de masse A :

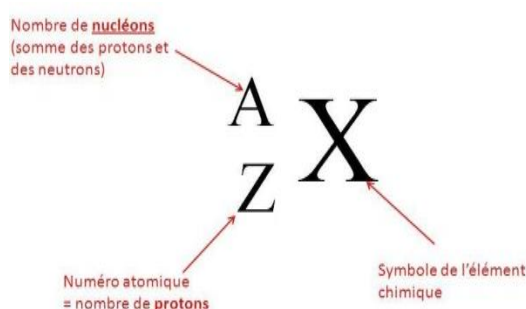
Le nombre de masse (noté  $A$ ) est le nombre total de nucléons présents dans le noyau.

$A = Z + N$  avec  $Z$  : nombre de protons ;  $N$  : nombre de neutrons et  $A$  : nombre de nucléons.

### 1.4 L'élément chimique :

Chaque valeur du numéro atomique  $Z$  définit un élément chimique. Un élément chimique regroupe tous les atomes et les ions qui ont le même nombre de protons. Deux éléments chimiques différents ont obligatoirement deux numéros atomiques différents.

Un élément et les atomes correspondants sont représentés par le même symbole noté  $X$ . ce symbole s'écrit toujours avec une lettre majuscule, éventuellement suivie d'une lettre minuscule (O pour l'oxygène, C pour le carbone, Ca pour le calcium, Cl pour le chlore, etc.) Il est symbolisé par :



Exemples :  $^{16}_8\text{O}$  ;  $^{12}_6\text{C}$  ;  $^{35}_{17}\text{Cl}$  ; etc

On connaît actuellement 118 éléments différents, classés dans le tableau périodique. Les éléments dont  $Z \leq 94$  existent naturellement sur Terre, tandis que ceux dont  $Z \geq 95$  sont artificiels. Ces éléments constituent la base des corps simples ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , Cu, Zn....) et des corps composés ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .....)

### 1.5 Les isotopes :

On appelle isotopes les atomes qui possèdent le même nombre de protons  $Z$ , mais un nombre différent de neutrons  $N$ , et par conséquent un nombre de masse  $A$  distinct. Un élément peut avoir un ou plusieurs *isotopes*.

Exemple : l'hydrogène possède un numéro atomique ( $Z=1$ ), ce qui signifie qu'il a un seul proton dans son noyau. Cependant, le nombre de neutrons peut varier, donnant ainsi trois isotopes de l'élément hydrogène:  $^3_1\text{H}$  ;  $^2_1\text{H}$  et  $^1_1\text{H}$ . L'hydrogène  $^1_1\text{H}$  est l'isotope le plus abondant et il possède zéro neutron ( $N=0$ ). Le deutérium  $^2_1\text{H}$  est un autre isotope de l'hydrogène, moins abondant qui contient un seul neutron ( $N=1$ ). Il existe également un troisième isotope, le tritium  $^3_1\text{H}$  qui contient deux neutrons ( $N=2$ ).

### 1.6 L'unité de masse atomique :

Étant donné que la masse des atomes est extrêmement faible, les chimistes ont développé leur propre système de mesure. L'unité de masse atomique (uma) est une unité de mesure standard utilisée pour exprimer la masse des atomes. Par convention, un atome de carbone  $^{12}_6\text{C}$ , qui contient six protons et six neutrons a une masse de 12 [uma]. L'unité de masse atomique est définie comme le  $(1/12)^{\text{ème}}$  de la masse de cet atome.

$$1 \text{ u m a} = \frac{1}{12} \times m_{\text{C}} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_A} = 1.661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Exemple :

particule	masse / kg	masse / [uma]
proton	$1.672 \cdot 10^{-27}$	1.007
neutron	$1.674 \cdot 10^{-27}$	1.008
électron	$9.109 \cdot 10^{-31}$	$5.47 \cdot 10^{-4}$

### 1.7 La masse atomique :

La masse atomique d'un élément est la moyenne des masses de ses isotopes pondérée par leur abondance relative.

$$M(X) = \sum M_i \frac{x_i}{100}$$

$m_i$  : masse de l'isotope       $x_i$  : abondance naturelle de l'isotope

Exemple :

isotope	masse atomique $M_i$ [uma]	abondance $x_i$ %
$^{37}_{17}\text{Cl}$	36.97	24.23
$^{35}_{17}\text{Cl}$	34.97	75.77

$$M(\text{Cl}) = 36.97 \times \frac{24.23}{100} + 34.97 \times \frac{75.77}{100} = 35.45 \text{ [uma]}$$

## 1.8 Mole d'atomes – Masse molaire atomique :

À notre échelle, on résonne sur une certaine quantité de matière appelée mole. Une mole d'atomes est la quantité de matière contenant autant d'atomes qu'il y en a dans 12 g de carbone  $^{12}\text{C}$ . Le nombre d'atomes contenus dans 12 g d'atomes de carbone, est le nombre d'Avogadro  $N_A$  et qui vaut  $N_A = 6.0221 \cdot 10^{23}$ .



