



UNIVERSITE NORBERT ZONGO

**UNITE DE FORMATION ET DE RECHERCHE EN SCIENCES ET
TECHNOLOGIES**

Module de cours

Atomistique /Structure de la matière

Prof M. Raphael BOUGOUMA

ATOMISTIQUE

Chapitre 1 : Structure de la matière

Chapitre 2 : Spectre des Hydrogénoides et Modèle de BOHR

Chapitre 3 : Les atomes polyélectroniques : Le cortège électronique des atomes

Chapitre 4 : Classification périodique des éléments ou Classification Mendeleiev

Chapitre 5 : Quelques propriétés atomiques et leurs variations dans la classification périodique

Chapitre 1 : Structure de la matière

1. Quelques notions sur la structure de la matière

1.1 Les particules élémentaires

Trois particules élémentaires de très petites dimensions composent toute la matière de l'Univers, avec ces trois briques fondamentales on peut « construire » tous les éléments qui existent. Ces particules fondamentales ont été découvertes entre 1875 et 1910, ce sont :

Le Proton, le Neutron et l'Electron

Particule	symbole	Masse	Charge électrique
Proton	p ⁺	1,6724 10 ⁻²⁷ kg	1,60219 10 ⁻¹⁹ C
Neutron	n ⁰	1,6747 10 ⁻²⁷ kg	
Electron	e ⁻	9,110 10 ⁻³¹ kg	-1,60219 10 ⁻¹⁹ C

Quelques propriétés physiques

On voit que le proton et le neutron ont des masses sensiblement identiques :

$$m_p = m_n = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg.}$$

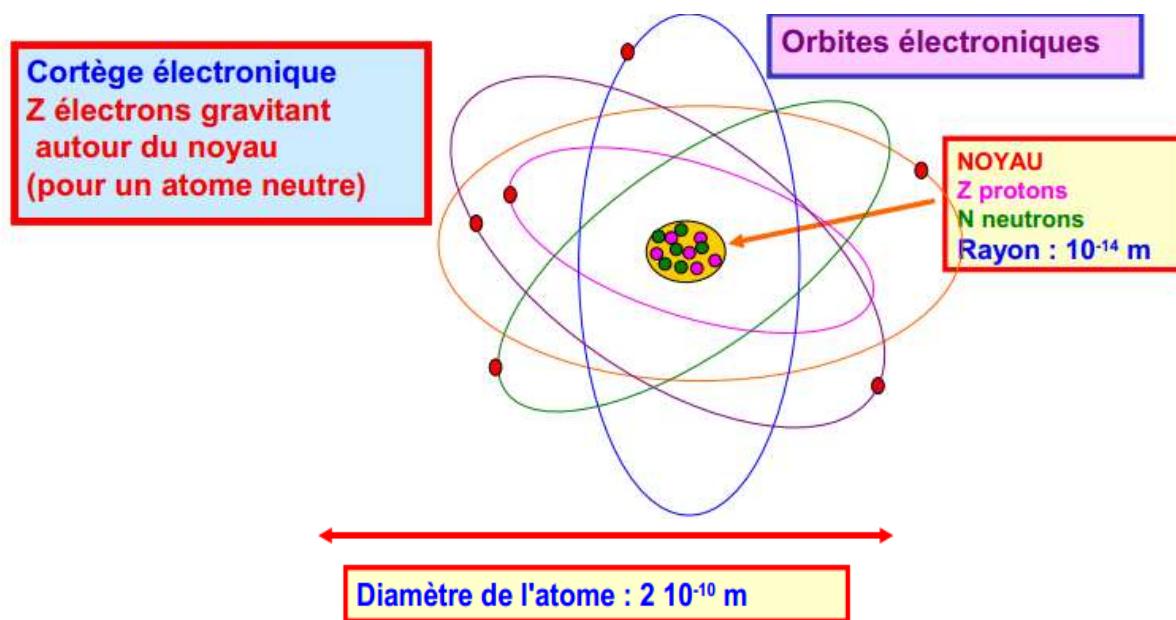
L'électron est une particule beaucoup plus légère, sa masse est approximativement 2000 fois plus faible que celle du proton ou du neutron ($m_p/m_e = 1833$).

1.2 Atome (définition)

Atome (du grec atomos, "indivisible"), particule, constituant essentiel de la matière caractéristique d'un élément chimique. L'étymologie grecque du mot "atome" souligne le caractère indivisible de cette «particule» fondamentale", qui était

considérée comme indestructible. En réalité l'atome n'est pas indivisible puisque comme nous venons de le voir, il est constitué des particules fondamentales : Protons, Neutrons et Electrons. Cette définition reste toutefois valable car s'il est possible de détruire un atome d'un élément quelconque pour obtenir les particules élémentaires qui le composent, l'élément lui-même est détruit au cours de cette opération.

Nous considérerons l'atome comme la plus petite particule d'un élément déterminé qui puisse exister.



Représentation symbolique d'un atome (modèle planétaire)

Si l'échelle était respectée la taille de l'atome, de l'ordre de grandeur de l'Angström l'Angström (10^{-10} m) devrait être 10000 fois plus grande que celle du noyau (10^{-14} m).

1.3 La Mole : unité de quantité de matière

La taille minuscule des atomes et leur masse extrêmement faible fait qu'il y a toujours un nombre énorme d'atomes dans le moindre échantillon de matière. On a donc défini une unité de quantité de matière plus

facile d'utilisation : la mole. La mole est définie comme le nombre d'atome de carbone 12 (^{12}C) contenu dans 12 g de carbone 12. En pratique ce nombre est appelé nombre d'Avogadro et vaut environ $6,022 \cdot 10^{23}$.

Une mole d'atome correspond à $6,022 \cdot 10^{23}$ atomes, une mole d'électrons correspond à $6,022 \cdot 10^{23}$ électrons, etc.

1.4 La masse des atomes

Normalement la masse d'un atome devrait pouvoir se calculer simplement en faisant la somme des masses de ces divers constituants.

$$\begin{aligned}m_{\text{atome}} &= Z m_{\text{proton}} + N m_{\text{neutron}} + Z m_{\text{électron}} \\m_a &= Z m_p + N m_n + Z m_e\end{aligned}$$

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

$$m_p \approx m_n \approx 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_a \approx 1,67 \cdot 10^{-27} (Z + N) \approx 1,67 \cdot 10^{-27} A$$

$$A = Z + N = \text{Nombre de Masse}$$

L'atome étant très petit on préfère utiliser la masse molaire atomique qui correspond bien sûr à la masse d'une mole d'atome (soit D fois la masse de l'atome).

A l'origine les chimistes ne connaissaient pas la masse réelle des atomes, ils avaient donc défini une échelle relative des masses molaires atomiques en comparant la masse des divers éléments entre eux en ayant choisi comme référence le carbone à qui ils avaient attribué arbitrairement une masse molaire atomique de 12 g

1.5 L'unité de masse atomique :

Cette unité de masse adaptée à l'étude des objets microscopique est définie comme étant le douzième de la masse de l'atome de carbone. Une mole de carbone pesant par convention 12 g et correspondant à N atomes de carbone,

un atome de carbone pèse donc $12 / N$ g et l'unité de masse atomique vaut donc $1 / N$ g. Il y a donc une correspondance directe entre la masse d'un atome en u.m.a et sa masse molaire en g. Dire qu'un atome à une masse de M u.m.a est équivalent à dire que sa masse molaire atomique est de M g.mol⁻¹.

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

Comme nous l'avons vu plus haut la masse du proton (ou celle du neutron) est justement pratiquement égale à cette **masse de $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg**.

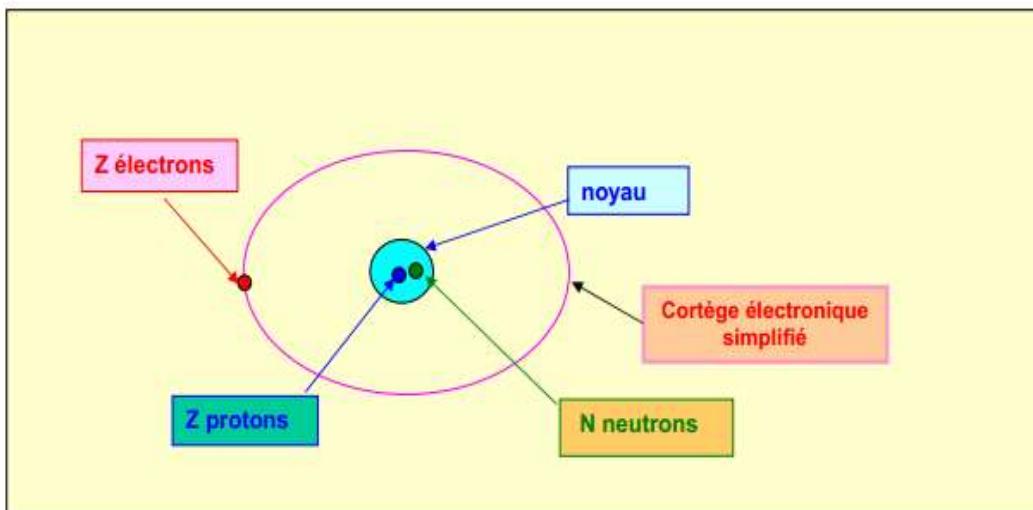
$$m_p \approx m_n \approx 1 \text{ u.m.a}$$

et comme : $m_a \approx 1,67 \cdot 10^{-27}(Z + N) \approx 1,67 \cdot 10^{-27} A$

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

Dans la plupart des situations courantes en chimie cette approximation sera valable et pourra donc être utilisée si on n'a pas besoin d'une précision extrême.

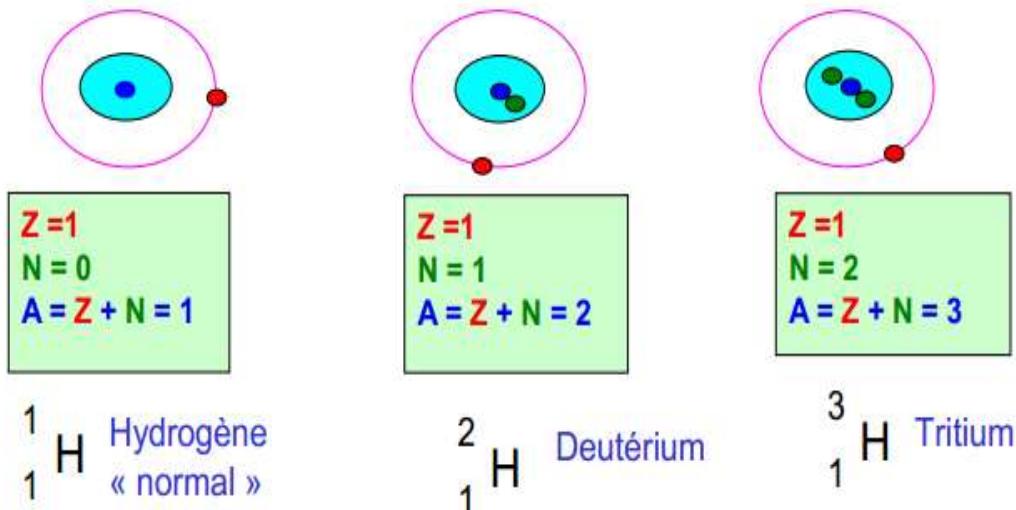
1.6 Construction des divers atomes



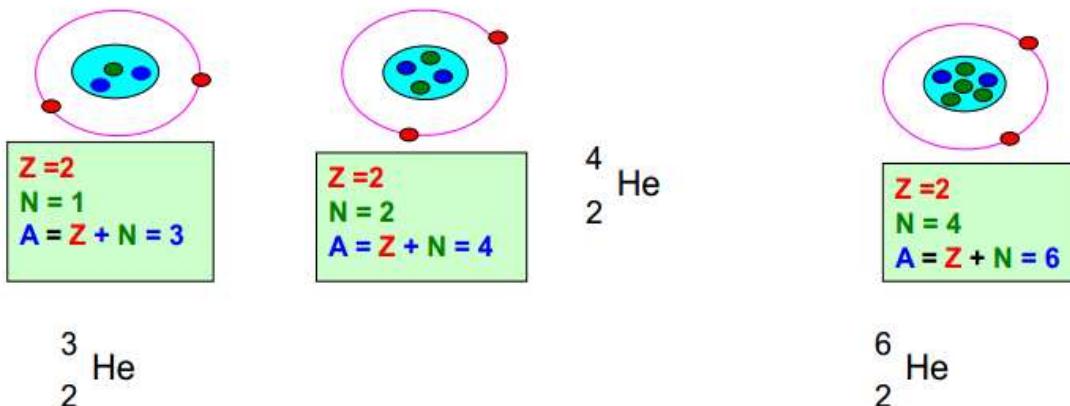
Un élément chimique est caractérisé par le nombre Z de protons contenu dans son noyau, selon le nombre N de neutrons présents, il existe plusieurs isotopes de cet élément.

Pour l'atome neutre (à l'exclusion des ions) Z électrons vont graviter autour du noyau. Nous étudierons plus loin la façon dont ces électrons s'organisent dans le cortège électronique.

Représentation symbolique des trois isotopes de l'élément hydrogène



Représentation symbolique des trois isotopes de l'élément hélium



Un édifice atomique est représenté par un symbole chimique X composé de une ou deux lettres, à gauche de ce symbole, on place en indice le numéro atomique Z de l'élément (nombre de protons). Dans le cas d'un ion la charge de celui-ci sera précisée en exposant à droite du symbole X.

Le symbole X seul désigne l'élément en général, si on veut désigner un isotope particulier on précisera la composition exacte du noyau en indiquant le nombre N de neutrons présents. Dans la pratique ce n'est toutefois pas N qui est indiqué mais la somme $A = Z + N$ appelée Nombre de Masse. A est placé en exposant et à gauche du symbole chimique.



1.7 L'abondance relative des différents isotopes

Nous venons de voir qu'un même atome pouvait correspondre à divers isotopes qui ne diffèrent entre eux que par le nombre de neutrons présents dans le noyau. On pourrait donc a priori imaginer une infinité d'isotopes différents pour chaque élément.

Dans la pratique ce nombre d'isotopes est limité à seulement quelques-uns. D'autre part, pour la plupart des atomes, un seul des isotopes stables est présent en quantité appréciable dans la nature les autres isotopes étant seulement présents à l'état de traces.

On désigne par abondance naturelle le pourcentage en nombre d'atomes de chacun des isotopes présents dans le mélange naturel. Cette abondance est équivalente à la fraction molaire de chaque isotope stable.

Cette abondance naturelle a pu être mesurée et on la trouve dans des tables.

On admet que l'abondance naturelle de chacun des isotopes est toujours la même quelle que soit la provenance de l'échantillon étudié.

Ainsi le carbone présente deux isotopes stables naturels : appelés couramment Carbone 12 et Carbone 13.

Leurs abondances naturelles sont les suivantes :

Nombre de Masse	12	13
Abondance	98,9 %	1,1%

Ces abondances seront supposées (et on peut le vérifier) identiques quelle que soit la provenance du Carbone étudié qu'il s'agisse du charbon extrait dans une mine de Pologne, d'un diamant extrait du sol sud-africain ou de charbon de bois fabriqué dans les hauts de La Réunion.

1.8 Masse Molaire de l'élément :

Comme un élément est constitué d'un mélange de divers isotopes et que les proportions de ces divers isotopes sont constantes on va pouvoir définir pour chaque élément une masse molaire moyenne qui tiendra compte de sa composition.

$$M = \sum x_i M_i$$

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

Soit dans l'exemple du Carbone :

$$M_C = 0,9889 * M(^{12}C) + 0,011 * M(^{13}C)$$

Si on n'a pas besoin d'une extrême précision on pourra assimiler les masses molaires de chacun des isotopes à leur nombre de masse. $M_C = 0,9889 * 12 + 0,011 * 13 = 12,02 \text{ g mol}^{-1}$

1.9 Isotopes radioactifs instables

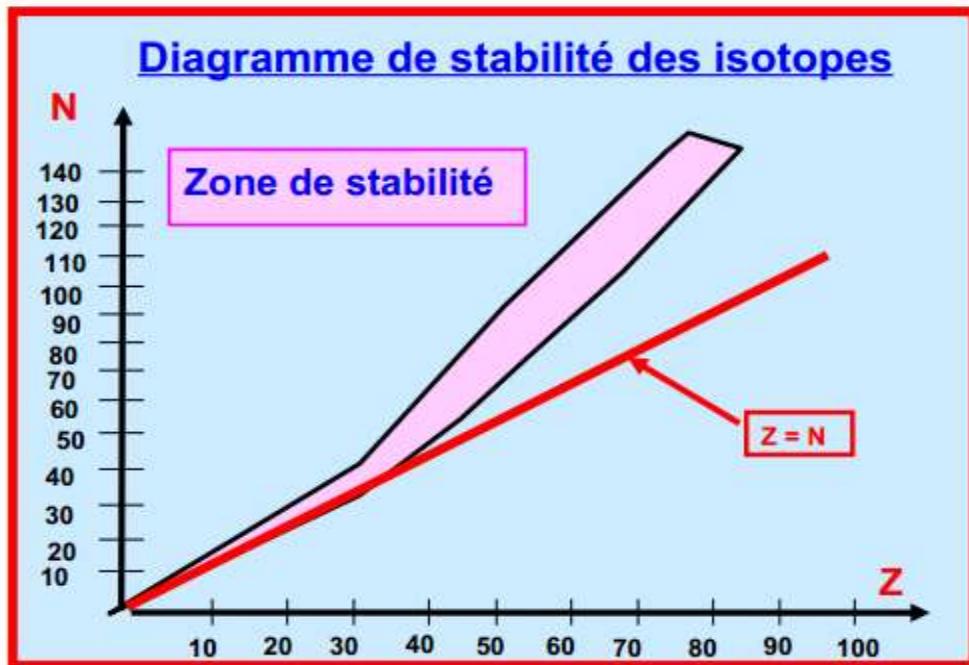
Pour certains éléments, il existe d'autre part des isotopes naturels ou artificiels instables appelés radioactifs. En raison de leur instabilité leur abondance varie au cours du temps et n'est donc jamais précisée. Ainsi deux isotopes radioactifs du carbone existent : le Carbone 14 (6 protons, 8 neutrons) et le Carbone 11 (6 protons, 5 neutrons). Cela nous amène à discuter de la stabilité des atomes et particulièrement de celle de leur noyau : ***La stabilité des divers isotopes*** :

1.9.1 La radioactivité

La radioactivité a été découverte par Becquerel en 1896. Il découvrit que le sulfate d'uranyle et de potassium $K_2UO_2(SO_4)_2$ émettait un rayonnement capable d'impressionner une plaque photographique emballée dans un papier. Il put démontrer que ces émissions provenaient de l'échantillon d'uranium.

Nous n'entrerons pas ici dans le détail mais nous énoncerons simplement les principaux résultats concernant cette branche importante de la physique. Parmi la centaine d'éléments connus seul les 83 premiers (à l'exception du Technétium ($Z=43$) et du Prométhium ($Z=61$) possèdent au moins un isotope stable. A partir du Polonium ($Z=84$) il n'existe plus de nucléides stables, ils sont tous radioactifs. Pour les premiers éléments de $Z < 30$ on constate que les isotopes stables contiennent un nombre de

neutrons sensiblement égal à celui des protons. $Z = N$. Au delà de $Z = 30$ les isotopes stables contiennent un nombre de neutrons plus élevé que celui des protons : $N > Z$.



On peut expliquer simplement ce fait en considérant que les protons chargés positivement se repoussent, l'ajout de neutrons stabilise les nucléides par un effet de "dilution" des charges positives qui en étant plus éloignées les unes des autres auront tendance à moins se repousser. Plus le nombre de protons augmente et plus le nombre de neutrons ne devra augmenter pour que le nucléide soit stable. Si le nombre de protons devient trop élevé ($Z > 84$), cet effet de « dilution des charges » devient inefficace et il n'existe plus de noyaux stables.

Notons que le fait que les noyaux des atomes soient **stables** implique obligatoirement l'existence de **forces** d'intensité plus grandes que celle de la force électrostatique de Coulomb qui, si elle était seule, détruirait le noyau.

Ces forces sont nommées **forces nucléaires** et sont au nombre de deux la force nucléaire forte et la force nucléaire faible que nous n'étudierons pas en détail ici.

Le rapport entre le nombre de proton et le nombre de neutron est le facteur principal qui va fixer la stabilité ou l'instabilité d'un nucléide donné.