La masse d'une mole d'atome d'un élément est appelée masse molaire atomique exprimée en  $\text{g mol}^{-1}$ . Dans le cas général, un élément chimique possède un ou plusieurs isotopes. La masse molaire atomique de cet élément est alors la somme des masses molaires des différents isotopes affectées des différentes abondances relatives de ces isotopes.

## 2. Les postulats de Bohr

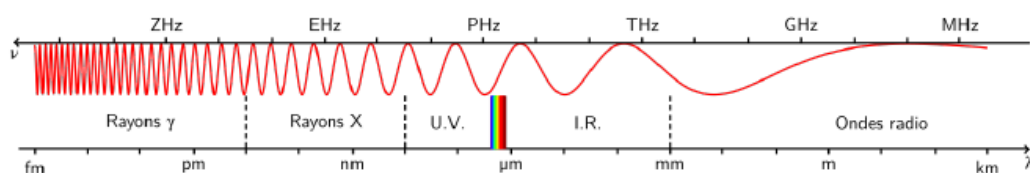
### 2.1 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :

Un rayonnement électromagnétique est une onde caractérisée par :

- sa célérité  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- sa fréquence  $\nu$  en  $(\text{s}^{-1})$
- sa longueur d'onde  $\lambda$  en (m)

Ces trois grandeurs sont liées par la relation  $c = \lambda \nu$

Les ondes électromagnétiques sont classées en domaines en fonction de la longueur d'onde. Le domaine du visible se situe entre  $4 \cdot 10^{-7} \text{ m}$  (400 nm) et  $7 \cdot 10^{-7} \text{ m}$  (700 nm).



*Domaines du spectre électromagnétique*

La matière (les atomes), interagit avec le rayonnement de deux manières :

- Absorption : l'ensemble des radiations absorbées forme le spectre d'absorption.
- Émission : les radiations émises forment le spectre d'émission. Ce dernier peut être continu (rayonnement solaire) ou discontinu (spectre de raies), l'atome d'hydrogène par exemple.

Lorsqu'un atome est soumis à une forte élévation de température ou à une décharge électrique il peut absorber de l'énergie. L'électron de cet atome passe alors à un niveau énergétique plus élevé, appelé état excité. Il a tendance à revenir à son état initial (état fondamental) qui est évidemment le plus stable en émettant de l'énergie sous forme d'une onde électromagnétique (radiation). L'ensemble des radiations émises constitue le spectre d'émission.

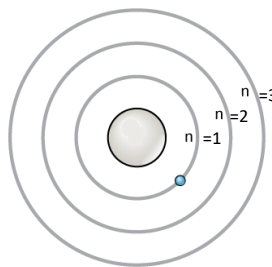


*Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène*

Les propriétés des ondes électromagnétiques peuvent être interprétées en supposant que les radiations sont constituées par un faisceau de corpuscules appelées photons dont l'énergie  $E$  est donnée par :  $E = h \nu$  où  $h$  est la constante de Planck qui vaut  $6,62 \times 10^{-34}$  J.s et  $\nu$  est la fréquence de l'onde émise. Ainsi l'énergie émise par un atome lors d'une transition électronique est quantifiée.

## 2.2 Postulats de Bohr :

**Niels Bohr** adopte le modèle planétaire. Selon ce modèle, les électrons se déplacent sur des orbites situées à des distances bien déterminées du noyau, car leur énergie n'est pas continue mais quantifiée. Ce modèle a permis d'interpréter le spectre d'émission des atomes. Il repose sur trois postulats :



○ Premier Postulat :

À un état énergétique particulier correspond une orbite circulaire sur laquelle l'électron circule. Sur une même orbite, l'électron n'émet pas et n'absorbe pas de l'énergie qui reste alors constante : état stationnaire.

○ Deuxième postulat :

Seules certaines orbites sont stables pour l'électron. Si  $n$  représente le numéro de l'orbite, Bohr admet que le moment cinétique ( $m \times v \times r$ ) de l'électron est un multiple entier de  $\frac{h}{2\pi}$  soit :

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

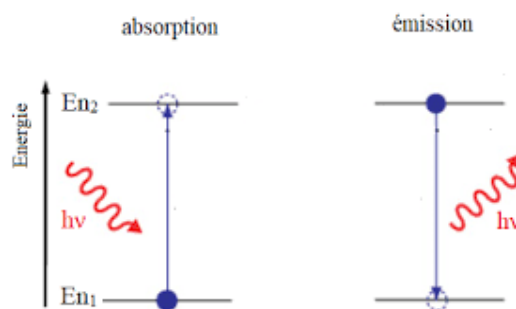
Où  $m$  : la masse de l'électron (kg) ;  $h$  : la constante de Planck ( $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ) ;

$v$  : la vitesse de l'électron ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ;  $n$  : numéro de l'orbite (nombre entier) ;  $r$  : le rayon de l'orbite

On dit que le moment cinétique de l'électron est quantifié.