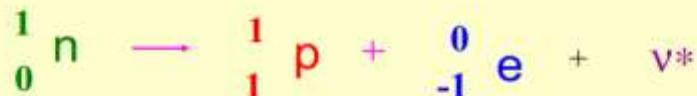
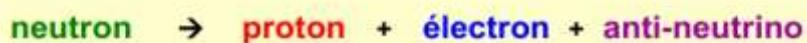
Il existe trois formes de radioactivité différentes :

- **Radioactivité β -**

Cette forme de radioactivité concerne les isotopes instables qui possèdent un excès de neutrons et sont donc situés au dessus de la zone de stabilité. De tels noyaux chercheront à se stabiliser en augmentant Z et en diminuant N. On peut considérer que pour de tels nucléides un neutron se transforme en proton, la charge positive du noyau va donc augmenter, ce qui n'est possible qu'à la condition qu'une charge négative équivalente soit éjectée du noyau.

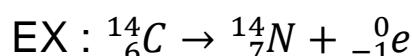
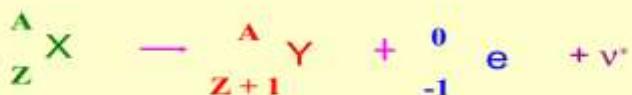
Cette charge négative correspond au départ d'un électron du noyau. (Il se forme également une particule élémentaire appelée anti-neutrino ν^*).

La réaction de transformation du neutron en proton s'écrit donc :



Au cours de cette réaction, le nombre de protons varie et on transforme donc un élément en un autre, il s'agit d'une **transmutation**.

Au cours de ces réactions les éléments ne sont pas conservés, en revanche la somme des nombres de masse et la somme des numéros atomiques se conservent.



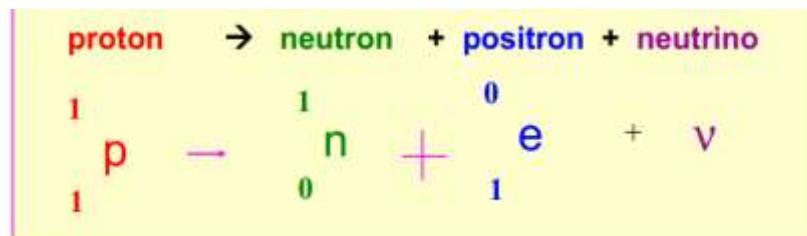
▪ Radioactivité $\beta+$

Il s'agit en quelque sorte du phénomène "inverse" du précédent. Cette forme de radioactivité concerne les isotopes instables qui possèdent un excès de protons et sont donc situés au dessous de la zone de stabilité.

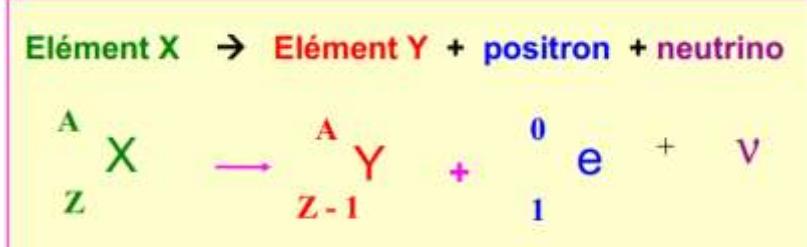
De tels noyaux chercheront à se stabiliser en augmentant N et en diminuant Z.

On peut considérer que pour de tels nucléides un proton se transforme en neutron. Simultanément un positron est éjecté du noyau. (Il se forme également un neutrino ν)

Le positron est l'anti-particule de l'électron, il possède une même masse mais une charge opposée à celui-ci.

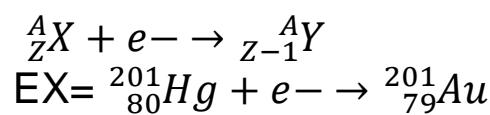


Au cours de cette réaction, le nombre de protons varie et on transforme donc un élément en un autre, il s'agit ici aussi d'une transmutation.



Ou radioactivité par capture d'électron ou capture K :

L'électron de la couche la plus interne K est capturé par le noyau et s'associe avec un proton pour donner un neutron ($p+e^- \rightarrow n$)



- Radioactivité α

Cette forme de radioactivité concerne essentiellement les éléments "**lourds**" de numéro atomique **Z > 83**. Ici, le nombre des protons et celui des neutrons sont modifiés simultanément par émission de particules **α** (**noyaux d'Hélium 4 = He²⁺= particule α**).

Elément X → Elément Y + particule α

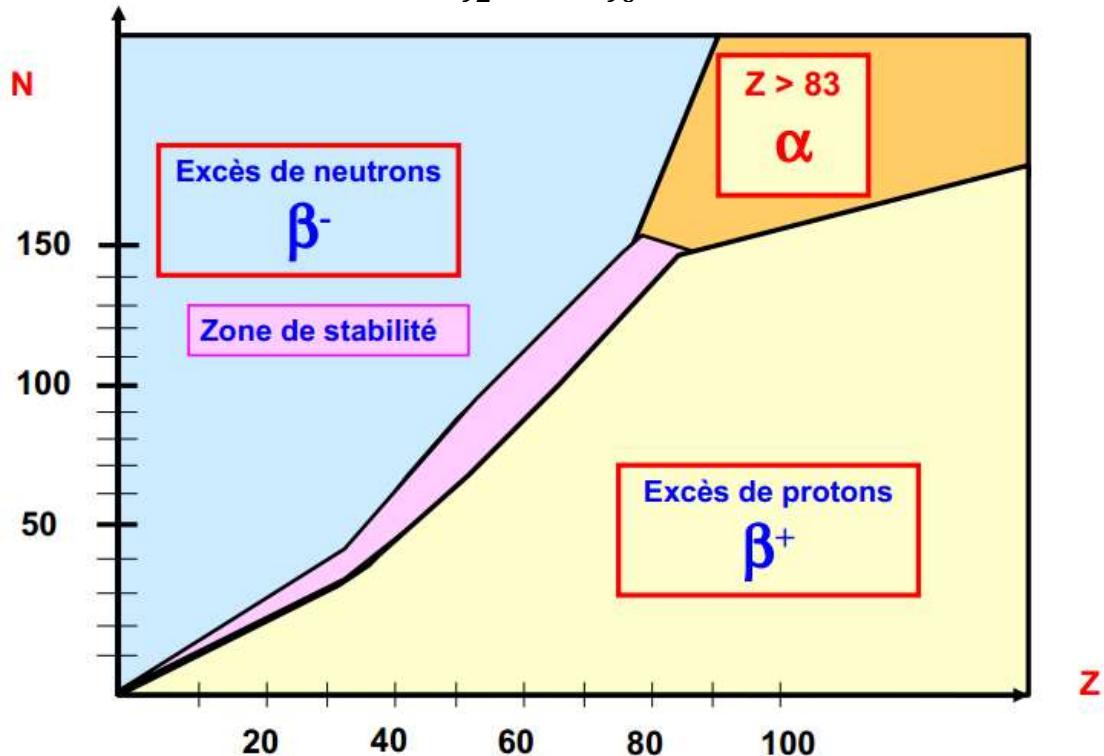
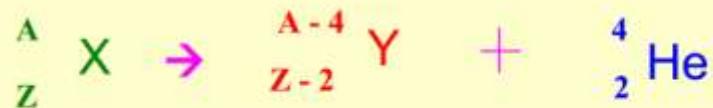


Diagramme de stabilité des isotopes

Prévision « a priori » du type de radioactivité d'un isotope instable. Il suffit de comparer le nucléide instable avec un nucléide stable du même élément. Pour se stabiliser, l'isotope instable va chercher à se rapprocher de la structure de l'isotope stable.

Les émissions de rayons γ (photons) et de particules β (électrons et positons) par des substances radioactives peuvent être détectées par des compteurs Geiger (Becquerel (Bq) = 1 désintégration/s = 27×10^{-12} Curies): les radiations ionisent le gaz qui occupent la chambre du compteur (de l'argon en général), et les ions ainsi produits permettent le passage d'un courant qui est ensuite détecté. L'exposition aux rayonnements ionisants (rayons X, γ , neutrons, particules α) endommage les cellules, les tissus ainsi que les gènes. Par exemple, l'absorption de 7×10^{-10} moles de particules α émises par ^{238}U est fatale.

La radioactivité naturelle est la principale source d'exposition aux rayonnements : provient des rayons cosmiques (17%), du gaz radon (sous produit de désintégration de l'uranium : 50%), du sol (granit...20%) et du corps humain lui-même ! (désintégration de ^{14}C et ^{40}K : 13%).

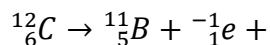
En 1934, Frédéric Joliot et Irène Curie préparent le premier **radio-isotope artificiel** (^{30}P) en bombardant une plaque d'aluminium par des particules α : $^{27}_{13}\text{Al} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{30}_{15}\text{P} + ^1_0\text{n}$ puis $^{30}_{15}\text{P} \rightarrow ^{30}_{14}\text{Si} + ^0_1\text{e}$

Exemple du carbone (Z = 6)

Isotopes stables : ^{12}C : 6 protons et 6 neutrons et ^{13}C : 6 protons et 7 neutrons

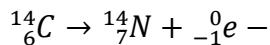
Isotope instable : ^{11}C : 6 protons et 5 neutrons

Pour « ressembler » à ^{12}C il lui faudrait un neutron supplémentaire. Un proton va donc se transformer en neutron et le noyau va expulser une charge positive émetteur β^+



Isotope instable : ^{14}C : 6 protons et 8 neutrons

Pour « ressembler » à ^{13}C il lui faudrait un neutron de moins émetteur β^-



1.9.2 Energie de cohésion des noyaux - Energie Nucléaire

Nous avons signalé précédemment l'existence des **forces nucléaires** (forte et faible) qui s'opposent à la **force de Coulomb** étaient responsables de la **stabilité** (ou de la **cohésion**) du noyau. A ces forces sont associées une énergie appelée **énergie de cohésion** (ou parfois **énergie de liaison**) du noyau. Le noyau est plus stable que ses éléments (protons et neutrons) séparés, lors de la formation du noyau, il y a donc **libération d'énergie**. D'après la relation **d'Einstein** d'équivalence

Masse - Energie $E = mc^2$ (avec $c=3.10^8\text{m/s}$

À cette énergie correspond une masse. En d'autres termes lors de la formation du noyau à partir de ces éléments séparés une partie de la masse des particules est transformée en énergie. La masse du noyau est toujours inférieure à la somme des masses de ces constituants (neutrons + protons), Il y a une perte de masse Δm qui se transforme en énergie avec :

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

Exemple : énergie de cohésion du noyau de ^{235}U

masse des nucléons = $(92 \times 1,00728 + 143 \times 1,00867) = 236,9096$ uma
masse du noyau = 235,0439 uma

$$\text{énergie de cohésion} = 1,8657 \times 1,6606 \cdot 10^{-27} (3 \cdot 10^8)^2$$

$$\text{énergie de cohésion} = 2,79 \cdot 10^{-10} \text{ Joule/atome} = 1,67 \cdot 10^{14} \text{ J Mol}^{-1}$$

Pour détruire le noyau, il faudra fournir une énergie équivalente. **Un noyau sera d'autant plus stable que son énergie de cohésion sera grande.**

Cette énergie de cohésion est de l'ordre du MeV/nucléon

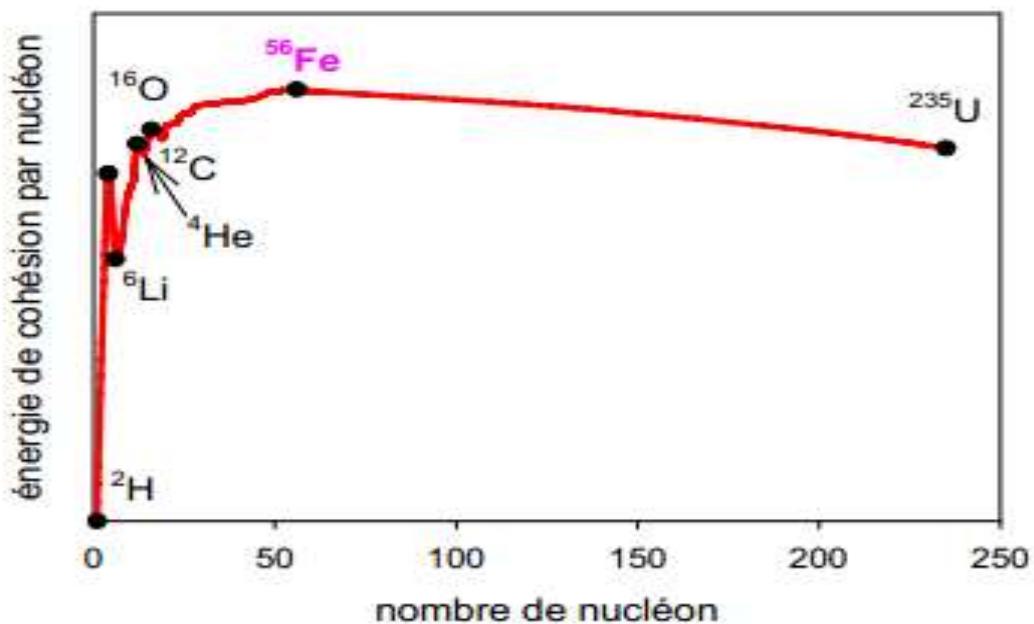
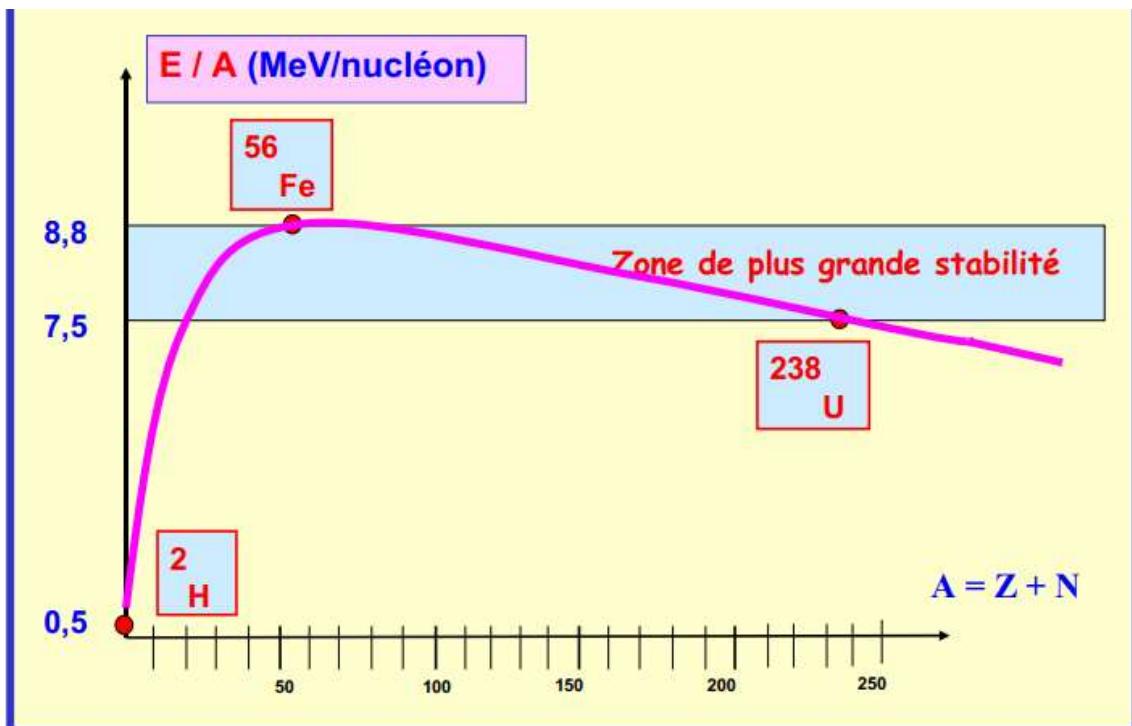
$$\text{MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J.}$$

On peut porter sur un diagramme appelé **courbe d'Aston** la représentation graphique de cette énergie moyenne de cohésion en fonction du nombre A de nucléons.

▪ Courbe d'Aston :

On porte l'énergie moyenne de cohésion par nucléon E/A en fonction de A

La courbe obtenue présente un maximum vers $A = 60$, les atomes correspondants étant les atomes les plus stables qui existent.



Courbe d'Aston

Quand on trace l'énergie de cohésion par nucléon, on constate que le **noyau le plus stable** est celui de ^{56}Fe . Ceci explique la grande abondance du fer dans l'univers.

On voit que des réactions de fusion ou de fission des noyaux peuvent fournir des quantités d'énergie énormes. (facteur d'environ 10^6 par rapport aux réactions chimiques classiques où les noyaux sont conservés intacts).

La pente de la courbe d'Aston est très importante pour la zone des atomes

"légers" de $A < 15$. Du côté des atomes "lourds" de $A > 15$ cette pente est beaucoup plus douce. Les atomes dont l'énergie moyenne de liaison par nucléon est faible (de $E / A < 7,5 \text{ MeV / nucléon}$) vont chercher à se stabiliser et à se rapprocher de la zone de stabilité maximale vers $A = 60$.

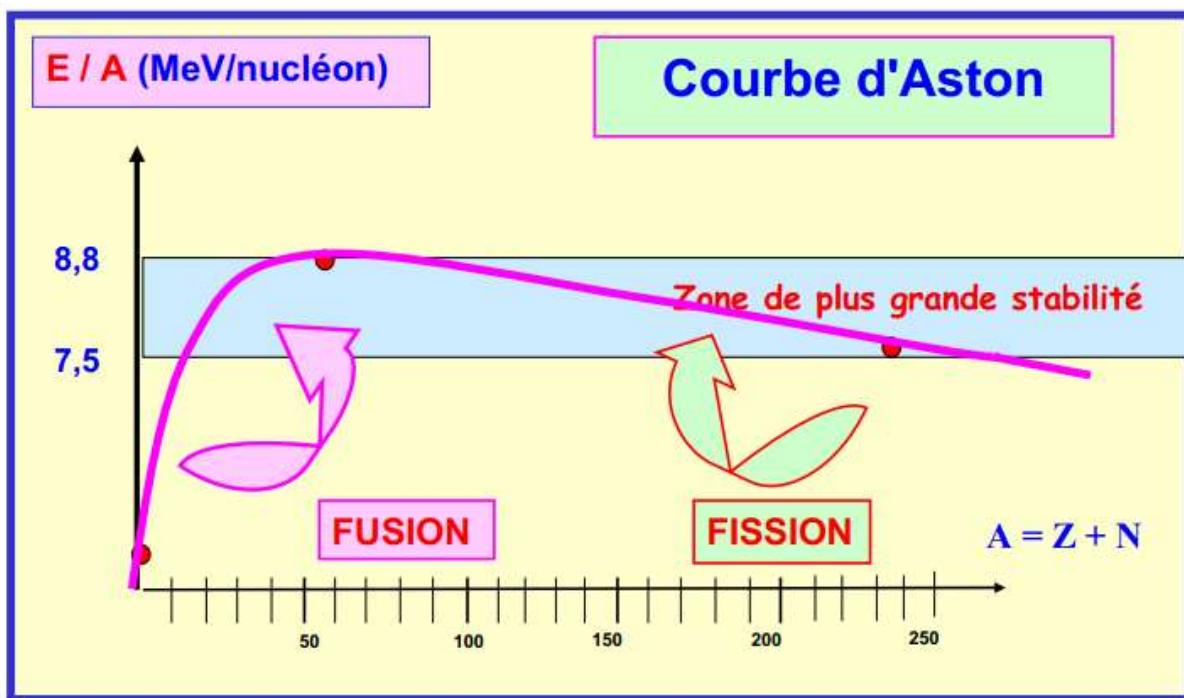
Deux processus différents sont possibles :

« Atomes légers »

FUSION

« Atomes lourds »

FISSION



Stabilisation des « atomes légers » = FUSION

Stabilisation des « atomes lourds » = FISSION

▪ La fission nucléaire

Les atomes de nombre de masse très élevés, lorsque ils sont bombardés par des neutrons peuvent subir une cassure conduisant à des atomes plus légers et à des neutrons. Les neutrons émis peuvent à leur tour provoquer la fission d'atomes voisins, on à une réaction en chaîne explosive.

Lors du processus, il se produit une perte de masse et un important dégagement d'énergie.

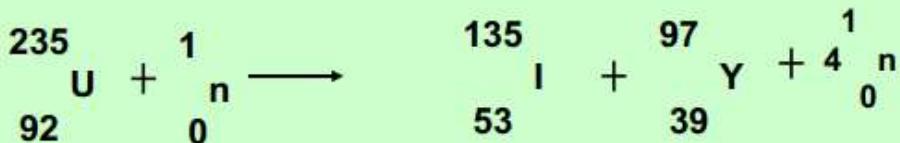
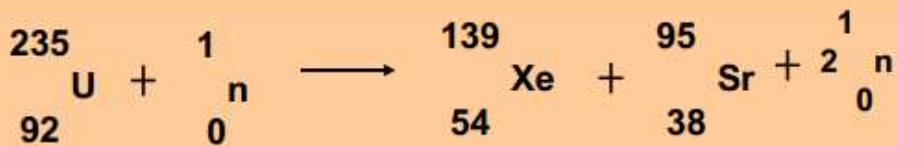
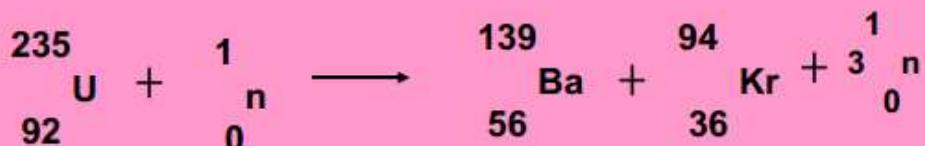
Cette réaction n'est toutefois possible que si la masse de l'échantillon utilisé est

supérieure à une masse appelée **masse critique**. Ce type de réaction en chaîne quand il n'est pas contrôlé est à la base de la bombe atomique (Bombe A). On peut néanmoins contrôler le processus pour obtenir une libération d'énergie régulière, on a alors une centrale nucléaire.

L'énergie libérée par ce type de réaction est énorme de l'ordre de 200 Mev /atome (2×10^{13} J / mole).

La fission de 1 g d'Uranium 238 libère ainsi autant d'énergie que la combustion de 3 tonnes de charbon. Ce qui explique que, malgré tous les problèmes inhérents à cette technique (déchets etc.), les centrales nucléaires aient été développées et soient encore largement utilisées.

Exemples de réactions de fission :



La Fusion nucléaire

Les atomes légers vont chercher à se stabiliser par réaction de fusion. Au cours de ce type de réactions, deux noyaux légers vont fusionner pour donner un atome plus lourd et diverses particules.

Au cours de ce processus il va y avoir perte de masse et important dégagement d'énergie.

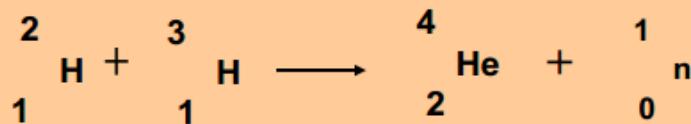
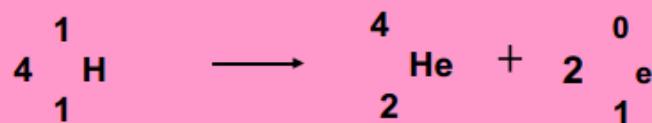
Cette sorte de réaction est à l'origine de l'énergie des étoiles. C'est aussi la réaction utilisée dans les bombes H. La réaction de fusion nucléaire produit

plus d'énergie que la fission. Ces réactions se produisent aussi dans le soleil.

En raison de la forte pente de la courbe d'Aston pour les atomes légers ce processus est encore plus énergétique que la fission. Des recherches sont toujours menées pour domestiquer cette énergie mais on est encore loin d'une utilisation pacifique de la fusion nucléaire.

La maîtrise des réactions de fusion nucléaire en vue de produire de l'électricité est un vrai challenge technologique (projet ITER de Tokamak européen ou de fusion par énergie laser aux USA, les températures doivent atteindre des millions de degrés !!!). Etant donné que l'Hydrogène et le Deutérium abondent, on peut envisager les réactions suivantes :

Exemples de réactions de fusion



1.9.3 Radioactivité naturelle: radioéléments avec filiation (Familles radioactives)

On connaît quatre radioéléments naturels générateurs d'une série ou famille radioactive. Le long d'une série, l'évolution du noyau se fait par transformations radioactives successives qui aboutissent un élément stable, terme final de la famille.

- **la famille de l'Uranium (U)** $\rightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb}$
- **la famille de Neptunium (Np)** $\rightarrow {}_{83}^{209}\text{Bi}$
- **la famille de thorium (Th)** $\rightarrow {}_{82}^{208}\text{Pb}$
- **la famille de l'Actinium (Ac)** $\rightarrow {}_{82}^{207}\text{Pb}$

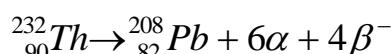
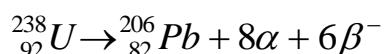
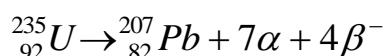
Remarque

La famille du thorium comprend également une émanation gazeuse : le thoron, de même que la famille de l'actinium (l'actinon)

▪ Application des radioéléments

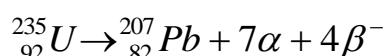
- Datation des Roches et Sédiments par la méthode au Pb.

La radioactivité, comme nous l'avons dit, est un phénomène indépendant des circonstances physiques. Il semble donc qu'au cours des milliards d'années qu'a duré l'évolution de la croûte terrestre, ses lois n'aient plus varié. Or dans grand nombre de roches éruptives ou sédimentaires, il y a du thorium ou de l'uranium à la dose de quelque millionième, toujours accompagnés de Pb, dont une partie au moins peut être attribuée à l'une des transmutations.



Supposons que la roche n'ait pas contenu de Pb à l'origine, mais N_0 atomes d'uranium par unité de masse :

Remarque



Soit x le nombre de particules α on a :

$$7x = 235 - 207 = 28 \quad \text{Soit donc } x = \frac{28}{7} = 4$$

Le nombre de particules α est donc de 7

Soit y le nombre de particule β , on a :

$$92 - 7x + y = 82 \quad \text{Soit } y = 82 - (92 - 7x) = 82 - 78 = 4$$

Le nombre de particules β est donc de 4

On admet que les atomes de ^{206}Pb et ^{207}Pb formés sont en nombre égal aux nombres d'atomes de ^{238}U et ^{235}U qui ont disparu.

On peut en première approximation attribuer la formation **de Pb à l'isotope ^{238}U**

Soit **N₀** le nombre d'atomes d'**Uranium à t = 0**

à l'instant **t**, il ne reste plus que : $N = N_0 e^{-\lambda t}$

il aura disparu : $N_0 - N = N_0 (1 - e^{-\lambda t})$ **atomes de ^{238}U** ou ce qui revient au même, **formé le même nombre d'atomes de Pb.**

L'analyse chimique qui donne le rapport en masse ρ du Pb et de l'Uranium, fournit l'égalité approchée :

$$\rho = \frac{m_{Pb}}{m_U} = \frac{\frac{206 \times (1 - e^{-\lambda t}) \times N_0}{N_{Av}}}{\frac{238 \times e^{-\lambda t} \times N_0}{N_{Av}}} = \frac{206}{238} \left(e^{\lambda t} - 1 \right)$$

Avec :

$$m_{Pb} = \frac{206 \times (1 - e^{-\lambda t}) \times N_0}{N_{Av}} \quad \text{et} \quad m_U = \frac{238 \times N_0 \cdot e^{-\lambda t}}{N_{Av}}$$

c'est à dire $t = 15,15 \times 10^9 \log (1 + 1,155 \rho)$

Remarque

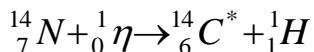
Le **^{204}Pb n'est pas radioactif**, s'il est présent, il peut être dosé en spectrographie de masse.

Si l'on suppose que tout l'isotope **235 de l'Uranium** provient de l'isotope de **^{238}U** par désintégration, on peut faire remonter l'origine de la terre **à 4 à 5 milliards d'années**. D'autres méthodes ont donné **3,5 milliards**.

▪ Datation de l'échantillon ancien à l'aide du carbone

La méthode employée consiste à mesurer la proportion restante de $^{14}_6C^*$ dans cet objet.

En effet le $^{14}_6C^*$ qui existe à la surface de la terre provient de la haute atmosphère où il résulte du bombardement de l'azote par des neutrons suivant la réaction.

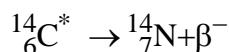


Ces neutrons sont eux-mêmes libérés par le bombardement des molécules d'oxygène ou d'azote par des protons dans les espaces interstellaires et qui après avoir été accélérés par des champs divers parviennent jusqu'à notre planète.

On peut admettre, à cause de son origine, que la production moyenne de ce ${}_{\frac{6}{6}}^{14}C^$ a été constante à travers les âges (ex : les météorites en renferment tous la même composition).*

Météorite : objet solide se déplaçant dans l'espace interstellaire et qui atteint la surface de la terre sans être vaporisé.

Or par suite de sa destruction radioactive inverse en azote suivant :



un équilibre s'établit entre sa production et sa destruction

Sa concentration dans un volume donné de composé carboné, doit se maintenir constante du moment qu'on laisse s'effectuer les échanges.

Mais si pour une raison ou une autre les échanges sont arrêtés, la proportion de cet isotope ne cesse de décroître et au bout de temps t, sa proportion n'est plus que de :

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

N_0 = Concentration terrestre du ${}_{\frac{6}{6}}^{14}C^*$

N_0 a soigneusement été déterminée ; il y a en moyenne un atome de ${}_{\frac{6}{6}}^{14}C^*$ pour **10¹² atomes de ${}^{12}C$ et ${}^{13}C$** ; chez un homme de 70 kg, il y a en moyenne 2000 atomes de ${}_{\frac{6}{6}}^{14}C^*$ qui se désintègrent par sec.

De la mesure de la concentration restante en ${}_{\frac{6}{6}}^{14}C^*$ d'un objet, on pourra déduire la date de sa mort, en supposant bien entendu que le temps que l'on va trouver est celui à partir duquel la cessation de la vie supprime les échanges avec le milieu extérieur.

▪ Datation du carbone 14

Loi de décroissance radioactive

Tous les processus nucléaires ont une cinétique du premier ordre. Le taux de transformation d'un nucléide radioactif par unité de temps est proportionnel au nombre de nucléides présents :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad \text{avec } \lambda \text{ est la constante radioactive,}$$

Après intégration, on a obtient la loi de décroissante radioactive : $N = N_0 e^{-\lambda t}$, N_0 est le nombre de nucléides au temps $t = 0$

On définit la **période T ou temps de $\frac{1}{2}$ vie** d'un nucléide radioactif comme étant le temps nécessaire à la transformation de la moitié de N_0 initial :

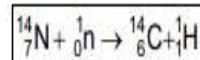
$$T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Le tableau ci-contre donne les périodes de quelques radio-nucléides utilisés pour les datations. Les isotopes à durée de vie longue sont utilisés en géologie pour la datation des roches.. Compte tenu de la période du ^{14}C (5730 ans), la datation est très efficace pour dater des objets vieux d'un peu moins de 30 000ans.

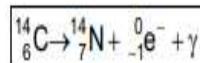
Radionucléide parent	Radionucléide fille stable	Temps de $\frac{1}{2}$ vie (années)
à durée de vie longue		
^{40}K	^{40}Ar	$1,25 \times 10^9$
^{87}Rb	^{87}Sr	$4,88 \times 10^{10}$
^{232}Th	^{208}Pb	$1,40 \times 10^{10}$
^{235}U	^{207}Pb	$7,04 \times 10^8$
^{238}U	^{206}Pb	$4,47 \times 10^9$
à durée de vie courte		
^{14}C	^{14}N	$5,73 \times 10^3$

Principe de datation

Le ^{14}C radioactif est produit de manière continue dans l'atmosphère par l'action des neutrons des rayons cosmiques sur l'azote ^{14}N de l'atmosphère suivant la réaction :



Cet isotope s'incorpore dans les molécules de CO_2 puis dans les tissus des plantes par photosynthèse. La concentration dans les plantes vivantes (et dans les animaux qui les mangent) est maintenue constante de par l'équilibre avec l'atmosphère ; le nombre de désintégration par unité de temps et de masse est également constant pour tous les organismes vivants (15,3 désintégration par minute et par gramme de carbone total noté dpm g^{-1}). Quand la plante meurt, la concentration en ^{14}C décroît à cause de la désintégration :



On mesure dans l'échantillon que l'on veut dater soit la proportion de carbone 14 par rapport au carbone total (isotope ^{12}C et ^{13}C) à l'aide d'un spectromètre de masse soit le nombre v de désintégration par unité de temps et de masse (exprimé en dpm) qui est proportionnel au nombre de nucléide N . Avec la loi de décroissance on en déduit l'âge de l'échantillon.

$$v(t) = v(t=0)e^{-kt}$$

Exemple : datation du site mégalithique de Stonehenge.

On a prélevé des échantillons de charbon de bois provenant de mines à Stonehenge. Le taux de désintégration obtenu est de $9,65 \text{ dpm g}^{-1}$

$$\text{L'âge de ces échantillons est : } t = -\frac{T}{\ln 2} \times \ln \left[\frac{v(t)}{v(t=0)} \right] = -\frac{5730}{0,693} \times \ln \left[\frac{9,65}{15,3} \right] = 3810 \text{ années}$$

Méthodologie

- Proscrire tous les échantillons où une altération chimique peut se produire ou s'est produite, ne serait-ce qu'une combustion lente.

On peut faire cette datation sur les objets suivants : matières organiques carbonisées (os fortement calcinés), le bois, fibres textiles, débris de vêtements, des fossiles terrestres bien conservés, des cornes d'animaux bien conservées.

Utilisation comme indicateurs ou comme traceurs

- permet de localiser un élément et de le suivre par ses émissions à la trace à travers une succession de transformations chimiques ou physiques. On peut ainsi étudier grâce aux traceurs radioactifs, la diffusion dans les métaux, dans les liquides et la perméabilité des membranes naturelles et synthétiques.
- permet d'élucider les mécanismes de certaines réactions (métaboliques, cinétiques...)

Effets biologiques des radiations

Des dommages sérieux peuvent être causés aux tissus vivants par une exposition excessive aux radiations ionisantes. Très souvent un empoisonnement par les radiations se manifeste par une baisse très sensible de globules rouges.

Précaution pour l'utilisation des radioéléments

Eviter de s'approcher des substances en faisant des manipulations télécommandées ou à l'abri d'écrans absorbants (verre épais au Pb, ciment absorbant au carbonate de baryum).

Conclusion

Au cours de ce premier chapitre nous avons rappelé les notions essentielles concernant la structure de la matière.

La matière est constituée d'atomes.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au noyau contenant des protons et des neutrons.

Lors des chapitres suivants nous nous intéresserons au cortège électronique des atomes qui est à la base de la réactivité chimique des éléments.

Chapitre 2 : Spectre des Hydrogénoides et Modèle de BOHR

I. Idées de base de la structure atomique

Ce chapitre présente les idées de base de la structure atomique. En effet, il est apparu aux physiciens de la fin du XIX^{ème} siècle, que certaines notions bien établies de la mécanique (appelée depuis « mécanique classique ») devaient être abandonnés dès lors qu'ils abordaient le monde de l'infiniment petit. C'est le cas par exemple de la notion de trajectoire d'une particule...

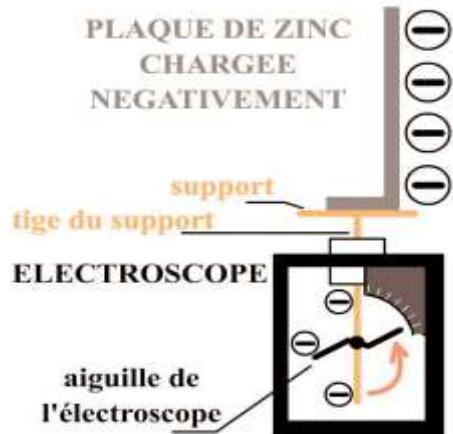
Ainsi, les phénomènes d'interaction LUMIERE – MATIERE ne peuvent pas être interprétés dans le cadre de la mécanique classique (c'est à dire la mécanique basée – entre autre – sur la R.F.D).

Rappelons les trois expériences qui ont fissuré l'édifice de la mécanique dite « classique »

- **L'effet photo électronique**

Mis en évidence par Heinrich HERTZ en 1888, c'est un phénomène de « libération » des électrons sous l'influence de la lumière (d'où son nom). En prêtant une nature ondulatoire à la lumière, on peut concevoir l'extraction d'électrons du métal (sous l'action de l'énergie de l'onde). Mais on s'attend alors à ce qu'une augmentation de l'intensité lumineuse provoque une augmentation de l'énergie cinétique des électrons émis. Il n'en est rien !

Pour l'expérience, on place sur le plateau métallique d'un électroscopie (isolé électriquement de l'extérieur), une plaque de zinc que l'on charge négativement (par frottement). L'aiguille de cet électroscopie, métallique elle aussi, se retrouve donc chargée négativement grâce à son contact avec le support. Comme elle peut tourner autour d'un axe, elle s'écarte de la tige du support (répulsion moins – moins).



Lorsque la plaque de zinc est éclairée par une source lumineuse riche en rayonnement ultraviolet (U.V), on constate que l'aiguille de l'électroscope revient dans sa position de repos. C'est à dire que l'électroscope se décharge. Ceci n'est possible que parce que la plaque de zinc a émis des électrons (ceux-ci ont été expulsés du réseau cristallin du zinc) Ces électrons sont appelés « photoélectrons », et l'effet est qualifié de « photoélectrique ».



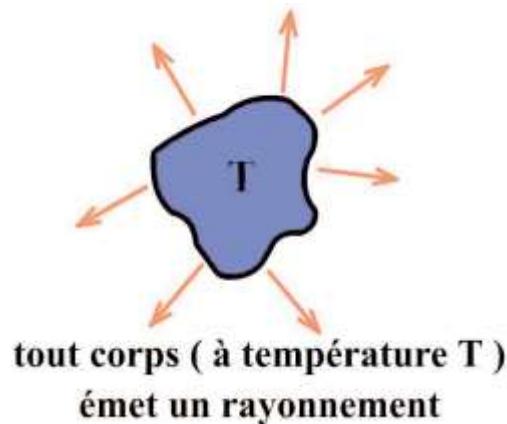
De nombreuses expériences ont montré que l'énergie de ces électrons émis est complètement indépendante de l'intensité de la lumière, que c'est le nombre de ces électrons qui augmente rigoureusement proportionnellement à l'intensité lumineuse. Par contre, l'énergie cinétique des électrons éjectés augmente proportionnellement à la fréquence du rayonnement incident (et non pas en fonction de l'intensité, rappelons le encore une fois) !!!!!

La mécanique est prise en défaut. Ses modèles et/ou conceptions ne savent rendre compte de ce phénomène photoélectrique.

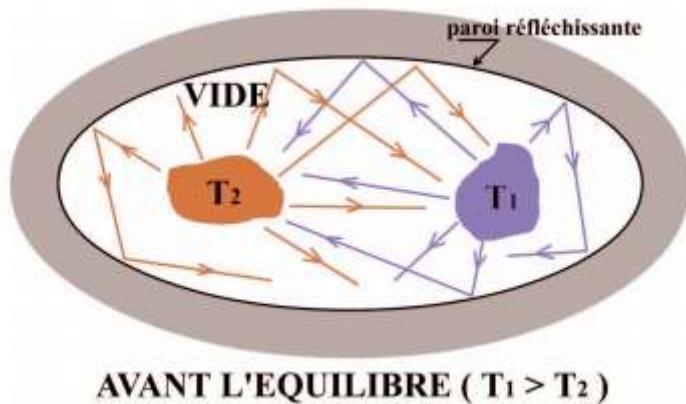
- **L'émission de rayonnement par les corps chauffés**

C'est ce rayonnement qui a porté le coup fatal à la mécanique du XIX ème siècle. Nous savons qu'un corps solide chauffé devient incandescent, c'est à dire qu'il émet de la lumière visible. Mais aux températures plus basses, les corps émettent encore

un rayonnement, qui ne nous est plus visible, c'est un rayonnement dans le domaine de l'infrarouge (I.R.). Nous parlerons ici de « rayonnement thermique ».

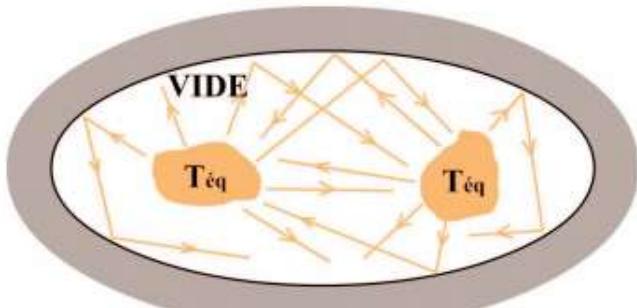


On réalise l'expérience « A » suivante : on place deux corps à des températures différentes (T_1 et T_2 avec $T_1 < T_2$), dans une enceinte possédant une enveloppe intérieure parfaitement réfléchissante, et où règne un vide poussé.