○ Troisième postulat :

Lorsqu'un électron effectue une transition d'un niveau à un autre, il absorbe ou émet sous forme de rayonnement une énergie  $\Delta E$  égale à  $h \nu$  :



$$\Delta E = | E_{n2} - E_{n1} | = h \nu$$

$E_{n2}$  : Énergie de l'orbite  $n_2$

$E_{n1}$  : Énergie de l'orbite  $n_1$

$\nu$  : fréquence du rayonnement

$h$  : constante de Planck

### 2.3 Les expressions d'énergie $E_n$ et de rayon $r_n$ des orbites de l'atome d'hydrogène :

Le deuxième et le troisième postulat de Bohr et la mécanique classique, ont permis de déterminer l'énergie d'une orbite :



$$E_n = \frac{-13.6}{n^2} = \frac{E_1}{n^2} \quad \text{en (eV)}$$

Le rayon de l'orbite numéro  $n$  est donné par la relation suivante :

$$r_n = 0.529 \times n^2 = a_0 \times n^2 \quad \text{en (\AA)}$$

- $n$  est un entier strictement positif, appelé nombre quantique principal.
- $a_0$  est appelé le rayon de Bohr et vaut  $0.529 \text{ \AA}$
- $n = 1$  correspond à l'état fondamental, c'est l'état le plus stable où l'énergie est minimale  $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ , et pour lequel l'électron occupe l'orbite la plus proche du noyau  $r_1 = 0.529 \text{ \AA}$ .
- $n > 1$  ces états sont qualifiés d'états excités.

*Remarque :* l'état d'énergie  $E=0$  qui correspond à  $n \rightarrow \infty$  correspond à un électron libre de toute contrainte électrostatique. C'est l'état d'ionisation.

$$\circ \quad 1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J} ; \quad 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

## 2.4 Énergie et rayon des orbites des ions hydrogénoïdes :

Un hydrogénoïde  ${}_Z\text{X}^{(Z-1)+}$  est un atome ou ion qui possède un seul électron. À l'exception de l'atome d'hydrogène, ce sont toujours des ions.

Exemple:  ${}_1\text{H}$ ;  ${}_2\text{He}^+$ ;  ${}_3\text{Li}^{2+}$ ;  ${}_4\text{Be}^{3+}$   ${}_5\text{B}^{4+}$  .....

Les spectres d'émission des hydrogénoïdes sont parfaitement comparables à celui de l'hydrogène. Ils peuvent être traités par la théorie de Bohr.

Pour un hydrogénoïde, les expressions des énergies sont multipliées par  $Z^2$  et celles des rayons sont divisées par  $Z$  :

$$E_n = \frac{-13.6 \times Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

et

$$r_n = 0.529 \times \frac{n^2}{Z} \text{ (\AA)}$$

## 3. L'atome selon la modèle quantique

Le modèle de Bohr interprète parfaitement le comportement de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes mais échoue complètement à interpréter les spectres d'émissions des atomes polyélectroniques et à expliquer la formation des liaisons chimiques. Il ne parvient non plus à

justifier l'apparition du doublement des raies spectrales sous l'effet d'un champ magnétique intense. C'est la physique classique qui est mise en cause. Cette dernière traite les phénomènes lumineux tantôt en tant qu'une onde, tantôt en tant que corpuscule. La mécanique quantique unifie les deux aspects.

### 3.1 Dualité onde-corpuscule : hypothèse de De Broglie

Selon **Maxwell** (1861) la lumière est décrite comme une radiation électromagnétique. En d'autre terme la lumière est caractérisée par une onde de longueur d'onde  $\lambda$  et de fréquence  $\nu$  tel que  $\lambda = c/\nu$  où  $c$  est la célérité de la lumière.

Selon **Planck** les radiations électromagnétiques sont des flux de paquets d'énergie électromagnétique de fréquence  $\nu$  et d'énergie  $E$  tel que  $E = h \nu$  ( $h$  est la constante de Planck). Il s'agit là d'une description quantique de la lumière. Ces paquets furent appelés photons par **Einstein**. Un photon de fréquence  $\nu$  a une énergie  $E$  donnée par  $E = h\nu$ .

En conséquence à partir de 1900 la lumière possède un caractère ondulatoire et corpusculaire : c'est la dualité onde corpuscule.

**Louis De Broglie** (1924) propose de généraliser cette hypothèse : à toute particule de masse  $m$  et de vitesse  $v$ , on peut associer une onde de matière dont la longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par la relation :

$$\lambda = \frac{h}{m \times v}$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde associée (en m),  $m$  la masse de la particule (en kg),  $v$  la vitesse de la particule (en  $\text{m.s}^{-1}$ ) et  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ ).

Notons que dans cette relation le terme  $\lambda$  est associé à un phénomène ondulatoire et le terme  $m v$  qui représente tout simplement la quantité de mouvement du corpuscule est associé plutôt à un corpuscule de masse  $m$  et de vitesse  $v$ . Il s'agit là d'une confirmation de la dualité onde corpuscule.

L'hypothèse de **De Broglie** a été appliquée à l'électron considéré comme un corps corpusculaire. Selon cette hypothèse un électron de vitesse  $v$  peut être décrit comme une onde de longueur  $\lambda$  tel que :  $\lambda = h/(m v)$

Exemple 1 : un électron ayant une vitesse de  $2.2 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$  peut être assimilé à une onde de longueur d'onde  $\lambda = 3.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  cette valeur est comparable à la taille d'un atome.

Exemple 2 : pour une bille de 1 g roulant à la vitesse de 1 cm.s<sup>-1</sup> la longueur de l'onde associée vaut  $\lambda = 7 \cdot 10^{-29}$  m. Cette valeur est tellement petite qu'elle est indétectable.

Ces deux exemples montrent que l'hypothèse de **De Broglie** est seulement applicable au corps corpusculaire et non aux objets pesants. L'aspect ondulatoire est négligeable pour les corps matériels à l'échelle macroscopique.

### 3.2 Principe d'incertitude de Heisenberg :

Ce principe s'annonce ainsi :

Il est impossible de connaître simultanément et avec précision aussi grande que l'on veut, position et vitesse d'une particule en mouvement.

Mathématiquement cela se traduit par l'inégalité de **Heisenberg** :

$$\Delta x \times \Delta v \geq \frac{h}{2 \times \pi \times m}$$

Où h est la constante de Planck ( $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  J.s); m est la masse de la particule ;  $\Delta x$  est l'incertitude sur la position et  $\Delta v$  est l'incertitude sur la vitesse.

Autrement dit, à *l'échelle microscopique* on ne peut pas connaître à la fois et avec précision la position et la vitesse d'une particule. En mécanique quantique, on ne parle plus de trajectoire mais de probabilité de présence.

### 3.3 Équation d'onde de Schrödinger

Pour associer les aspects corpusculaire et ondulatoire de la matière, on est amené à poser que le comportement d'un corpuscule se déduit à partir d'une onde monochromatique définie en chaque point par une fonction  $\phi(x, y, z, t)$  et dont la fréquence est donnée par la relation de De Broglie. On peut écrire :

$$\phi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{-2i\pi t}$$

$\psi(x, y, z)$  est l'amplitude de l'onde.

**Schrödinger** montre que :

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad \Delta \text{ est l'opérateur Laplacien : } \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

Avec  $\psi$  est la fonction d'onde du système au point (x, y, z) ; E son énergie totale, V son énergie potentielle.

### ***Propriétés de la fonction propre***

À signaler que  $\psi$  la fonction d'onde n'a pas de signification physique. Par contre le carré de son module  $|\psi|^2$  correspond à la densité de probabilité de présence (la probabilité dP de trouver l'électron dans le volume élémentaire dV autour d'un point M)

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

Les solutions de l'équation de Schrödinger doivent satisfaire à un certain nombre de conditions :

- la fonction  $\psi$  doit être unique, finie et continue par rapport à x, y et z.
- la fonction  $\psi$  doit satisfaire à la condition de normalisation :  $P = \int_{\text{espace}} |\psi|^2 dV = 1$

Autrement dit, puisque l'électron existe dans l'espace, l'intégration de la relation ci-dessus sur tout l'espace doit être égale à 1 (la probabilité de trouver l'électron vaut 1). Notons que la probabilité de présence de l'électron tend vers 0 lorsque r tend vers l'infini  $\infty$ .

Il en résulte que l'équation de Schrödinger n'admet de solutions que pour certaines valeurs d'énergie. La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à un nombre infini de solutions : les solutions appelées fonctions propres  $\Psi_i$  forment une suite discrète : ( $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n, \dots$ ).

Les valeurs des énergies appelées énergies propres  $E_i$  associées à chaque fonction propre forment également une suite discontinue : ( $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n, \dots$ ).

Pour un atome d'hydrogène ( $Z=1$ ), ou plus généralement pour un ion hydrogénoïde, on retrouve la même expression que celle déterminée par **Bohr**, bien que les deux modèles soient totalement différents :

$$E_n = \frac{-13.6}{n^2} Z^2 \text{ (e.V)}$$

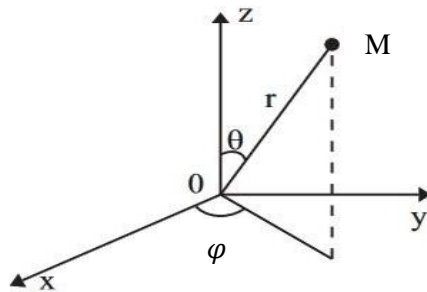
### **3.4 Système monoélectronique :**

#### ***Equation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène***

L'atome d'hydrogène est constitué d'un électron et d'un noyau comportant un seul proton. Nous considérons que le noyau est fixe et constitue l'origine du repère. L'utilisation des

coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$  au lieu des coordonnées cartésiennes  $(x, y, z)$  est plus adaptée.