Les corps vont échanger leur énergie entre eux, par rayonnement. Comme le rayonnement de chaque corps ne dépend que de sa température propre (et non de celle du corps environnant), le corps chaud va se refroidir, tandis que le corps froid va se réchauffer (figure ci-dessus).

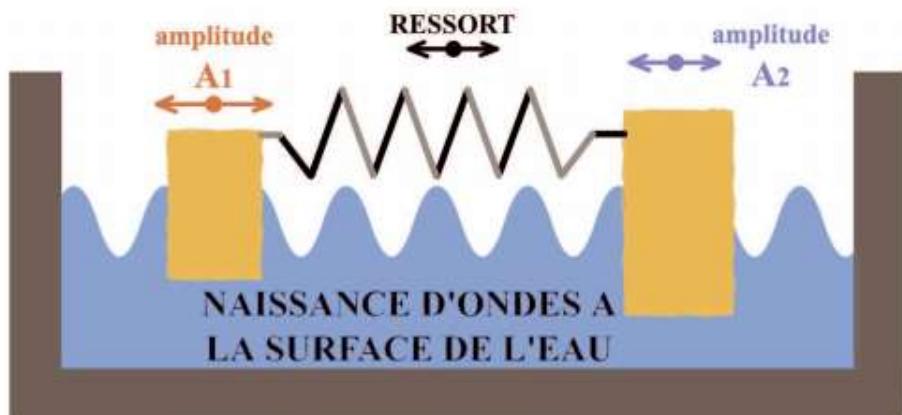
L'expérience montre qu'il s'établit toujours un état d'équilibre stationnaire où les deux corps sont à la même température, c'est à dire qu'ils absorbent par unité de temps autant d'énergie qu'ils émettent. Dans cet état d'équilibre stationnaire, la densité d'énergie de rayonnement atteint une valeur caractéristique de la température d'équilibre (figure ci-dessous).



A L'EQUILIBRE (T_{eq})

Ce phénomène est tellement connu (et « intuitif ») qu'il apparaît comme une conséquence naturelle de la physique classique Or, si l'on y pense, il est complètement incompréhensible justement depuis le point de vue de la physique classique ! Prenons l'analogie de l'expérience « A » ci-dessus, pour la physique classique :

Expérience « B » : à la surface de l'eau remplissant un réservoir, flottent des bouchons réunis par des ressorts de façon qu'ils puissent vibrer les uns par rapport aux autres (seuls deux bouchons sont dessinés ici ...).



AVANT L'EQUILIBRE ($A_1 > A_2$)

Faisons vibrer ces bouchons, ils communiquent leur énergie à l'eau sous forme d'ondes, ces ondes vont alors se propager à la surface dans beaucoup de directions, vont se réfléchir sur les parois du récipient, vont être dispersées dans le milieu, bref, elles finiront par suite de la viscosité, par échauffer l'eau (l'énergie de vibration est totalement convertie en chaleur). L'état final est donc (et cela n'étonne personne) un état avec tous les bouchons immobiles, et une eau légèrement plus chaude.

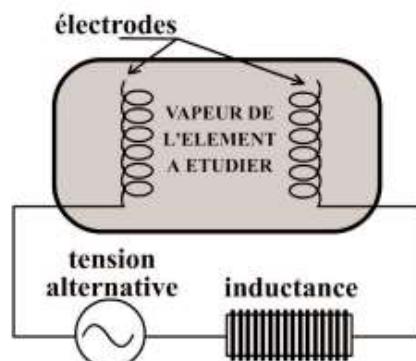
Les bouchons jouent le rôle des atomes des corps (1) et (2) de l'expérience précédente « A », et l'eau celui du rayonnement.

Ces deux expériences aboutissent à des constatations opposées : en effet, dans l'expérience « A » à l'équilibre thermique, ce sont les atomes des corps (1) et (2) qui accaparent la quasi-totalité de l'énergie mise en jeu, et le milieu extérieur n'en reçoit qu'une infime partie (sous forme de rayonnement) ALORS QUE dans l'expérience « B » les bouchons cèdent la quasi-totalité de leur énergie au milieu (sous forme de chaleur).

Autrement dit, la mécanique classique est incapable d'expliquer l'état d'équilibre thermique dans l'enceinte

- **l'émission de spectres de raies (typique de l'élément utilisé)**

Une lampe spectrale est constituée de deux électrodes, alimentées le plus souvent en alternatif à travers une inductance et placées à l'intérieur d'une ampoule transparente contenant l'élément à étudier. Lorsque la lampe est chaude, les électrons émis par les électrodes entrent en collision avec les atomes de la vapeur, ces derniers vont alors passer dans des états excités, puis vont émettre du rayonnement lors de leur retour à l'état stable.

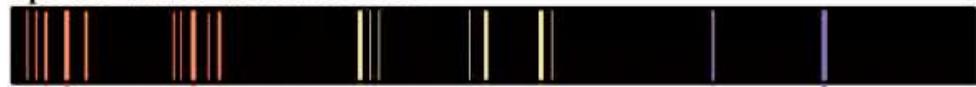


C'est ce rayonnement émis qui intéresse le physicien. En effet, il est caractéristique de l'élément choisi :

spectre visible du LITHIUM :



spectre visible du BARYUM :



spectre visible du MERCURE :



spectre visible du NEON :



Là encore, la physique classique s'avère incapable de donner une interprétation correcte de la discontinuité observée : certaines raies sont permises, et non un ensemble continu de raies.

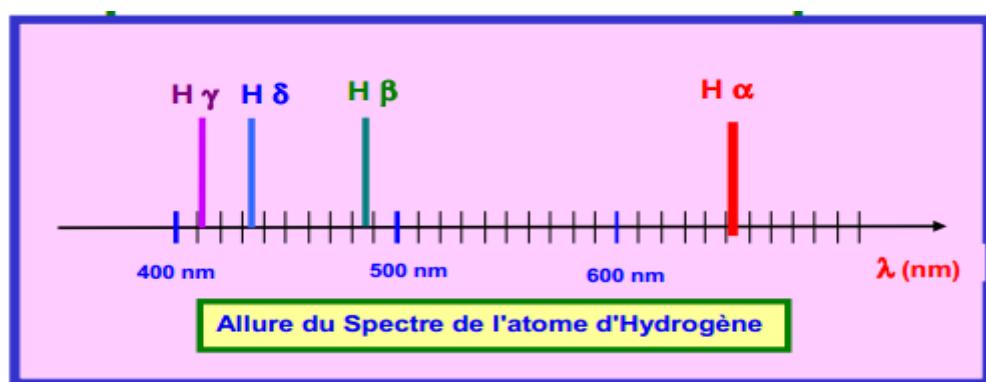
Pourquoi les atomes n'émettent-ils que pour certaines longueurs d'onde ? Quelles raies sont émises par les différents atomes ? ...

C'est une nouvelle branche de la Physique qui apporte des éléments de réponses : **la mécanique quantique**.

Les paragraphes qui suivent ne sont pas un cours de mécanique quantique (qui est, « en gros » la mécanique des systèmes de taille atomique ou subatomique), mais juste un chapitre qui exploite certains résultats importants de cette mécanique quantique appliqués aux atomes.

Ainsi en résumé, l'expérience montre que les atomes émettent un rayonnement lorsqu'ils sont soumis à une excitation. **Si on analyse plus précisément la lumière émise on observe un spectre discontinu ou spectre de raies.** Seules certaines fréquences caractéristiques de l'élément étudié sont émises à l'exclusion de toute autre.

Chaque élément possède ainsi un spectre caractéristique. A l'époque, rien ne permettait de justifier simplement l'obtention de ces spectres de raie. L'élément le plus simple étant l'Hydrogène, on étudia tout particulièrement son spectre.



On constata que les longueurs d'onde des raies n'étaient pas quelconques et qu'on pouvait les calculer par une formule empirique relativement simple :

Formule empirique de Balmer-Rydberg

Balmer : $\lambda = Bn^2 / (n^2 - 4)$ où n est un entier égal à 3, 4, 5 ou 6, et B une

constante.

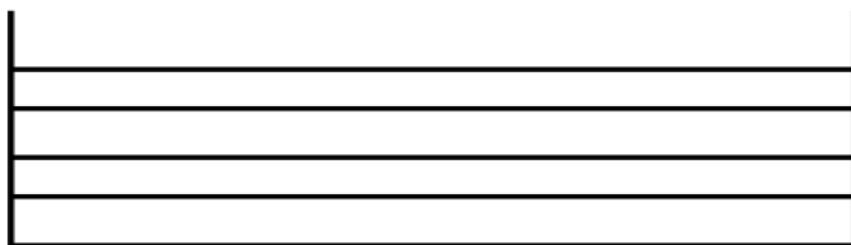
Rydberg : $\sigma = 1 / \lambda = R_H \{1/2^2 - 1/n^2\}$ où (σ est le nombre d'onde et R_H la constante de Rydberg associée à l'hydrogène. $R_H = 1,096 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

Cette formule empirique fut ensuite généralisée en

$\sigma = 1/\lambda = R_H (1/n^2 - 1/p^2)$ où n et p sont des entiers non nuls et $n < p$.

Une première interprétation :

L'énergie de l'électron de l'atome d'Hydrogène est quantifiée : Elle ne peut prendre que certaines valeurs bien définies. **Il existe ainsi des niveaux discrets d'énergie que l'électron peut occuper** (un peu comme les barreaux d'une échelle).



L'énergie d'un niveau est donnée par une formule très simple : $E_n = -E_0 / n^2$

Le premier niveau d'énergie la plus basse est appelé niveau fondamental, les autres niveaux d'énergies plus élevées sont appelés des niveaux excités. En "temps normal" l'électron occupe le niveau fondamental, mais il peut "sauter" sur un niveau excité si on lui fournit de l'énergie. L'électron va ensuite chercher à regagner le niveau fondamental car une énergie plus basse correspond à une plus grande stabilité du système. Chaque saut de l'électron d'un niveau à un autre est appelé une **transition électronique**. Pour revenir sur cet état de base il doit restituer de l'énergie. Cette énergie sera émise sous forme d'énergie lumineuse. L'énergie du photon émis est donnée par la relation de Planck : $E = h \nu$. L'énergie correspondante est la différence d'énergie ΔE entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée de l'électron

$$\Delta E_{n,p} = |E_n - E_p| = h \nu$$

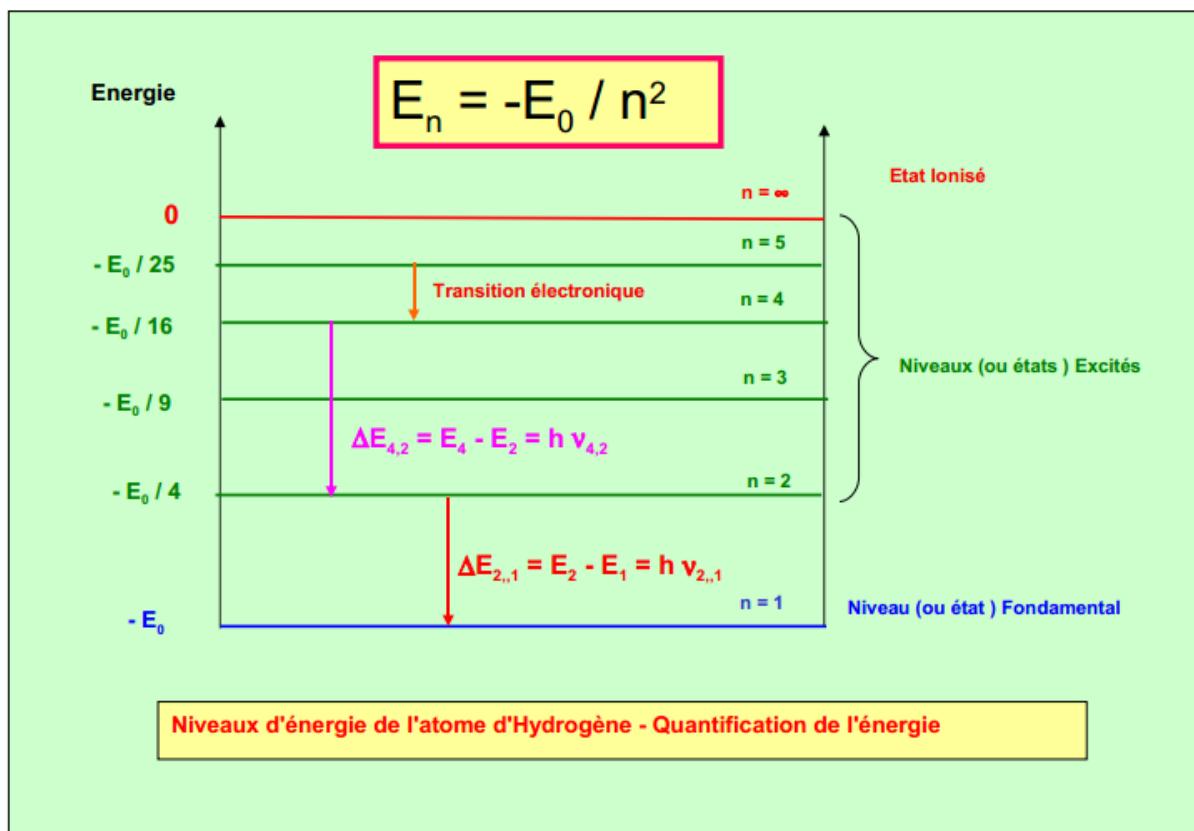
$$\Delta E_{n,p} = (-E_0/n^2) - (-E_0/p^2) = E_0 \{1/p^2 - 1/n^2\} = h \nu = h C / \lambda$$

$$1 / \lambda = E_0 / h C \{1/p^2 - 1/n^2\} = R_H \{1/p^2 - 1/n^2\} \text{ avec } n > p$$

$$\text{Soit } R_H = E_0 / h C \leftrightarrow E_0 = h C R_H$$

E_0 est l'énergie à fournir à l'électron pour l'amener du niveau fondamental au dernier niveau excité qui correspond à une valeur infinie de n . Cette énergie est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, c'est une grandeur accessible expérimentalement dont la valeur est $E_0 = 13,6 \text{ eV}$.

Par convention l'énergie est posée nulle dans l'état ionisé ($n = \infty$) les énergies de chaque niveau sont alors négatives.



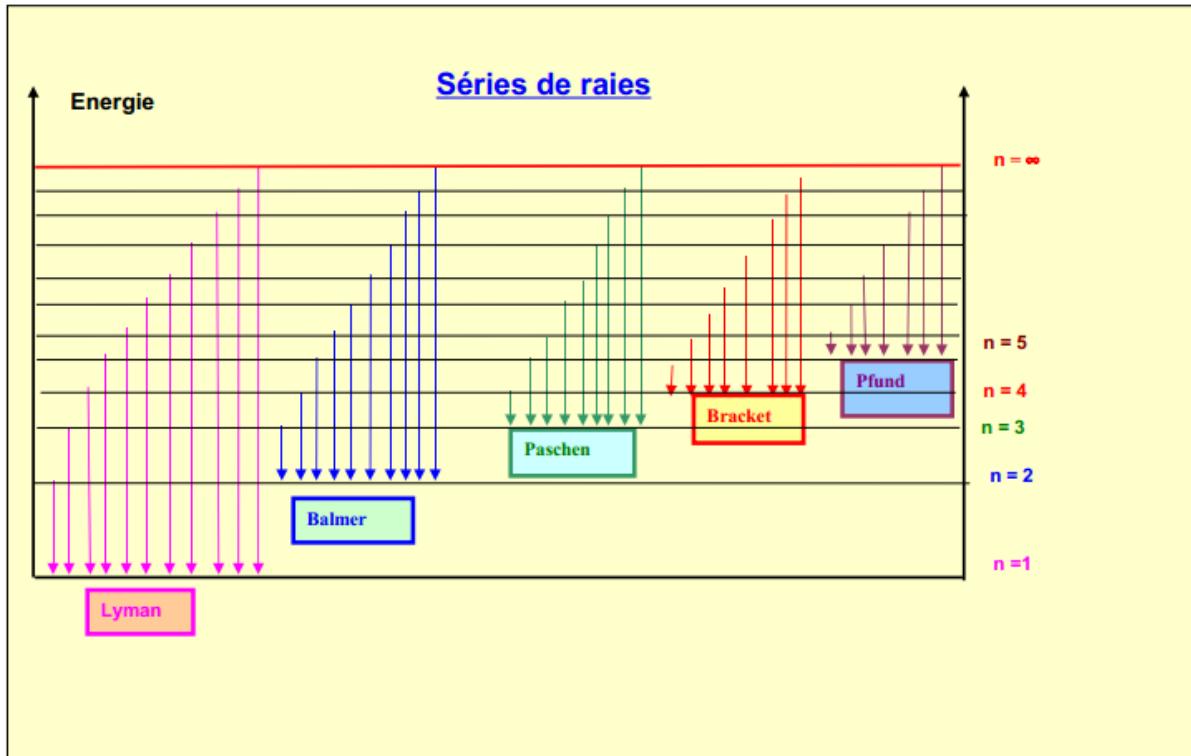
Notion de séries de raies :

Une série de raie correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné n .

Chaque série a reçue le nom de son découvreur :

n	1	2	3	4	5
Série	Lyman	Balmer	Paschen	Brackett	Pfund
Domaine Spectral	U.V	Visible	I.R	I.R	I.R

Rappelons que le domaine du visible se situe approximativement entre 400 et 800 nm de longueur d'onde.



II. Quelques résultats essentiels de la mécanique dite quantique

1) Nécessité d'une « nouvelle » physique

Avant l'avènement de la mécanique quantique (en 1926), la mécanique dite « classique » distinguait deux types d'objets physiques :

- les particules (ou solides ou masses ponctuelles ...) que la mécanique classique sait traiter avec des équations du type :

$$\sum \overrightarrow{F_{EXT}} = m \cdot \vec{a}$$

- les ondes dites « mécaniques » (comme les sons, les ondes sismiques ... qui ont besoin d'un milieu matériel pour se propager) que la mécanique sait aussi traiter grâce à d'autres équations.

En mécanique classique, un objet physique est soit particule (ou corpuscule) soit onde.

MAIS, les expériences faisant intervenir la lumière vont faire naître de sérieux doutes sur la raison d'être de ces deux types d'objets. Outre que la lumière peut se propager dans le vide (ce qui distingue déjà la lumière des ondes mécaniques, qui ont, elles, besoin d'un support matériel), certaines expériences sont interprétables en supposant une nature ondulatoire pour la lumière (citons les expériences de diffraction, d'interférences) alors que d'autres sont interprétables en prêtant cette fois une nature particulaire (ou corpusculaire) à la lumière (citons l'effet photoélectrique, présenté au début du paragraphe I ci-dessus), on parle alors d'une

« DUALITE ONDE – PARTICULE »

2) Les grandes idées de la mécanique quantique

Bon, il faut bien comprendre que la lumière n'est pas un coup une onde, un coup une particule selon ce qui nous arrange ... Nous n'avons pas de vocabulaire adapté (peut-être parce que nos modèles ne le sont pas ...). L'aspect « onde » et l'aspect « particule » sont deux images d'un même objet pour la mécanique quantique. On peut illustrer ce propos par le dessin suivant : Que voyez-vous : - une jeune femme élégamment habillée ? - une vieille femme avec un fichu sur la tête ? En fait, le dessin possède ces deux aspects, mais n'est ni tout à fait l'un ni tout à fait l'autre ...



Il n'est plus possible en ce début de XXI ème d'ignorer les grandes idées de la mécanique quantique, qui, même si elle n'est pas achevée, permet d'expliquer et de prédire un grand nombre de résultats. Les expériences décrites dans l'introduction

ainsi que les règles énoncées dans les paragraphes suivants ne peuvent se comprendre qu'en assimilant les idées qui suivent.