Changement de variables :  $\Psi(x, y, z) \longrightarrow \Psi(r, \theta, \varphi)$



$$x = r \cos \varphi \sin \theta$$

$$y = r \sin \varphi \sin \theta$$

$$z = r \cos \theta$$

$$\theta \in [0, \pi] \quad \varphi \in [0, 2\pi]$$

$$r \in [0, +\infty[$$

L'expression du Laplacien en coordonnées sphériques est :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

L'équation de **Schrödinger** s'écrit :

$$\frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

L'énergie potentielle  $V$  de ce système est donnée par l'expression suivante :

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

**Orbitale atomique et nombres quantiques  $n, l, m_l$  :**

La résolution de l'équation de **Schrödinger** ne peut se faire qu'en coordonnées sphériques, car dans ce système les variables se séparent. La fonction  $\psi$  s'écrit comme le produit de deux fonctions respectivement :

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$R_{n,l}(r)$  est la partie radiale et  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  est la partie angulaire.

$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$  est caractérisée par trois nombres quantiques entiers ( $n, l$  et  $m_l$ ) et définit ce que l'on appelle orbitale atomique. Une orbitale atomique O.A est définie comme une région de l'espace où l'électron a une probabilité de présence de plus de 90%. C'est aussi le lieu formé de points de l'espace où la valeur de  $|\psi|^2$  (densité de probabilité) est constante.

- nombre quantique principal  $n$  :  $n > 0$

C'est un entier positif non nul, introduit par la partie radiale  $R_{n,l}(r)$  de la fonction propre  $\psi$ . Il caractérise les couches électroniques (ou niveaux d'énergie). Les couches électroniques sont généralement symbolisées par des lettres. Il donne une idée du volume de l'orbitale atomique, plus  $n$  est grand, plus le volume augmente.

<b>n</b>	1	2	3	4	5
<b>Couche</b>	K	L	M	N	O

- Le nombre quantique secondaire ou azimutal  $l$  :

Il est introduit par la partie angulaire  $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  de la fonction propre  $\psi$ , et prend des valeurs entières comprises entre 0 et  $(n-1)$ . Il quantifie la valeur du moment cinétique de l'électron. Il caractérise les sous-couches (ou les sous-niveaux d'énergie). Il détermine les formes dans l'espace des orbitales atomiques.

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

La couche électronique  $n$  comprend  $n$  sous-couches. Chacune possède une notation selon la valeur de  $l$  :

<b><math>l</math></b>	0	1	2	3	4
<b>Sous-couche</b>	s	p	d	f	g

- Le nombre quantique magnétique  $m$  ou  $m_l$  :

Il est introduit par la partie angulaire  $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  de la fonction propre  $\psi$ , lorsque  $n$  et  $l$  sont fixés. IL prend les valeurs entières comprises entre  $-l$  et  $+l$ . Il caractérise la projection du moment cinétique orbital sur une direction de référence. À une valeur de  $n$  correspond  $n$  valeurs de  $l$  et à une valeur de  $l$  correspond  $(2l+1)$  valeurs de  $m$ .

$$-l \leq m_l \leq +l$$

Le triplet  $(n, l, m_l)$  définit complètement l'orbitale atomique  $\Psi_{n,l,m_l}$ . Au lieu d'utiliser les nombres quantiques pour caractériser une orbitale atomique, on utilise les notations s, p, f, d précédées du nombre quantique principal  $n$ .

$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$	→	orbitale 1s
$n = 2$	$l = 0$	$m_l = 0$	→	orbitale 2s
	$l = 1$	$m_l = -1, 0, 1$	→	3 orbitales 2p
$n = 3$	$l = 0$	$m_l = 0$	→	orbitale 3s
	$l = 1$	$m_l = -1, 0, 1$	→	3 orbitales 3p
	$l = 2$	$m_l = -2, -1, 0, 1, 2$	→	5 orbitales 3d

- Nombre quantique de spin  $s$  :

Les observations expérimentales ont poussé à admettre que pour décrire complètement l'état d'un électron, il est nécessaire de préciser la valeur d'un quatrième nombre quantique  $s$ . Il caractérise le sens de rotation de l'électron sur lui-même. Ce nombre peut être égal à  $s = +\frac{1}{2}$  (noté  $\uparrow$ ) ou  $s = -\frac{1}{2}$  (noté  $\downarrow$ ).

En résumé :

- Le nombre quantique principal  $n$  définit une couche électronique  $n \geq 1$ .
- Le nombre quantique secondaire  $l$  définit une sous-couche électronique  $0 \leq l \leq n-1$ .
- Chaque sous-couche  $l$  se subdivise en orbitales atomiques, de même niveau d'énergie mais qui correspondent à des nombres quantiques magnétiques  $m_l$  différents  $-l \leq m_l \leq l$ .
- Chacune de ces orbitales atomiques, peut contenir au maximum 2 électrons de spin opposés  $s = +\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ .
- Chaque électron est identifié par quatre nombres quantiques ( $n, l, m, s$ ).

<b>n</b>	<b>l</b>	<b>m</b>	<b>Fonction</b>	<b>Nomenclature : O. A</b>
1	0	0	$\Psi_{1,0,0}$	1s
2	0	0	$\Psi_{2,0,0}$	2s
2	1	+1	$\Psi_{2,1,1}$	$2p_z$
		0	$\Psi_{2,1,0}$	$2p_y$
		-1	$\Psi_{2,1,-1}$	$2p_x$
3	0	0	$\Psi_{3,0,0}$	3s

3	1	+1	$\Psi_{3,1,1}$	$3p_z$
		0	$\Psi_{3,1,0}$	$3p_y$
		-1	$\Psi_{3,1,-1}$	$3p_x$
3	2	+2	$\Psi_{3,2,2}$	$3d_{z^2}$
		+1	$\Psi_{3,2,1}$	$3d_{x^2-y^2}$
		0	$\Psi_{3,2,0}$	$3d_{yz}$
		-1	$\Psi_{3,2,-1}$	$3d_{xz}$
		-2	$\Psi_{3,2,-2}$	$3d_{xy}$

### Dégénérescence

Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie d'une orbitale atomique ne dépend que de n :

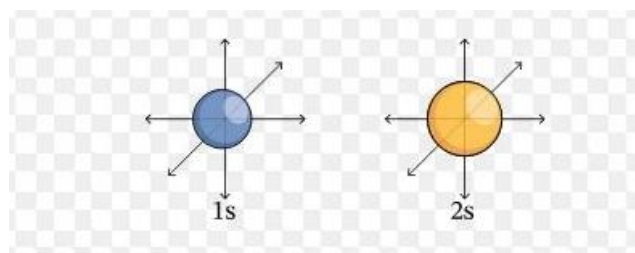
$$E_n = \frac{-13.6}{n^2} \text{ (e.V)}$$

Lorsque les fonctions propres sont associées à la même valeur propre  $E_n$  on parle alors de la dégénérescence. On peut vérifier que le degré de dégénérescence d'un niveau n est de l'ordre  $n^2$ .

### Représentation des Orbitales Atomiques

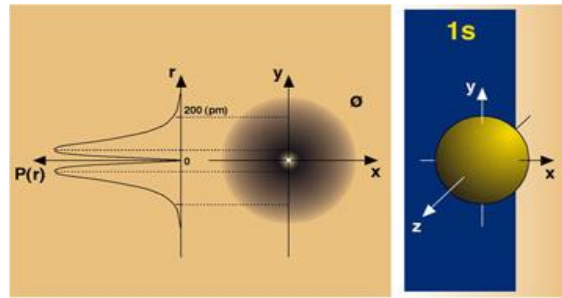
- Orbitales n s :

Les orbitales n s sont caractérisées par  $l = 0$  et  $m = 0$ . Elles sont de symétrie sphérique.



On constate que la taille de l'orbitale augmente, lorsque n augmente.

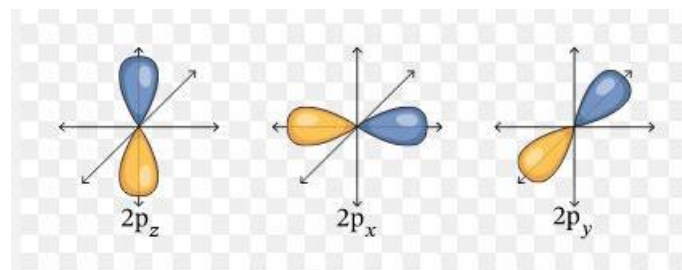




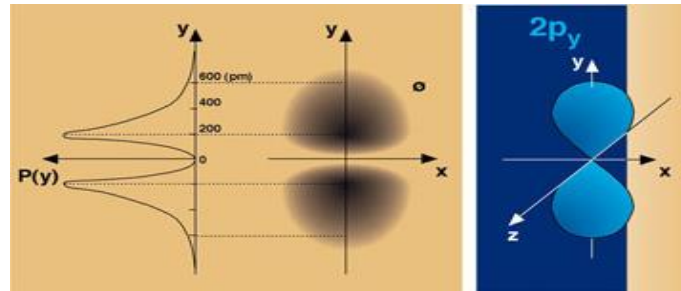
La courbe à gauche sur l'illustration représente la probabilité radiale  $P(r)$ : elle correspond à la chance de rencontrer un électron à une distance  $r$  du noyau. Remarquons que  $P(r)$  est nulle pour  $r = 0$  et pour  $r$  tendant vers l'infini. Elle passe par un maximum qui se situe à  $r = a_0 = 53$  pm, qui est aussi la valeur du rayon de l'orbite dans le modèle de Bohr. Au milieu, on représente un diagramme de contour (= coupe du nuage de charge électronique) pour l'orbitale 1s. La densité des points suggère la plus ou moins grande densité électronique. La ligne en pointillé autour de 200 pm délimite le domaine de probabilité de 90%. Il y a 90% de chance que l'électron se trouve dans cette zone située entre le noyau et cette limite fictive.

#### ○ Orbitales n p :

Les orbitales n p existent pour  $n \geq 2$ . Elles sont obtenues pour  $l = 1$ . L'orientation de chaque orbitale est décrite par  $m_l$  qui peut avoir trois valeurs possibles -1, 0 ou 1. Donc nous avons trois orbitales n p ayant la même forme (deux lobes centrés sur un axe commun),  $p_x$  suivant l'axe des x,  $p_y$  suivant l'axe des y et  $p_z$  suivant l'axe des z.