➤ **GRAINS D'ENERGIE** :

Les échanges d'énergie entre la matière et la lumière se font par grains d'énergie (un grain est appelé un « quantum », mot latin qui devient au pluriel « quanta »). Le grain n'est pas divisible, autrement dit, la matière échange OBLIGATOIUREMENT un nombre entier de grains avec la lumière. Il y a donc DISCRETISATION des échanges « lumière – matière ». Chaque grain porte une énergie :

$$\mathcal{E} = h \cdot v$$

où : - \mathcal{E} est l'énergie du grain en joules (J)
- v est la fréquence du rayonnement en hertz (Hz)
- h est une constante très importante. C'est la constante de Planck. Sa valeur est :

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \quad (\text{en joules . secondes})$$

➤ **PORTEURS DE GRAINS D'ENERGIE**

Les porteurs de ces grains d'énergie sont les photons. Les principales caractéristiques d'un photon sont :

- d'avoir une masse nulle
- d'avoir une charge électrique nulle
- de se déplacer à la vitesse de la lumière (qui vaut dans le vide $2,997\ 924\ 581 \cdot 10^8 \text{ m/s}$)
- de posséder une énergie donnée par la formule $\mathcal{E} = h \cdot v$ (cf. ci-dessus)

➤ **DUALITE « ONDE – PARTICULE »** :

A partir d'expériences sur la lumière comme celles citées ci-dessus : effet photoélectrique, interférences les physiciens durent conclure que la lumière présente à la fois une nature ondulatoire, et une nature particulaire. MAIS, cette dualité ONDE – PARTICULE s'étend **A TOUTES LES PARTICULES**. C'est **Louis de Broglie** en 1923 qui étendit cette dualité à toutes les particules matérielles : « *les particules matérielles, tout comme les photons, peuvent avoir un aspect*

ondulatoire »

Soit une particule matérielle de quantité de mouvement $\vec{p} = m.\vec{v}$ ($\|\vec{p}\| = p$),

alors son caractère ondulatoire est caractérisé par la longueur d'onde λ donnée par :

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p}}$$

A l'échelle macroscopique (l'échelle de nos sens ...), l'aspect ondulatoire est, pour les corps matériels, la plupart du temps négligeable. Prenons l'exemple d'un grain de poussière :

de diamètre $1\mu\text{m}$ de masse $m = 10^{-15}\text{ kg}$ avec une vitesse $v = 1\text{ mm.s}^{-1}$, la formule ci-dessus donne une longueur d'onde :

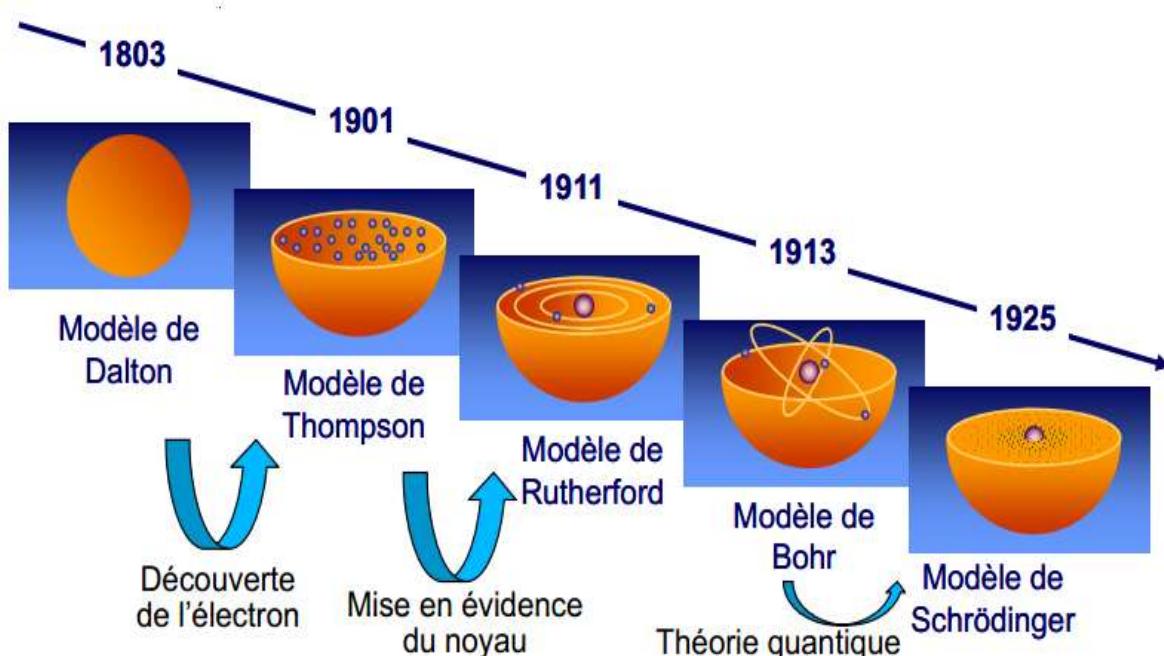
$$\lambda = \frac{6,6 \cdot 10^{-34}}{10^{-15} \cdot 10^{-3}} = 6,6 \cdot 10^{-16}\text{ m} = 6,6 \cdot 10^{-7}\text{ nm}$$

longueur d'onde qui est complètement négligeable à l'échelle du grain de poussière ...

Il en va tout autrement à l'échelle des électrons, photons, protons, neutrons et autres particules du monde subatomique !

II. Structure atomique de l'hydrogène et des ions hydrogénoides

Différents modèles représentatifs de l'atome



L'élément le plus simple du tableau périodique est l'hydrogène (${}_1^1H$), c'est donc lui qui a fait l'objet des premiers modèles d'atome. Il n'est pas inutile de revenir sur deux des principaux modèles d'atomes, afin de mieux cerner leurs lacunes, et l'évolution nécessaire vers la mécanique quantique.

1. Le modèle de Rutherford

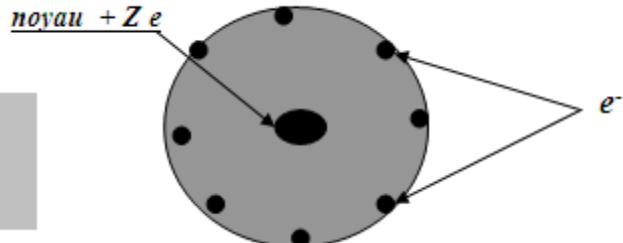
C'est en 1911 qu'Ernest RUTHERFORD proposa un modèle d'atome avec un noyau atomique très petit par rapport à la taille de l'atome : l'atome est un petit système planétaire où les électrons (chargés négativement) tournent autour du noyau (chargé positivement), minuscule devant les rayons des trajectoires.

Pour interpréter les résultats précédents, **RUTHERFORD** suppose que la charge positive et la masse de l'atome (moins celle des électrons) étaient concentrées dans un très petit noyau au centre de l'atome. Les électrons occupent l'espace situé à l'extérieur du noyau. Il conçoit la 1^{ère} représentation planétaire de l'atome : la matière ne remplit pas uniformément le volume qu'elle occupe, sa structure est lacunaire.

La charge (+) crée un champ électrique très intense autour du noyau. Lorsqu'une particule α approche de celle-ci, elle est soumise à une force de répulsion électrostatique donnée par :

$$F = \frac{2e \times Ze}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

*e = charge élémentaire
2e = charge de la particule α
r = distance entre α et le noyau*

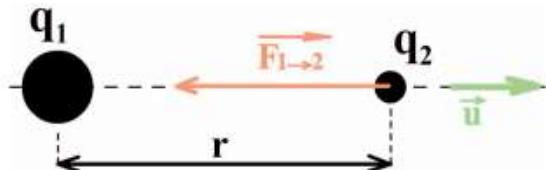


Sous l'action de cette force les particules α décrivent des trajectoires hyperboliques, et sont d'autant plus déviées que leur direction initiale passe plus près du noyau. On démontre que l'angle de déviation θ est tel que :

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{2 Z e^2}{m v^2 p}$$

m = masse de la particule α
 v = vitesse de la particule α
 p = distance entre le noyau et
la trajectoire initiale de α

Etudions ce modèle dans le cas de l'atome d'hydrogène (${}^1_1 H$). Celui-ci est constitué d'un proton immobile (car très lourd) chargé $+e$ et d'un électron en mouvement très rapide (car très léger) chargé $-e$ selon une trajectoire circulaire. La force responsable de ce mini-système planétaire est la force électrique existant entre le noyau et l'électron. On rappelle que la force électrique exercée par une charge q_1 sur une charge q_2 s'exprime par :

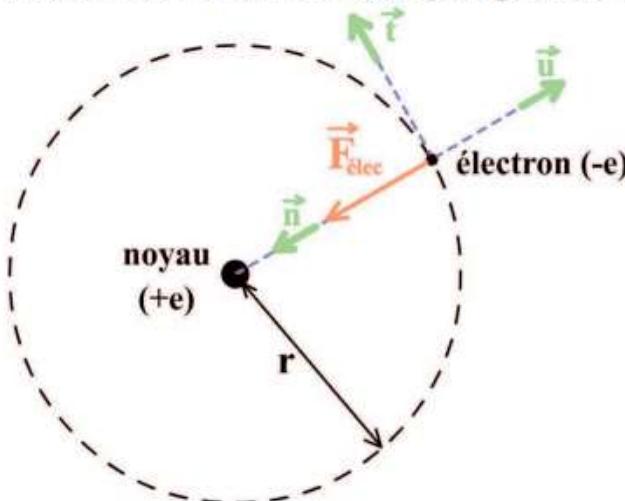


$$\overrightarrow{F}_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \cdot \vec{u}$$

où :

- $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \approx 9 \cdot 10^9$ S.I est une constante
- \vec{u} est un vecteur unitaire dirigé de q_1 vers q_2

Notre modèle d'atome d'hydrogène présente donc l'allure suivante :



Ici, (\vec{t}, \vec{n}) est la base de Frénet, pour laquelle on peut remarquer que le vecteur normal \vec{n} est opposé au vecteur \vec{u} de la définition précédente :

$$\vec{n} = -\vec{u}$$

De plus, la seule force à prendre en compte est la force électrique, la force gravitationnelle entre les deux particules étant carrément négligeable devant cette force électrique

Appliquons la R.F.D. à l'électron :

$$\sum \overrightarrow{F_{EXT}} = m_e \cdot \vec{a} \quad (\text{avec } m_e \text{ masse de l'électron})$$

qui devient ici :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{(+e).(-e)}{r^2} \vec{u} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{-e^2}{r^2} \vec{u} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{+e^2}{r^2} \vec{n} = m_e \cdot \vec{a} = m_e \cdot [a_N \vec{n} + a_T \vec{t}]$$

en se rappelant que :

$$\begin{aligned} - \quad a_N &= \frac{v^2}{r} \\ - \quad a_T &= \frac{dv}{dt} \end{aligned}$$

on aboutit au système de deux équations (la 1^{ère} selon \vec{t} , la 2^{ème} selon \vec{n}) :

$$\begin{cases} 0 = m_e \cdot \frac{dv}{dt} \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m_e \cdot \frac{v^2}{r} \end{cases}$$

d'où on conclut que :

- la vitesse de l'électron est constante (d'après l'équation 1)
- l'énergie cinétique de cet électron vaut : $E_C = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$

D'autre part, l'énergie potentielle électrique est par définition $E_{p,\text{élec}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{-e^2}{r}$

Ce qui permet d'exprimer l'énergie totale de l'électron :

$$E_{m\acute{e}ca} = E_C + E_{p,\text{élec}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{-e^2}{r}$$

L'énergie de l'électron est donc fonction du rayon de sa trajectoire Cette trajectoire est circulaire, il y a donc une accélération, NECESSAIREMENT (cette accélération est d'ailleurs normale à la trajectoire). MAIS, à partir des équations de la physique classique, on montre qu'une particule accélérée RAYONNE de l'énergie.

Autres explications des Insuffisances de l'hypothèse de RUTHERFORD

Conception de RUTHERFORD : un noyau positif, entouré d'électrons

négatifs suppose un mouvement des électrons autour du noyau de sorte qu'une force centrifuge \vec{F}_1 s'oppose à l'action électrostatique \vec{F}_2 entre le noyau et les électrons.

- Elle contredit les lois de l'électromagnétisme : en effet la théorie classique du rayonnement électromagnétique implique que dans ces conditions, une particule chargée électriquement émette un rayonnement. Une partie de l'énergie de l'électron serait donc transformée en énergie lumineuse.

- Cette perte d'énergie se traduirait par une trajectoire de plus en plus rapprochée du noyau, d'où l'impossibilité d'existence d'un tel atome.

- De plus la variation continue du rayon de la trajectoire entraînerait une variation continue de la fréquence du rayonnement émis, donc un spectre continu.

- Or l'expérience montre que les spectres émis par les atomes sous l'action d'une décharge électrique dans un gaz sont en général constitués d'un certain nombre de raies, correspondant à des γ bien déterminées : ce sont des *spectres discontinus ou spectres de raies*.

CONCLUSION :

L'atome de Rutherford n'est pas viable, puisque l'électron doit rayonner de l'énergie (donc en perdre) durant son mouvement, si bien qu'après un laps de temps suffisamment court, il finirait par s'écraser sur le noyau ...

- C'est le physicien danois **NIELS BOHR (1913)**, qui a proposé une théorie permettant de lever les deux contradictions.

- La théorie de **BOHR** est en fait l'application directe de la théorie quantique au problème de la structure atomique.

- Elle contredit les lois de l'électromagnétisme : une charge électrique en mouvement rayonne de l'énergie, elle devrait ralentir (\vec{F}_1 et \vec{F}_2 n'étant plus égales) et retomber très rapidement sur le noyau.

De plus la variation continue du rayon de la trajectoire entraînerait une variation continue de la v du rayonnement émis, donc un spectre continu.

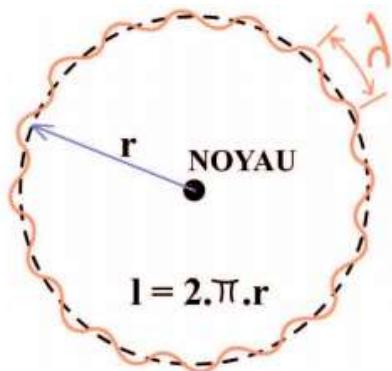
En fournissant de l'énergie à l'atome, celui-ci passe de l'état stationnaire (énergie minimum constante dans le temps) à un état excité. Ce qui se traduit par un éloignement de l'électron du noyau. Cet état n'étant pas stable, l'atome tend à reprendre son état fondamental, et ***l'énergie fournie est restituée sous forme***

d'énergie lumineuse.

Si le modèle planétaire était exact, cette restitution d'énergie serait continue et le spectre lumineux qui la traduit serait une bande. Il n'en est rien et l'on observe des raies lumineuses correspondant à des vitesses bien déterminées.

2. Le modèle de Bohr pour l'atome d'hydrogène

Afin de pallier aux défauts du modèle de Rutherford, Niels BOHR émit en 1913 l'hypothèse suivante :



« seules certaines orbites de l'atome d'hydrogène sont stables parce que l'onde associée à l'électron ne s'y détruit pas »

En effet, puisqu'il y a dualité onde – particule, la trajectoire de l'aspect « particulaire » ne doit pas détruire l'onde de l'aspect « ondulatoire », ou dit autrement, sur la trajectoire, l'onde doit en permanence se superposer à elle-même.

Comme la trajectoire a une longueur : $l = 2\pi.r$ et l'onde une longueur d'onde λ alors, nécessairement : La longueur l peut inclure une longueur d'onde, ou encore deux longueurs d'onde, ou encore trois longueurs d'onde

Soit plus généralement : $n.\lambda = 2\pi.r$

où « n » est un nombre entier pouvant prendre les valeurs 1,2, 3,

C'est la condition de quantification de Bohr

Reprendons les résultats du modèle de Rutherford, et utilisons la condition de quantification de Bohr :

d'après $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e \cdot v}$ et le résultat $v = \sqrt{\frac{1}{m_e} \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}}$

on obtient

$$r = \frac{n}{2\pi} \cdot \frac{h}{m_e} \cdot \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon_0 \cdot m_e \cdot r}{e^2}} \Rightarrow r = n^2 \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \cdot \frac{4\pi\varepsilon_0}{m_e \cdot e^2}$$

en introduisant une nouvelle constante :

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} ; \quad m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} ; \quad e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} ; \quad \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \approx 9 \cdot 10^9 \text{ SI}$$

$$a_0 = \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \cdot \frac{4\pi\varepsilon_0}{m_e \cdot e^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Rayon de Bohr

Les rayons possibles pour l'électron sont QUANTIFIES, c'est à dire qu'ils ne peuvent prendre que certaines valeurs :

$$r = n^2 \cdot a_0$$

«r» peut donc prendre les valeurs $a_0, 4a_0, 9a_0, \dots$. Réinvestissons ce précieux résultat dans l'expression de l'énergie de l'atome de Rutherford :

$$E_{méca} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{-e^2}{r} = \frac{1}{n^2} \cdot \frac{-e^2}{8\pi\varepsilon_0 \cdot a_0}$$

qui donne numériquement, et exprimée en eV (électron -Volt : 1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J)

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

De plus, comme cette énergie ne fait intervenir que le nombre entier « n », elle est

$$(\text{en eV}) \quad E_n = \frac{-13,6}{n^2}$$

indicée par « n ». Finalement :

- Transitions entre niveaux électroniques

D'après la seconde hypothèse de Bohr, le passage d'un e- d'une orbite définie par n_i à une orbite définie par n_f , se fait par un échange d'un quantum d'énergie :

$$|\Delta E| = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

ν : fréquence de la radiation ; λ : longueur d'onde; c : vitesse de la lumière : $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$; h : constante de Planck : $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$

Or, pour l'atome H :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = -13,6 \frac{1}{n^2} (\text{eV})$$

➤ L'écart d'énergie entre deux niveaux n_i et n_f

$$|\Delta E| = h\nu = |E_f - E_i| = 13,6 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) (\text{en eV})$$

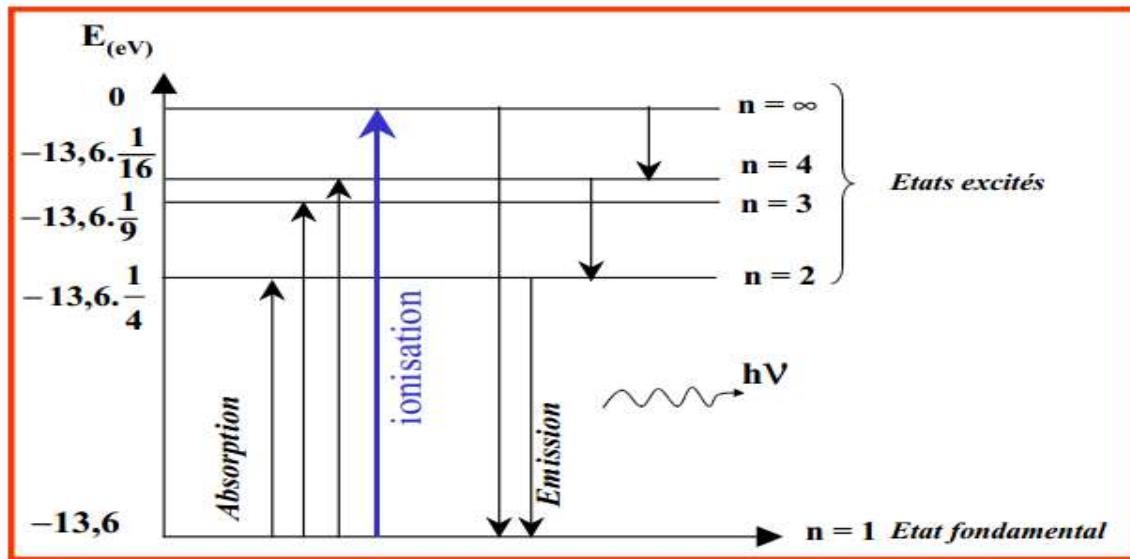
$$|\Delta E_{(\text{J})}| = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} (\text{J.s})}{\lambda (\text{m})} \cdot 3 \cdot 10^8 (\text{m/s})$$

$$|\Delta E_{(\text{eV})}| = \frac{19,86 \cdot 10^{-26}}{\lambda (\text{m}) \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{12,41 \cdot 10^{-7}}{\lambda (\text{\AA}) \cdot 10^{-10}} \approx \frac{12400}{\lambda (\text{\AA})}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ eV} &= 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} \\ 1 \text{ \AA} &= 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