Les orbitales n p possèdent la symétrie cylindrique autour de chacun des axes et admettent un plan nodal (celui qui passe par le noyau), dans lequel la densité électronique (la probabilité de trouver un électron) est nulle.



#### 4.5 Les atomes polyélectroniques :

Pour les atomes qui possèdent plus d'un électron, la résolution de l'équation de **Schrödinger** devient plus complexe à cause des interactions entre les électrons. Il n'est pas possible de décrire un électron indépendamment des autres. Par conséquent des approximations doivent être effectuées.

##### *Approximation orbitale :*

L'approximation orbitale consiste à écrire une fonction polyélectronique  $\psi$  sous la forme d'un produit de fonction monoélectronique  $\chi$ .

Si on considère le cas le plus simple, l'atome d'hélium ( $Z=2$ ) qui comporte deux électrons, la fonction d'onde  $\psi$  qui décrit ce système dépend des coordonnées des deux électrons :  $(r_1, \theta_1, \varphi_1)$  et  $(r_2, \theta_2, \varphi_2)$ .  $\psi$  est donc une fonction de six variables  $\psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2)$ . On fait l'approximation que les électrons dans un atome polyélectronique se trouvent dans des orbitales atomiques qui ressemblent à celles de l'atome d'hydrogène. Donc la fonction d'onde polyélectronique  $\psi$  s'écrit sous la forme d'un produit de fonctions d'onde monoélectronique  $\chi$  tel que:

$$\psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) = \chi(r_1, \theta_1, \varphi_1) \cdot \chi(r_2, \theta_2, \varphi_2)$$

$\chi$  désigne une fonction d'onde décrivant le comportement d'un seul électron, elle est appelée orbitale atomique.

##### *Nomenclature et propriétés des orbitales atomiques :*

Pour les systèmes monoélectroniques, les valeurs propres ne dépendent que du nombre quantique principal n :

$$E_n = \frac{-13.6}{n^2} \text{ e.V}$$

Dans le cas des atomes polyélectroniques, l'énergie des O.A dépend des nombres quantiques n et l. Ainsi à chacune des fonctions 1s, 2s, 2p, 3s... correspond une énergie par ordre croissant :  $E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p}$

- Pour une même valeur de l l'énergie de l'O.A augmente avec n :

$$l = 0 : E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$$

- Pour une même valeur de n, l'énergie de l'O.A augmente avec l :

$$n = 3 : E_{3s}(l = 0) < E_{3p}(l = 1) < E_{3d}(l = 2)$$

Les électrons seront classés dans ces niveaux, on adopte la même nomenclature des O.A que celle d'un système monoélectronique.

## 4. Configuration électronique d'un atome :

### 4.1 Règles de remplissage :

Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoatomique dans un état donné, consiste à indiquer la répartition des électrons au sein des différentes orbitales atomiques.

On adoptera les représentations suivantes pour les orbitales atomiques:

$1s^2$  (1 désigne le nombre quantique  $n=1$ , 2 est le nombre d'électrons noté en exposant) cela signifie que 2 électrons occupent l'orbitale atomique 1s.

Une orbitale atomique est schématisée également par une case quantique (un carré), et les sous couches p, d ou f par un bloc de trois, cinq ou sept carrés :

Sous-couche s: ☐ (1 orbitale)      sous-couche p : ☐☐☐ (3 orbitales)

Sous-couche d : ☐☐☐☐☐ (5 orbitales)      sous-couche f : ☐☐☐☐☐☐☐ (7 orbitales)

Les électrons sont représentés par des flèches : un électron seul dans une orbitale est un **électron célibataire**, on le représente dans sa case par : ☐↑

Si deux électrons occupent une même case, ils sont **appariés** ; ils constituent une paire ou un **doublet**, on les représente par : ☐↑↓

Puisqu'une case ne peut contenir plus de deux électrons, une sous-couche p (trois cases) ne peut en contenir plus de six, une sous couche d (cinq cases) plus de dix et une sous-couche f (sept cases) plus de quatorze. Par conséquent il existe un nombre maximal d'électrons pour chaque couche n qui est égal à  $2n^2$ .

La répartition des électrons doit s'effectuer selon des règles bien définies :

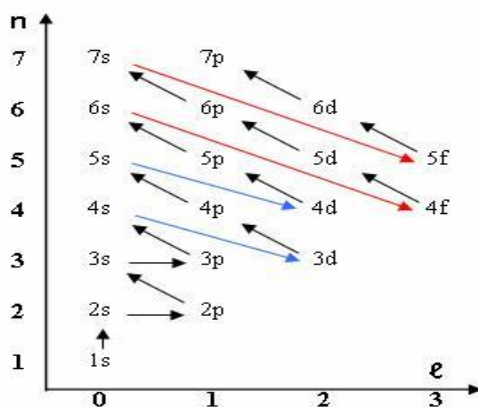
○ *Principe d'exclusion de Pauli :*

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques (n, l, m, s). Ainsi, si deux électrons sont décrits par la même orbitale atomique, leurs nombres de spin doivent nécessairement être opposés.

Exemple : représentation de la configuration  $1s^2$  :  $\boxed{\uparrow\downarrow}$  les deux électrons qui occupent l'orbitale 1s sont décrits par le quadruplet (1, 0, 0, + 1/2) pour l'un et (1, 0, 0, - 1/2) pour l'autre.

○ *Règle de Klechkowski :*

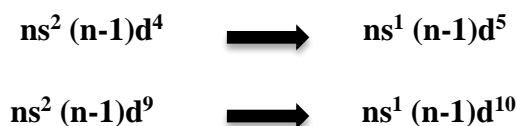
Les orbitales atomiques sont occupées dans l'ordre (n+l) croissant. Pour une même valeur (n+l), c'est l'orbitale ayant le nombre quantique principal n plus petit, qui est remplie en premier.



L'ordre de remplissage est donc : **1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p**

Exceptions à la règle de Klechkowski :

Il existe des cas particuliers où la règle de remplissage de Klechkowski n'est pas respectée. Lorsqu'on se rapproche de la moitié ou du remplissage total de l'orbitale d, un électron de l'orbitale s migre vers l'orbitale d, afin d'assurer plus de stabilité pour l'atome.



Exemples :

Elément chimique	Z	Structure prévue	Structure réelle
Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$
Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$
Mo	42	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^4$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^5$
Ag	47	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^9$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$

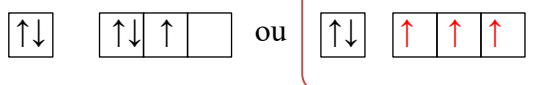
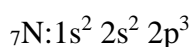
D'autres exceptions sont rencontrées tels que:  $_{45}\text{Rh}: 1s^2 2s^2 2p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^8$

- Règle de stabilité maximale:

Les électrons occupent les niveaux énergétiques les plus bas que possible, un électron ne se place dans un niveau donné que si les couches inférieures sont saturées.

- Règle de Hund :

Dans le cas des orbitales d'une même sous couche, il se pose un problème de remplissage, puisqu'elles correspondent au même niveau d'énergie. Le critère d'énergie minimale ne peut pas indiquer comment se répartissent les électrons.



Selon la règle de Hund, quand un niveau d'énergie est dégénéré et que le nombre d'électrons n'est pas suffisant pour le saturer, l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant le maximum d'orbitales atomiques, les spins des électrons non appariés sont parallèles.

## 4.2 Électrons de cœur et électrons de valence

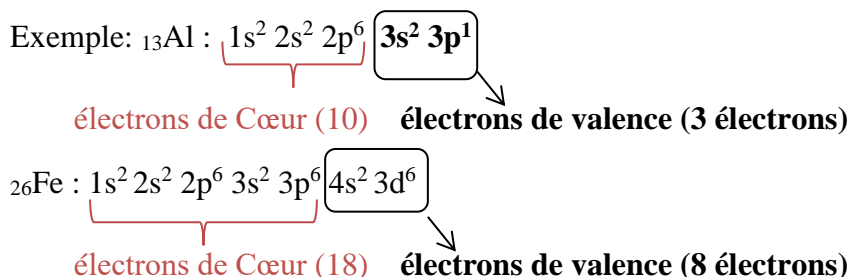
- Électrons de valence :

Les électrons de valence sont ceux dont le nombre quantique principal est le plus élevé et ceux qui appartiennent à des sous-couches en cours de remplissage. Ce sont ceux qui

participent à la formation des liaisons entre les atomes. On appelle cette couche la couche externe ou la couche de valence.

○ **Électrons de cœur :**

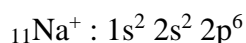
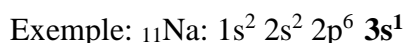
Ils occupent les sous-couches de plus basse énergie, ce sont les électrons les plus liés au noyau.



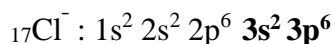
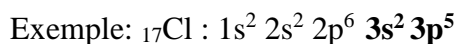
**Remarque :** les électrons d'une orbitale **(n-1)d non saturée** sont considérés comme des **électrons de valence**. Les électrons d'une orbitale **(n-1)d saturée** sont considérés comme des **électrons de cœur**.

**Configuration électronique d'un ion :**

- Pour obtenir un cation monoatomique à partir d'un atome, il faut arracher à cet atome un ou plusieurs électrons. Les électrons de valence sont les plus faciles à arracher, leur départ conduit à l'ion correspondant.



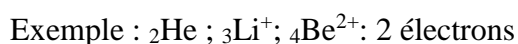
- Pour obtenir un anion monoatomique à partir d'un atome, il faut ajouter à cet atome un ou plusieurs électrons afin de saturer sa couche de valence.

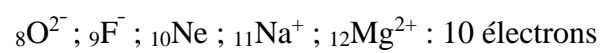
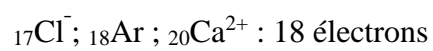


**Remarque :** pour un ion monoatomique, la valeur du numéro atomique **Z** ne change pas.

**Entités isoélectroniques :**

Ce sont les entités (atomes, ions) qui possèdent le même nombre d'électrons.





*Remarque :* Les ions stables sont ceux qui sont isoélectroniques des gaz rares.