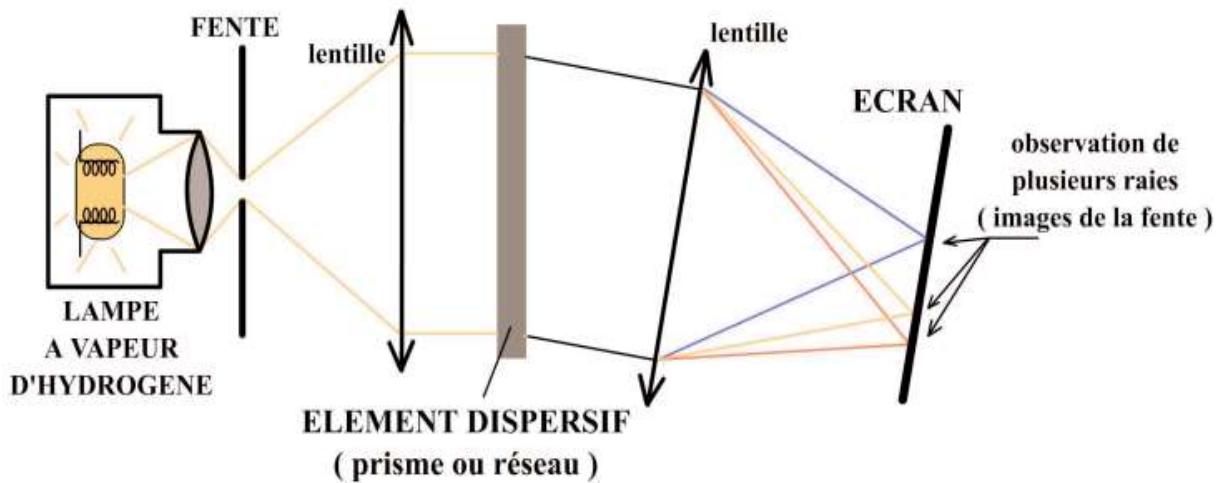
$$\lambda (\text{\AA}) \approx \frac{12400}{|\Delta E_{(\text{eV})}|}$$

avec : $|\Delta E| = 13,6 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$

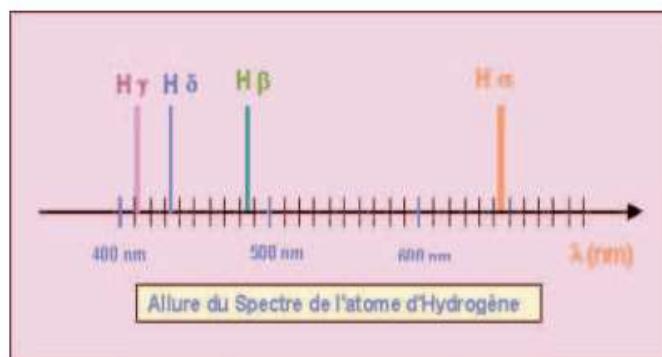


3. Confrontation avec l'expérience

Le modèle de Bohr a été imaginé pour expliquer le spectre de raies de l'élément hydrogène. Le montage expérimental est le suivant :



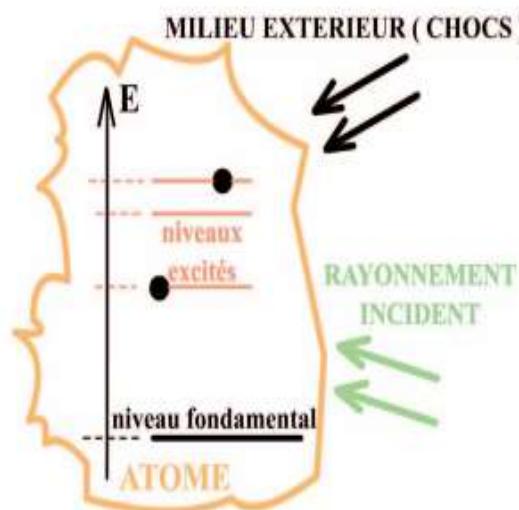
et les 4 raies visibles sur l'écran sont :



- **Comment interpréter les résultats de l'atome de Bohr ?**

Eh bien, l'atome peut atteindre certains niveaux d'énergie seulement. Il échange de l'énergie avec le milieu extérieur, soit au cours de chocs avec d'autres particules (atomes, électrons,) soit au cours d'interaction avec de la lumière (photons d'énergie ϵ) MAIS, dans tous les cas, l'atome ne peut prendre que certaines quantités, correspondant aux écarts possibles entre ses différents niveaux d'énergie.

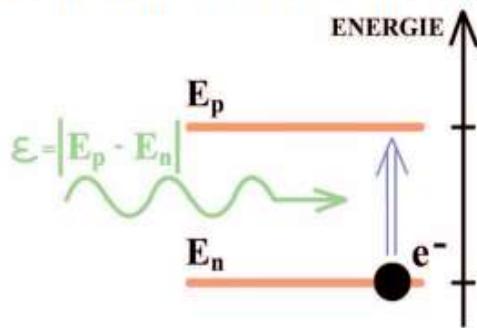
Illustrons cela :



On appelle :

- **niveau fondamental** : le niveau d'énergie de l'atome lorsqu'il n'a aucune énergie à échanger avec l'extérieur
- **niveau excité** : le niveau d'énergie de l'atome lorsqu'il a échangé de l'énergie avec l'extérieur

L'ATOME PEUT ABSORBER DE L'ENERGIE :



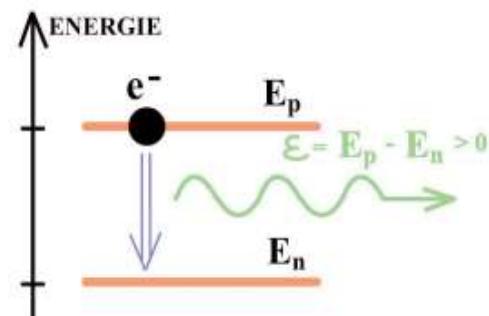
ABSORPTION D'UN PHOTON

Pour passer du niveau d'énergie E_n au niveau d'énergie E_p , l'atome doit donc interagir avec un photon d'énergie :

$$\epsilon = E_p - E_n$$

(ou absorber cette énergie par choc)

L'ATOME PEUT EMETTRE DE L'ENERGIE :



EMISSION D'UN PHOTON

Lors du passage du niveau d'énergie E_p au niveau d'énergie E_n , l'atome émet un photon d'énergie :

$$\epsilon = E_p - E_n$$

APPLICATION AUX RESULTATS DE BOHR :

D'après la formule donnant les énergies possibles pour l'atome d'hydrogène,

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2}$$

On peut calculer les énergies des photons que peut émettre l'atome d'hydrogène.

Soit, en eV :

$$\epsilon_{POSSIBLE} = 13,6 \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

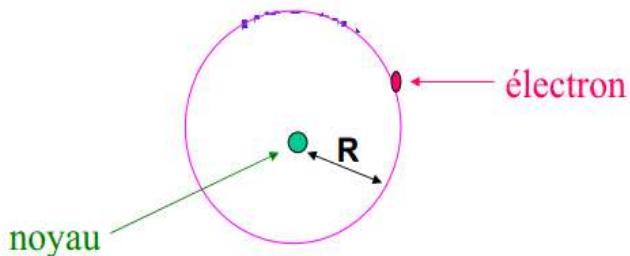
Ou encore les longueurs d'onde possibles d'après :

$$\epsilon = h \cdot c \cdot \lambda$$

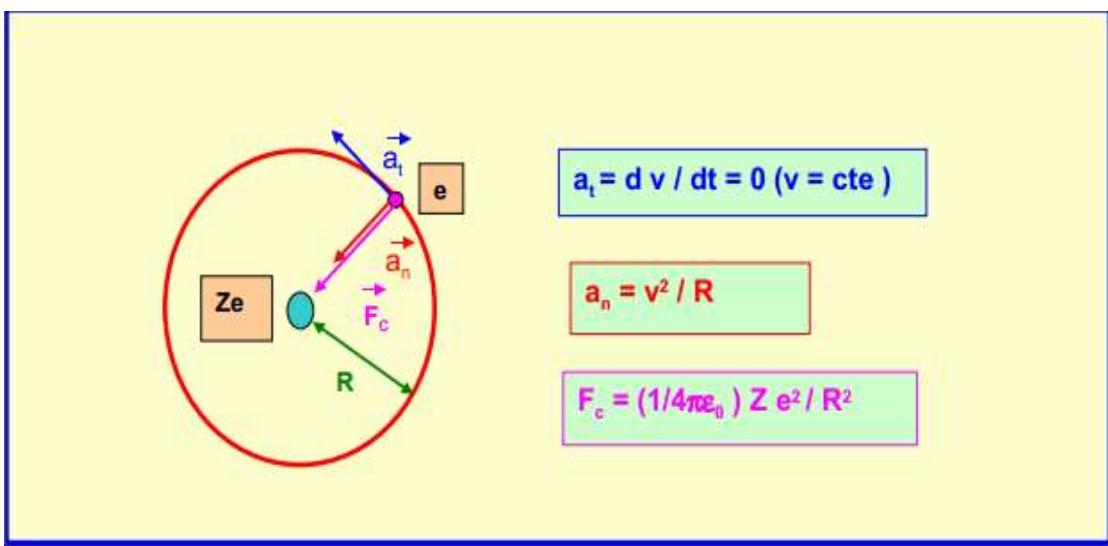
4. Le modèle de Bohr des ions hydrogénoides

Le modèle de Bohr constitua une importante avancée théorique dans l'interprétation des spectres atomiques. Il ne s'applique qu'aux édifices atomiques les

plus simples ne possédant qu'un seul électron. De tels édifices atomiques sont appelés Hydrogénoides : H, He⁺, Li²⁺. Dans le modèle atomique de Bohr, l'électron tourne autour du noyau en suivant un mouvement circulaire uniforme sur une orbite de rayon R.



La seule force présente est l'attraction Coulombienne entre l'électron chargé négativement et les Z protons du noyau chargés positivement. (Le poids des électrons est considéré comme négligeable). L'application du principe fondamental de la mécanique permet alors de déterminer l'énergie de l'électron.



Principe fondamental :

$$\sum \vec{F} = m \vec{a}$$

$$m v^2 / R = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) Ze^2 / R^2$$

$$m v^2 = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) Ze^2 / R$$

Calcul de l'énergie cinétique de l'électron

$$E_C = \frac{1}{2} mv^2 = \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0}\right) Ze^2 / R$$

Calcul de l'énergie potentielle de l'électron

$$E_p = \int (1/4\pi\epsilon_0) Ze^2/R^2 dR = - (1/4\pi\epsilon_0) Ze^2/R + Cte$$

Convention : E_p nulle si R est infini \rightarrow Cte = 0

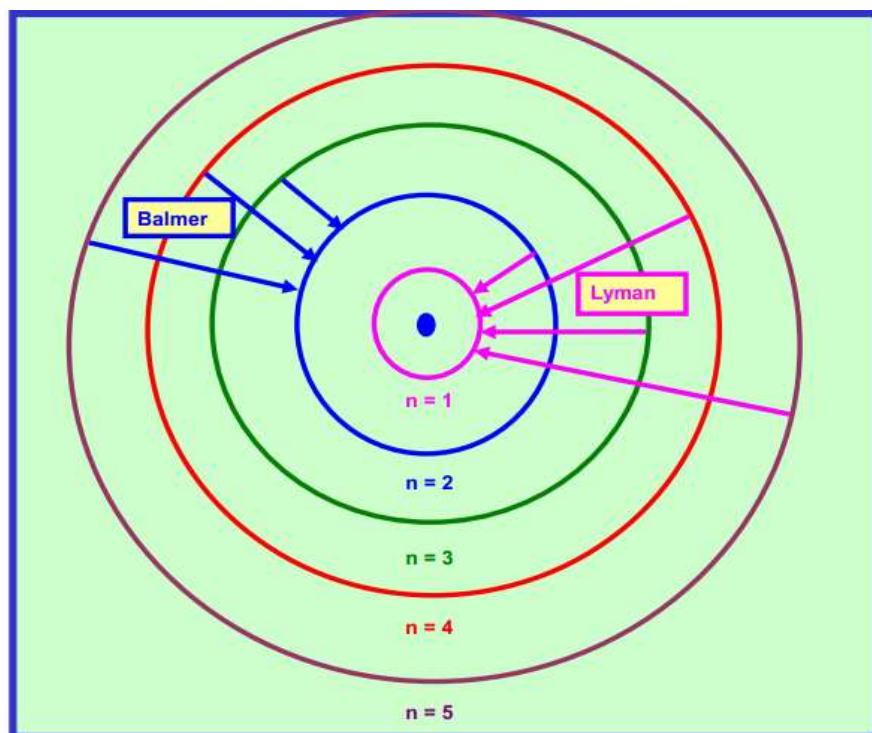
$$E_p = - (1/4\pi\epsilon_0) Ze^2/R = - 2 E_c$$

Calcul de l'énergie totale de l'électron :

$$E_T = E_c + E_p = E_c - 2 E_c = - E_c = - (1/8\pi\epsilon_0) Ze^2/R$$

$$E_T = - (1/8\pi\epsilon_0) Ze^2/R$$

Cette formule relie directement l'énergie totale de l'électron au rayon de l'orbite, pour rendre compte du fait que l'électron peut posséder divers niveaux d'énergie, il suffit de supposer que plusieurs orbites de rayon différent sont possibles. **On retrouve les niveaux d'énergie décrits précédemment, chaque orbite est numérotée de la plus basse pour laquelle $n=1$ et jusqu'à l'infini.** L'électron tant qu'il est sur une orbite permise à une énergie bien définie. Pour "sauter" d'une orbite à une autre l'électron devra absorber ou émettre un photon dont l'énergie devra correspondre à l'écart d'énergie des deux orbites concernées. Les diverses raies observées dans le spectre correspondront alors aux passages de l'électron d'une orbite à une autre.



Les diverses orbites permises à l'électron et les transitions électroniques correspondantes. Le seul problème est que rien en mécanique classique ne permet de justifier que seules certaines orbites de rayons bien définis soient permises à l'exclusion de toutes autres. **Pour rendre compte de cela Bohr dû quantifier son modèle. Il postula alors de manière purement arbitraire que le moment cinétique $m v R$ de l'électron était quantifié et ne pouvait prendre que certaines valeurs multiples de $h / 2 \pi$.**

Postulat de Bohr :

$$m v R = (h / 2 \pi)$$

h est la constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Js)

n est un nombre entier non nul appelé **nombre quantique principal**

$$m v R = n (h / 2 \pi)$$

$$m^2 v^2 R^2 = n^2 (h^2 / 4 \pi^2)$$

$$mv^2 = n^2 (h^2 / 4 \pi^2) / (m R^2)$$

mais on a trouvé auparavant : $m v^2 = (1/4\pi\epsilon_0) Ze^2/R$

Soit :

$$m v^2 = (1/4\pi\epsilon_0) Ze^2 / R = n^2 (h^2 / 4 \pi^2) / (m R^2)$$

$$(1/\epsilon_0) Ze^2 = n^2 (h^2 / \pi) / (m R)$$

$$\text{Soit } R = (h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2) [n^2 / Z] = a_0 [n^2 / Z]$$

$$\text{Avec } a_0 = h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2$$

$$a_0 = (6,62 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} / \pi / 9,109 \cdot 10^{-31} / (1,6 \cdot 10^{-19})^2$$

$$a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA}$$

a_0 est appelé premier rayon de Bohr pour l'atome d'hydrogène puisque $R = a_0$ pour $n = 1$ et $Z = 1$.

Une unité pratique : l'Angström $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

Calcul de l'énergie

$$E_T = - (1/8 \pi \epsilon_0) Z e^2 / R$$

$$R = (h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2) [n^2 / Z]$$

$$E_T = - (1/8 \pi \epsilon_0) Z e^2 \cdot (\pi m e^2 / h^2 \epsilon_0) \cdot [Z / n^2]$$

$$E_T = - [m e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^2] \cdot [Z^2 / n^2]$$

$$[m e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^2] = 2,17 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV} = E_0$$

$$E_T = - E_0 \cdot [Z^2 / n^2]$$

Finalement, le modèle de Bohr permet de retrouver simplement les résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène. **Ce modèle fut donc reçu avec enthousiasme par les physiciens, Bohr reçu d'ailleurs le prix Nobel en 1922. Malheureusement, il ne permit pas de décrire avec succès les spectres des atomes polyélectroniques.** On chercha donc à l'améliorer, Sommerfield proposa de compliquer le modèle en faisant intervenir des orbites elliptiques au lieu des simples orbites circulaires de Bohr (on retrouve l'analogie du système solaire avec les orbites elliptiques de Kepler). Cette modification entraîne l'apparition de deux autres nombres quantiques (l et m), mais ne permet pas non plus de décrire correctement les gros atomes. **Ce modèle fut donc finalement abandonné et remplacé par le modèle quantique (ou ondulatoire) que nous étudierons en deuxième période.**

LES RESULTATS SONT EN EXCELLENT ACCORD AVEC L'EXPERIENCE !!!
MALHEUREUSEMENT, les prédictions du modèle de Bohr deviennent totalement fausses pour les atomes ayant plus d'un électron (en fait, disons plus simplement que le modèle de Bohr peut s'appliquer à l'hydrogène 1H , à l'ion hélium $^2He+$, et c'est à peu près tout. Malgré quelques tentatives d'amélioration de ce modèle, bien des notions durent être abandonnées, notamment celle de trajectoireMAIS, et c'est un énorme progrès, l'idée de quantification des grandeurs atomiques va prendre une très grande importance.

5. Le modèle de la mécanique quantique

- les nombres quantiques : c'est un nouveau type de paramètre qui n'a pas son équivalent en physique classique. Un nombre quantique est un nombre entier (il peut

parfois être négatif) qui sert à caractériser les valeurs prises par certaines grandeurs. Ainsi, l'énergie dans le modèle de Bohr est QUANTIFIEE. Ces nombres quantiques sont souvent l'objet de règles de sélection. Par exemple, le nombre n du modèle de Bohr doit vérifier $1 \geq n$

- les orbitales : dans le monde atomique, les particules n'ont pas de trajectoire comme en physique classique. Ainsi, les électrons d'un atome sont repérés par leur énergie de liaison (quantifiée ! !) au noyau, pas par rapport à leur distance au noyau. Au mot « trajectoire » nous substituons celui d'«orbitale». C'est l'orbitale qui porte toutes les informations relative à la particule
- la localisation : non seulement les particules quantiques n'ont pas de trajectoire, mais nous devrons renoncer à leur attribuer une position bien précise à un instant bien précis. Elles n'auront qu'une certaine PROBABILITE de se trouver en une région de l'espace à cet instant bien précis.

Les règles énoncées dans le paragraphe suivant découlent de cette mécanique quantique. Elles ne seront aucunement justifiées ici.

Chapitre 3 : Les atomes polyélectroniques

Le cortège électronique des atomes

I. Description quantique de l'atome H et des ions hydrogénoides

▪ Modèle en couches concentriques

Un modèle simple consiste à considérer le cortège électronique des atomes polyélectronique comme étant constitué de couches concentriques caractérisées chacune par un nombre quantique principal n (identique à celui du modèle de Bohr). Chaque couche est elle-même constituée de plusieurs sous-couches caractérisées par un deuxième nombre quantique l .

Enfin chaque sous couche est composée de plusieurs cases quantiques, chaque case étant caractérisée par un troisième nombre quantique m_l ou plus simplement m .

▪ Nombres quantiques

L'état d'un électron dans un atome, c'est-à-dire : son énergie, ses mouvements autour du noyau, la forme de l'orbitale, est défini par 4 paramètres appelés nombres quantiques.

Les électrons d'un atome n'ont pas tous la même énergie. Au début du siècle, la mécanique quantique a montré que chaque électron est localisé dans un volume de l'espace que l'on appelle une orbitale atomique : la probabilité de trouver l'électron est de 99%. Les orbitales atomiques sont caractérisées par 3 nombres quantiques n, l et m (nombre entiers) qui définissent l'énergie de l'électron dans l'orbitale.

1. Le nombre n , nombre quantique principal : $n = 1, 2, \dots, \infty$

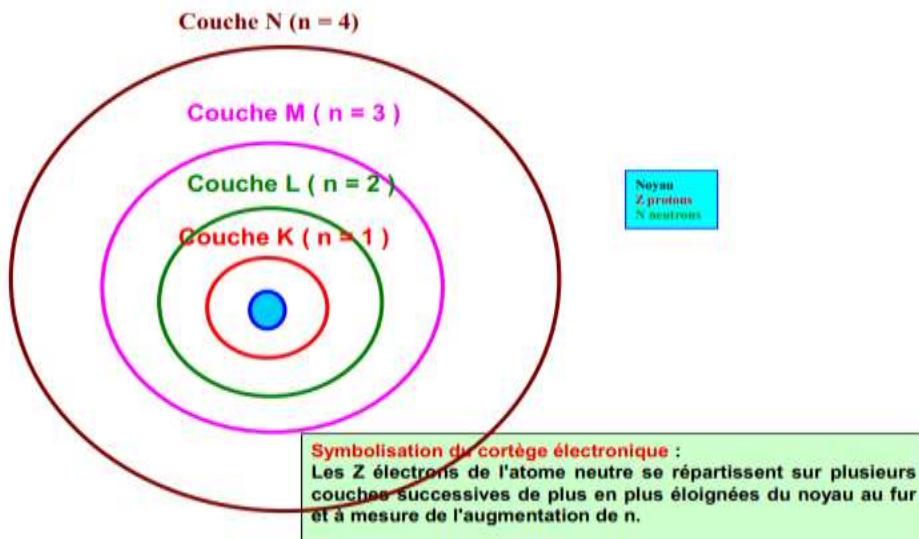
- quantifie l'énergie de l'électron,
- définit une couche électronique ou un niveau d'énergie.

$n = 1 \Rightarrow$ couche K ; $n = 2 \Rightarrow$ couche L ; $n = 3 \Rightarrow$ couche M ; etc...

Ce premier nombre quantique provient directement du modèle de Bohr. Il s'agit d'un nombre entier non nul. Ce nombre caractérise le niveau occupé par l'électron, ou la

couche qu'il occupe. La couche électronique est parfois indiquée par une lettre MAJUSCULE au lieu de la valeur numérique de n.

Valeur de n	1	2	3	4	5	6	7	8
Symbol de la couche	K	L	M	N	O	P	Q	R



2. Le Nombre quantique secondaire (ou azimuthal) : l avec : $0 \leq l \leq n - 1$

Ce deuxième nombre quantique caractérise la sous-couche électronique occupée par l'électron ou un sous-niveau d'énergie.. Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul. Sa valeur est fonction de celle du nombre quantique principal n : $0 < l < n - 1$ soit (*n valeurs différentes*). 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

Symbol de la sous-couche s p d f g h

3. Le nombre m_l , nombre quantique magnétique, avec $-l \leq m_l \leq l$:

m_l définit l'orientation de l'orbitale :

$l = 0 \Rightarrow m_l = 0 \Rightarrow 1$ seule orientation $\Rightarrow 1$ orbitale *s* $\Rightarrow 1$ case quantique

$l = 1 \Rightarrow m_l = -1; 0; 1 \Rightarrow 3$ orientations $\Rightarrow 3$ orbitales *p* de même énergie

$\Rightarrow 3$ cases quantiques

4. Nombre quantique de spin : m_s ou s

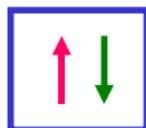
Ce quatrième nombre quantique caractérise le mouvement de l'électron sur lui même et peut prendre seulement deux valeurs différentes.

$$s = \pm 1/2$$

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

- une flèche vers le haut  pour $s = +1/2$
- ou vers le bas  pour $s = -1/2$.

L'habitude veut que l'électron de spin $+1/2$  soit placé à gauche et l'électron de spin $-1/2$  à droite.



II. Fonction d'onde ψ

Ψ est une fonction purement mathématique :

- elle n'a pas de signification physique,
- elle est fonction des coordonnées de l'électron,
- elle est définie par les 3 nombres quantiques : n, l et m_l : $\psi (n, l, m)$

Exemple : l'orbitale $2s$ est représentée par la fonction d'onde : $\psi (2, 0, 0)$

- **Equation de Schrödinger**- Equation fondamentale de la mécanique

$$\hat{H}\psi = E \cdot \psi$$

ondulatoire :

- Elle permet de calculer ψ .

Densité de probabilité.

L'électron est caractérisé par :

- son état énergétique,
- sa probabilité de présence à un endroit donné dans l'espace.

On voit dans cette équation qu'il y a deux inconnues E qui correspond à l'**énergie de l'électron** et Ψ qui est une fonction de l'électron pris dans l'espace.

L'opérateur hamiltonien

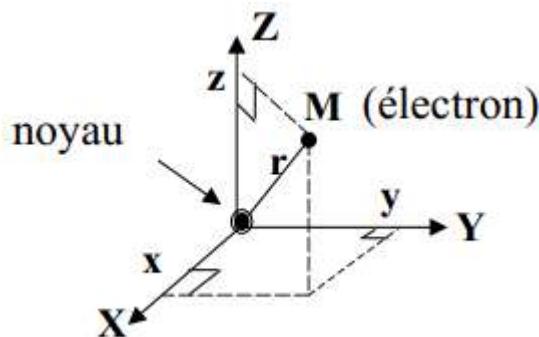
$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V$$

avec :

- \hbar = constante de Planck = $h/2\pi \approx 1.10^{-34}$ J.s
- V : potentiel électrostatique = $-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$
- μ : masse réduite de l'électron

$$1/\mu = 1/m_e + 1/m_{noyau} \approx 1/m_e$$

- Δ : opérateur laplacien $dl/dx^2 + dl/dy^2 + dl/dz^2$



- Probabilité de présence.

La probabilité de trouver l'électron dans un volume dV au point $M(x, y, z)$ s'écrit :

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

- La notion classique de position est remplacée par la notion de densité de probabilité de présence :

$|\psi|^2$: densité volumique de probabilité de présence
ou **densité électronique**

- Condition de normalisation :

Probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace

$$\iiint \Psi(x,y,z) \cdot \Psi^*(x,y,z) dV = 1$$

En une phrase cette équation signifie que la probabilité de trouver l'électron n'importe où dans l'espace doit être de 1 (l'électron est forcément quelque part dans l'espace)

$$= 1 \Rightarrow \int_{\text{espace}} dP = \int_{\text{espace}} \Psi^2 dV = 1$$

Chaque électron du système voit son état représenté par un **fonction d'onde Ψ** qui est solution de l'équation de **SCHRÖDINGER** qui régit l'énergie du système (E: énergie totale du système, V: énergie potentielle):

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

L'équation peut être résolue pour certaines valeurs propres de E et donne les différentes fonctions d'onde représentant le système d'électrons. Une propriété importante de cette équation réside dans le fait que toute combinaison linéaire des solutions est aussi solution. C'est une vision statistique du système électronique. En fait, la quantité Ψ^2 est proportionnelle à la probabilité de présence de l'électron dans un volume donné ($P = \int_0^{\infty} \Psi^2 dV = 1$ est la condition de normalisation).

La fonction d'onde Ψ va dépendre de la valeur des "nombres quantiques n, l, m ":

$$\Psi_{n,l,m} = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\chi) \text{ en coordonnées sphériques } (r, \chi, \theta).$$

Le principe d'incertitude d'Heisenberg (1927) impose une limite intrinsèque à la mesure simultanée de la position et de la vitesse d'une particule : $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$, Δx et Δp représentant les incertitude sur la position et la quantité de mouvement

L'énergie E ne peut prendre que des valeurs **discrètes** (c'est à dire finies). L'ensemble des valeurs de E s'appelle l'ensemble des **valeurs propres de l'équation de Schrödinger**. A chaque valeur de E (c'est à dire à chaque valeur d'énergie de l'électron) correspond une ou plusieurs fonctions Ψ (ou fonctions propres) qui représentent des états quantiques de l'électron.

Si à E correspondent plusieurs états différents, on dit alors que le niveau d'énergie est **dégénéré**.

Il existe un état correspondant à la valeur minimale de E, on parle d'**état fondamental**.

Solutions stationnaires $\Psi = f(x,y,z)$ indépendantes du temps.

Le carré de l'amplitude de l'onde associée mesure la **densité de probabilité de présence de l'électron dans l'espace**.

On désigne par p la probabilité
 $p = dP/dV = \Psi^2 = \Psi \cdot \Psi^*$

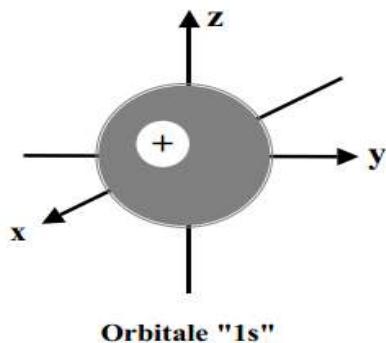
III. Représentation graphique des fonctions ψ (n,l,m)

1. Description de l'orbitale « s »

La condition $l = 0$ implique $m_l = 0$.

Ces fonctions d'onde s'écrivent : $\Psi n, 0,0$ ou Ψns

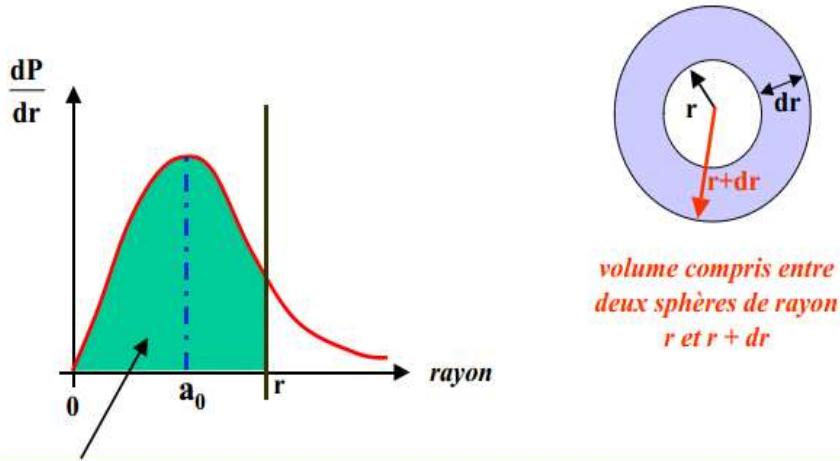
Pour les orbitales s, la densité de probabilité de présence Ψ^2 de l'électron à la surface d'une sphère de rayon r est la même dans toutes les directions de l'espace, mais elle varie avec r . L'orbitale est dite de symétrie sphérique.



Remarque : le signe + indiqué à l'intérieur de la sphère est le signe de la fonction d'onde Ψ_{1s}

- **Densité de probabilité radiale :**

C'est la probabilité de trouver l'électron dans le volume dV d'une pellicule sphérique d'épaisseur dr à une distance r du noyau.

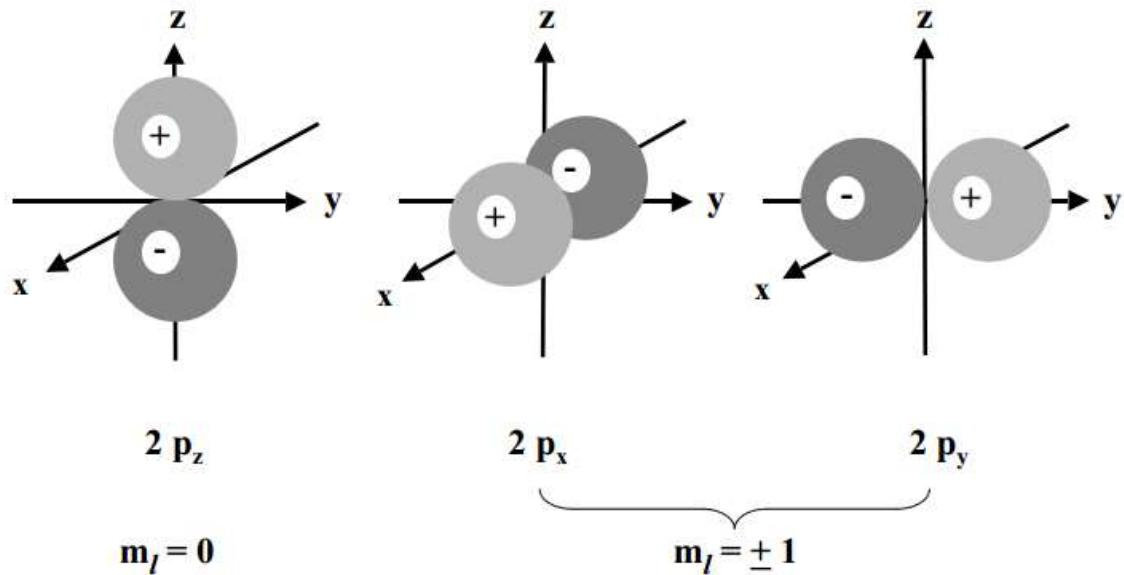


a_0 = rayon de l'atome de Bohr = 0,53 Å

Pour $r = a_0 = 0,53$ Å \Rightarrow on a 33 % de chance de trouver l'électron à l'intérieur de la sphère. Pour $r = 4,2$ a 0, $P = 99$ % et pour $r \approx 6$ a 0, $P = 99,9$ %

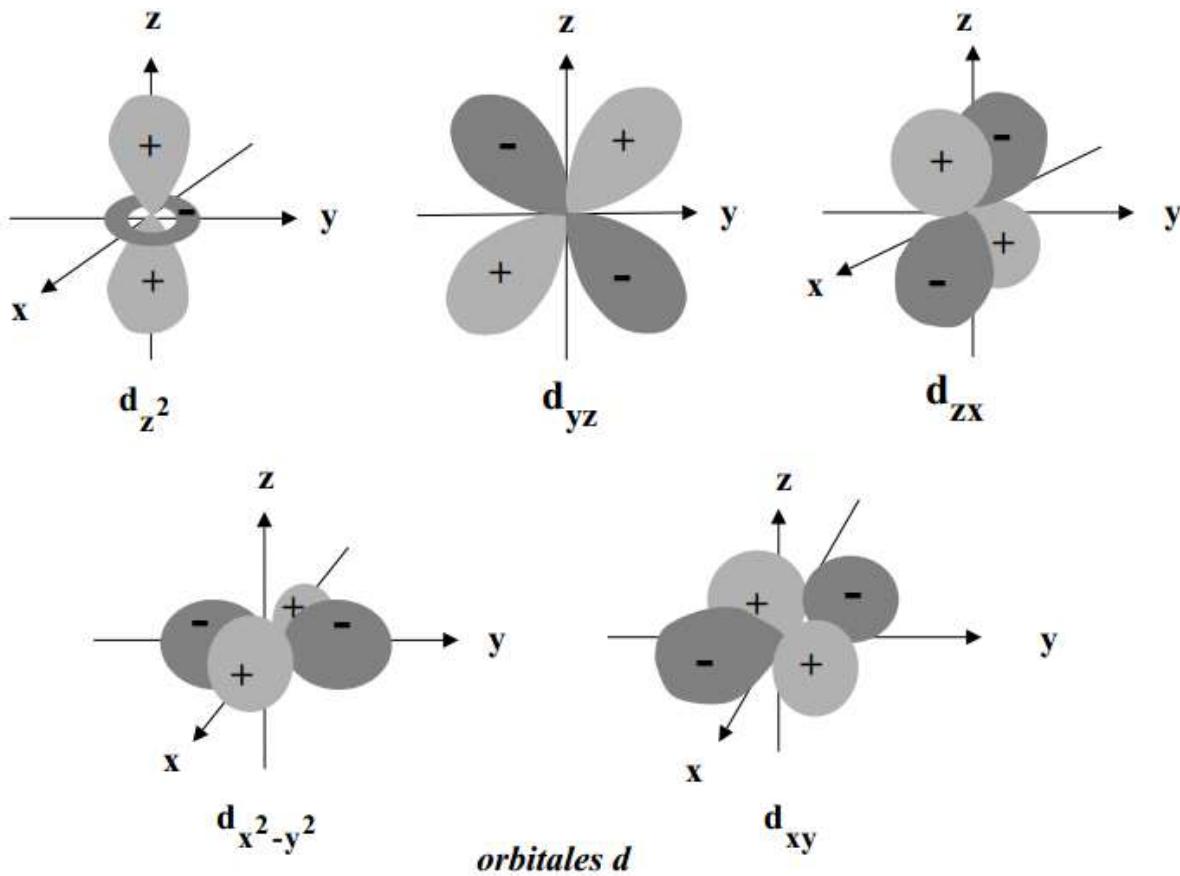
2. Description des orbitales « p »

Les orbitales p ($l = 1$) peuvent être représentées par deux lobes à peu près sphériques, accolés, ayant pour axes de symétrie les axes x, y et z du trièdre de référence. On les appelle donc " $n p_x$ ", " $n p_y$ " et " $n p_z$ " selon la valeur de m_l ($n \geq 2$).



Remarque : le signe + ou - indiqué dans chaque lobe est le signe de Ψ

3. Description des orbitales « d » $l = 2 \Rightarrow m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ ($n \geq 3$)

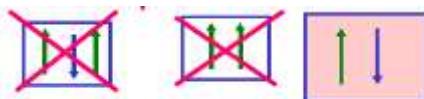


IV. Répartition des électrons ou configuration électronique

1. Le principe d'exclusion de Pauli

Les quatre nombres quantiques constituent "les papiers d'identité" des électrons. Un jeu de 4 valeurs (n ; m ; l ; s) décrit totalement la position d'un électron dans un atome Couche (n) / sous-couche (l) / case quantique (m) / spin (s). Deux électrons du même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

- Une orbitale atomique ne peut " contenir" au maximum que 2 électrons qui dans ce cas auront des spins opposés : ils sont antiparallèles ou appariés $\uparrow\downarrow$.



- Dans une même case quantique (n , l et m sont donc fixés) on ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre quantique de spin opposés. Autrement dit, deux électrons dans une même orbitale atomique doivent différer par leur nombre quantique de spin, qui ne peut prendre que deux valeurs, $m_s = +1/2$ (\uparrow) ou $-1/2$ (\downarrow).
- Si l'orbitale ne contient qu'un électron, celui-ci est dit non-apparié ou célibataire.
- Une orbitale vide constitue une lacune électronique.

- Les diverses couches successives

- Couche K ($n = 1$)

Cette première couche se décompose en 1 seule sous-couche $1s$ puisque l ne peut prendre que la valeur 0.

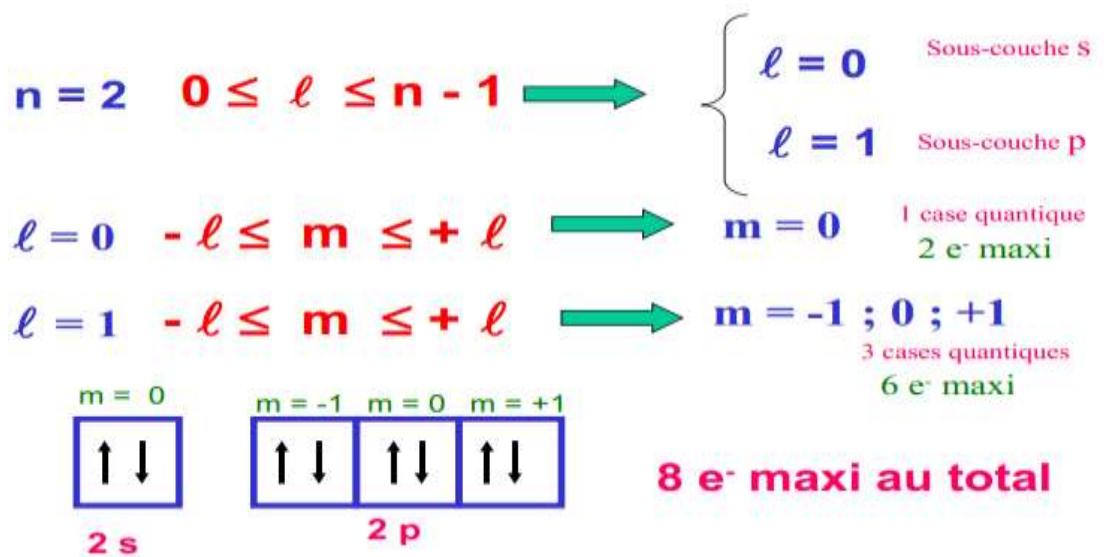
$$\begin{array}{ll} n = 1 \quad 0 \leq l \leq n - 1 & \longrightarrow \quad l = 0 \quad \text{Sous-couche } s \\ l = 0 \quad -l \leq m \leq +l & \longrightarrow \quad m = 0 \quad 1 \text{ case quantique} \end{array}$$

Cette sous couche $1s$ est composée d'une seule case puisque ne peut prendre que la valeur 0. Cette première couche pourra contenir au maximum deux électrons à spins anti-parallèles.

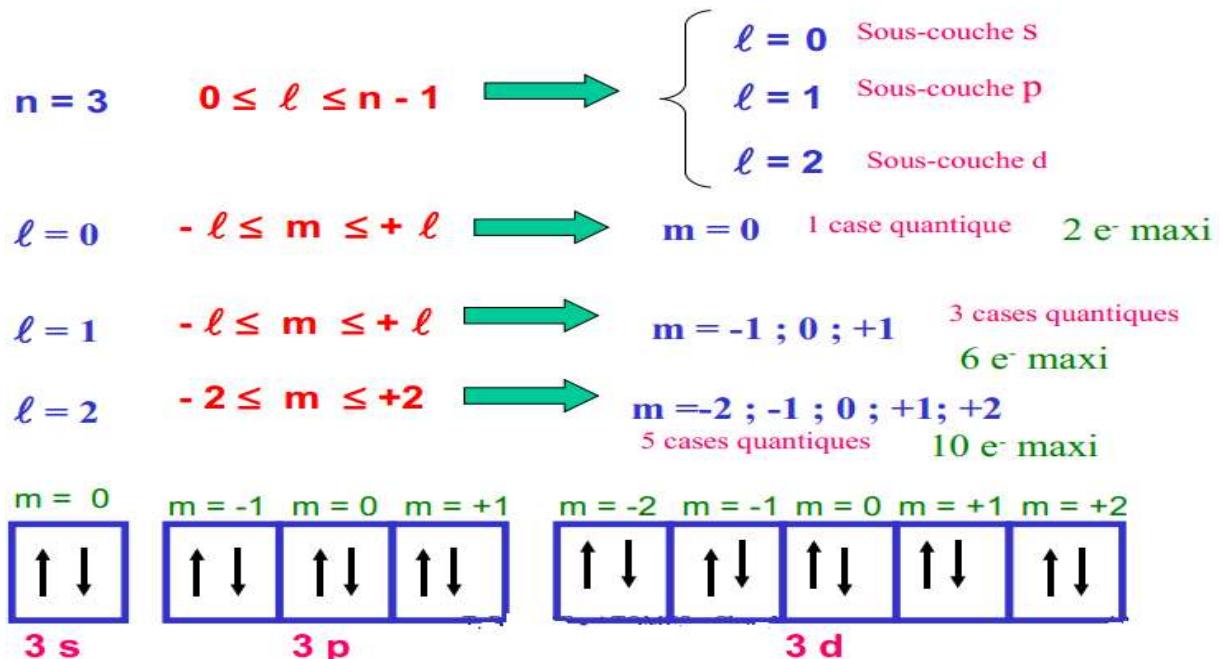


1s

➤ Couche L ($n = 2$)

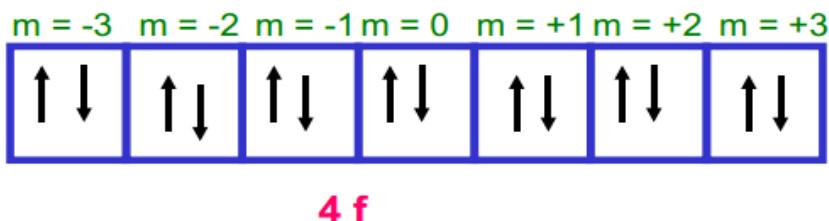
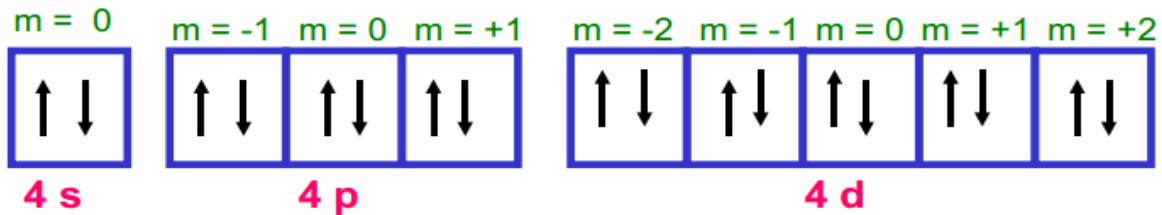


➤ Couche M ($n = 3$) 18 e⁻ maximum au total



➤ Couche N ($n = 4$) 32 e⁻ maxi au total

$\ell = 0$ $\ell = 1$ $\ell = 2$ $\ell = 3$ $-3 \leq m \leq +3$
 (4 s) (4 p) (4 d) (4 f)



- **Généralisation :**

Retenons la règle générale permettant de prévoir le nombre d'électron maximal que peut contenir une couche donnée $n_{max} = 2 n^2$

Sous-couche	s	p	d	f	g
Nombre de cases quantiques	1	3	5	7	9
Nombre maxi d'électron	2	6	10	14	18

- **La configuration électronique des éléments :**

Etablir la configuration électronique d'un élément (on dit aussi structure électronique) consiste à décrire le cortège électronique de celui-ci, c'est à dire à attribuer à chaque électron de l'atome une "place" (couche/sous-couche/case/spin), ou plus exactement à déterminer pour chaque électron les valeurs de ses quatre nombres quantiques.

Les électrons vont remplir successivement les diverses couches leur énergie dépend en premier lieu de la valeur de n ($E = -E_0/n^2$ dans le modèle de Bohr) on devrait suivre l'ordre croissant des valeurs de n .

Cela n'est pas tout à fait exact :

- les diverses sous-couche n'ont pas exactement la même énergie

- l'ordre des niveaux ne suit pas rigoureusement l'ordre des valeurs croissantes de n après l'élément de $Z=20$

Il existe une règle simple permettant de connaître l'ordre de remplissage des diverses couches et sous couches : **Règle de Klechkowski**

2. Principe de stabilité.

- A l'état fondamental, un atome se trouve dans son état énergétique le plus stable correspondant à l'énergie la plus basse.

- Les électrons commencent par saturer les niveaux de plus basse énergie, dans l'ordre : "1s", "2s", "2p", "3s", "3p"... c'est la règle dite du "($n + l$) minimal" pour des niveaux ayant le même ($n + l$)

$$(n + l) \downarrow \Rightarrow E \downarrow$$

$$(n + l) : n \downarrow \Rightarrow E \downarrow$$

⇒ la première sous-couche à remplir est celle qui a la somme ($n + l$) la plus petite.

▪ Règle de Klechkowski

L'ordre de remplissage des diverses couches et sous-couches se fait par valeurs croissantes du couple ($n + l$).

Si deux ou plusieurs couples ($n + l$) conduisent à la même somme, ils seront classés par ordre de n croissant.

➤ Ordre de remplissage des niveaux : Règle de Klechkowski

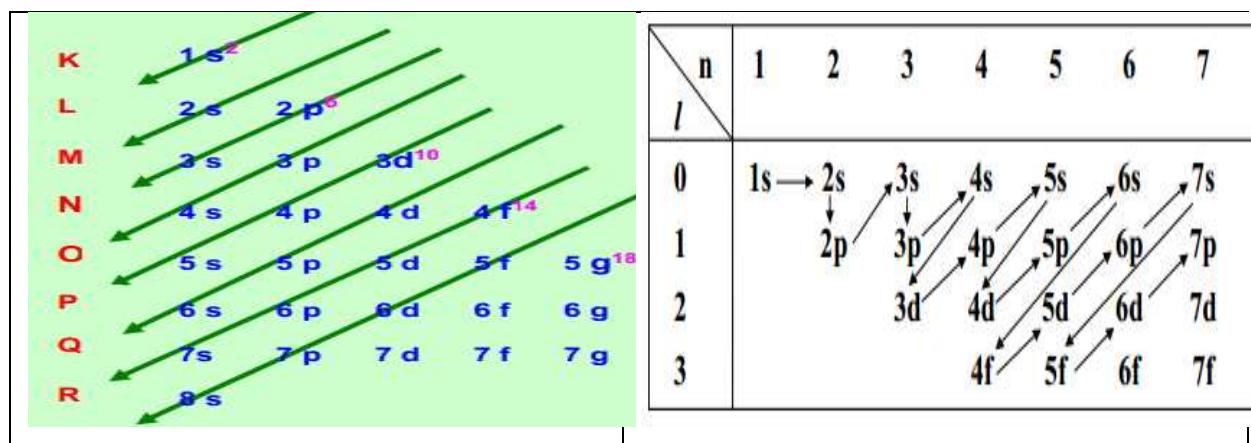
Sous-couche	n	ℓ	$n + \ell$	ordre
1 s	1	0	1	1
2 s	2	0	2	2
2 p	2	1	3	3
3 s	3	0	3	4
3 p	3	1	4	5
4 s	4	0	4	6
3 d	3	2	5	7
4 p	4	1	5	8
5 s	5	0	5	9
4 d	4	2	6	10
5 p	5	1	6	11
6 s	6	0	6	12
4 f	4	3	7	13
5 d	5	2	7	14
6 p	6	1	7	15
7 s	7	0	7	16
5 f	5	3	8	17
6 d	6	2	8	18

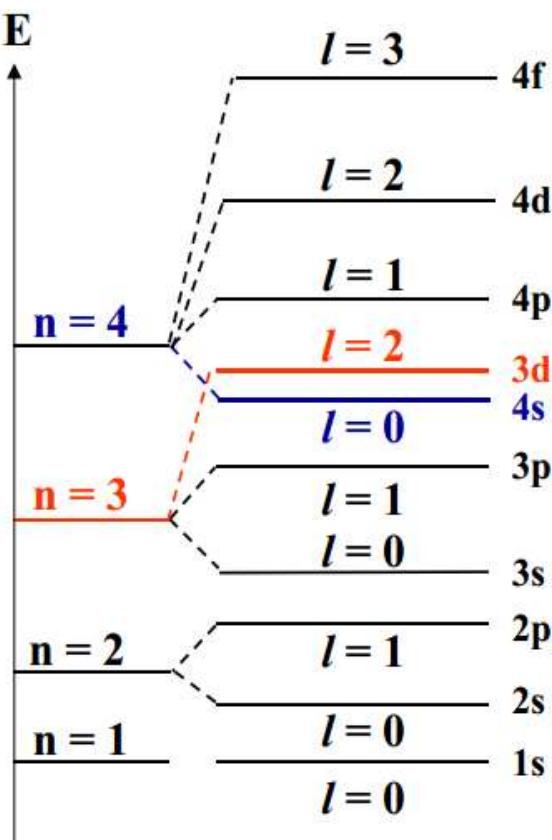
Il existe une façon plus simple (mnémotechnique) de se rappeler cet ordre de remplissage.

On écrit les diverses couches et sous-couches dans un tableau, chaque ligne correspondant à une valeur de n .

Le remplissage se fait selon les diagonales

Le nombre placé en exposant est le nombre maximal d'électrons que peut contenir la sous-couche correspondante : soit $2 * (2l+1) = 4l + 2$





!! : cas des sous-couches 4s et 3d :

4s : $n = 4 ; l = 0 \Rightarrow n + l = 4$

3d : $n = 3 ; l = 2 \Rightarrow n + l = 5$

$(n + l)_{4s} < (n + l)_{3d} \Rightarrow E_{4s} < E_{3d}$

Les électrons occupent d'abord le niveau "4s" avant le niveau "3d", de même entre les niveaux "5s" et "4d".

➤ Etablissement de la configuration électronique d'un élément

Dans la très grande majorité des cas, il suffit de suivre la règle de Klechkowski pour obtenir cette configuration. Il existe toutefois des exceptions.

Exemple 1 : Soit à établir la configuration électronique de l'élément de $Z = 53$
Ordre de remplissage selon Klechkowski :

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^5$

Il est nécessaire de remettre les diverses couches et sous-couches dans leur ordre naturel par valeur croissantes de n :

1 s² , 2 s² , 2 p⁶ , 3s² , 3 p⁶ , 3 d¹⁰ , 4 s² , 4p⁶ , 4 d¹⁰ , 5 s² , 5 p⁵

Ecriture simplifiée :
K² , L⁸ , M¹⁸ , N¹⁸ , O⁷

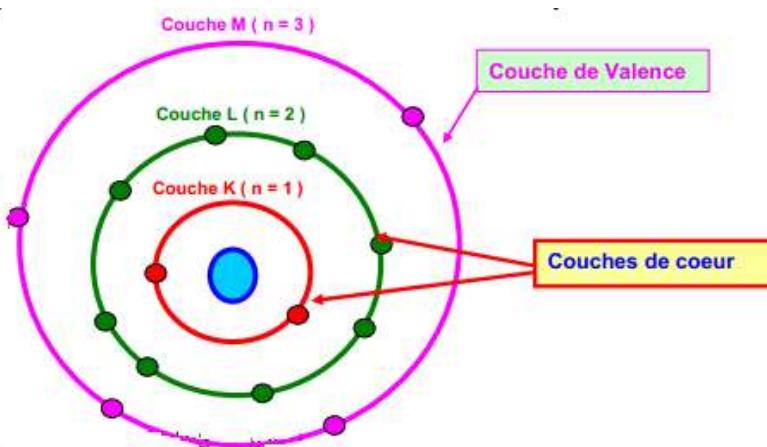
➤ Electrons de cœur et électrons de valence

La configuration électronique d'un élément constitue une description complète du cortège électronique de celui-ci.

En fait, il n'est pas nécessaire de l'écrire entièrement.

Si on prend un atome simple $Z = 14$ par exemple, on trouve : $1s^2, 2s^2, 2 p^6, 3s^2, 3p^2$ ou K^2, L^8, M^4

On peut représenter symboliquement l'atome correspondant en utilisant le modèle simple des couches concentriques de la manière suivante



Les trois couches occupées par des électrons ne jouent pas un rôle équivalent. D'un point de vue purement chimique, la dernière couche occupée est primordiale car c'est elle qui va fixer en priorité les propriétés chimiques de l'atome.

- les électrons de cette couche sont les plus éloignés du noyau de l'atome et donc plus facile à arracher pour obtenir un cation par exemple.
- les réactions chimiques se font par interactions entre les nuages électroniques de deux atomes différents, ces interactions se produiront entre les couches les plus externes de ceux-ci et les couches internes y participeront beaucoup moins.

La couche la plus externe de l'atome fixe les propriétés chimiques, pour cette raison cette couche est la plus importante et est appelée **la couche de valence de l'atome**.

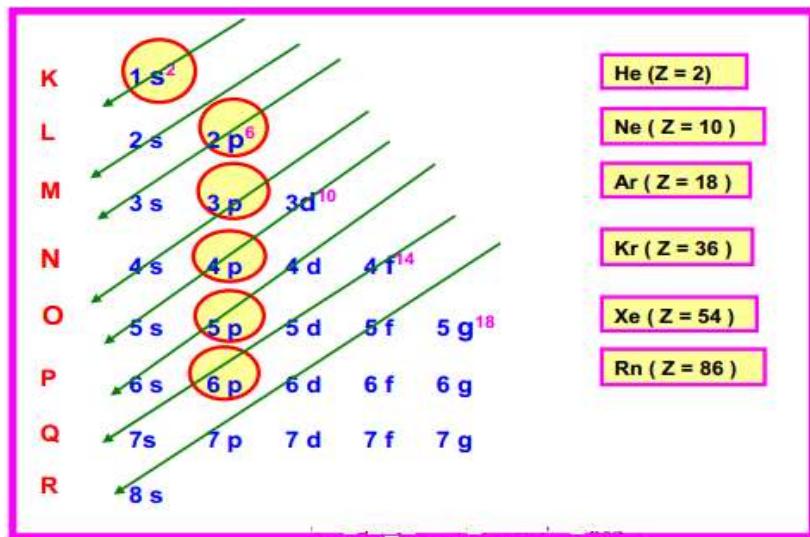
Les autres couches plus internes sont appelées des couches de cœur et n'ont généralement pas besoin d'être détaillées.

➤ Configurations électroniques simplifiées :

Pour tenir compte de la remarque précédente nous allons adopter une écriture simplifiée des configurations électroniques mettant en évidence la couche de valence. Pour cela nous allons utiliser des atomes particuliers appelés gaz rares (ou nobles ou inertes), ces gaz rares ont la particularité d'être

chimiquement très stables. Cette stabilité particulière les distinguent nettement des autres éléments mais nous verrons pourquoi ultérieurement. Pour l'instant retenons seulement leur noms, leurs numéros atomiques et faisons les apparaître dans la règle de Klechkowski

Nom	Symbole	Numéro atomique
Hélium	He	2
Néon	Ne	10
Argon	Ar	18
Krypton	Kr	36
Xénon	Xe	54
Radon	Rn	86



Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un élément quelconque sans avoir à écrire toutes les couches et sous-couches internes, on va écrire cette configuration sous la forme condensée :

[Configuration du gaz rare] + Couches externes.

Le gaz rare sera celui dont le numéro atomique est le plus près possible du numéro atomique de l'élément considéré tout en lui restant inférieur :

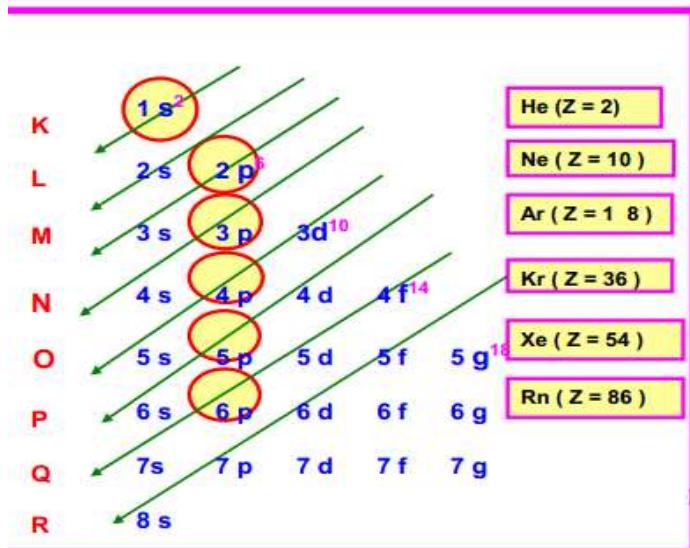
He pour $Z < 2$ Néon pour $2 \leq Z < 10$ Argon pour $10 \leq Z < 18$ Krypton pour $18 \leq Z < 36$ Xénon pour $36 \leq Z < 54$ Radon pour $54 \leq Z < 86$

86

Exemples :

Pour $Z = 53$ dont la configuration complète a été établie précédemment $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^5$. On écrira plus simplement:

(Kr) 4d¹⁰, 5s², 5p⁵



pour $Z = 88$ on écrira :

$$88 = 86 + 2 \rightarrow (\text{Rn}) 7s^2$$

pour $Z = 48$ on écrira :

$$48 = 36 + 12$$

$$\rightarrow (\text{Kr}) 5s^2, 4d^{10}$$

$$\rightarrow (\text{Kr}) 4d^{10}, 5s^2$$

pour $Z = 33$ on écrira :

$$33 = 18 + 15$$

$$\rightarrow (\text{Ar}) 4s^2, 3d^{10}, 4 p^3$$

$$\rightarrow (\text{Ar}) 3d^{10}, 4s^2, 4 p^3$$

➤ Mise en évidence de la couche de valence :

La couche de valence étant la plus importante au point de vue propriétés chimiques on la met souvent en évidence dans la configuration électronique.

Cela est en partie fait dans les configurations simplifiées où le terme entre parenthèse correspondant à la configuration d'un gaz rare désigne forcément des électrons de cœur.

La couche de valence est normalement la couche la plus externe occupée par des électrons. Couche dont n est le plus élevé

(Néanmoins si une sous-couche interne n'est pas totalement remplie, on considéra cette sous-couche comme faisant partie de la couche de valence.)

Exemples

$$Z = 32 : \quad 32 = 18 + 14 \rightarrow (\text{Ar}) \text{ } 4s^2, 3d^{10}, 4p^2$$

(Ar) 3 d¹⁰, 4s², 4p²

4s², 4p² : n = 4 => Valence

3 d¹⁰ : Sous-couche complète = cœur

$$Z = 26 : \quad 26 = 18 + 8 \rightarrow (\text{Ar}) \text{ } 4s^2, 3d^6$$

(Ar) 3 d⁶, 4s²

4s² : n = 4 => Valence

3 d⁶ : Sous-couche incomplète = Valence

$$Z = 23 \quad 23 = 18 + 5 \rightarrow (\text{Ar}) \text{ } 4s^2, 3d^3$$

4s² : n = 4 => Valence

(Ar) 3 d³, 4s²

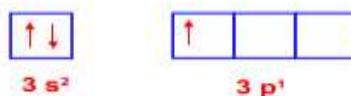
3 d³ : Sous-couche incomplète = Valence

➤ Schéma de Lewis atomique

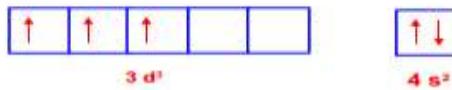
Le schéma de Lewis atomique précise la nature de la couche de valence des atomes. On représente simplement la couche de valence sous forme de schéma figurant les diverses cases quantiques de celle-ci et leur occupation ou non par des électrons. Ce schéma est très utile pour prévoir ou décrire simplement certaines propriétés atomiques.

Exemples :

$$Z = 13 : \quad 13 = 10 + 3 \quad (\text{Ne}) \text{ } 3s^2, 3p^1$$



$$Z = 23 \quad 23 = 18 + 5 \quad (\text{Ar}) \text{ } 4s^2, 3d^3 \rightarrow (\text{Ar}) \text{ } 3d^3, 4s^2$$



Distinction entre Etat Fondamental et Etat Excité

3. La Règle de Hund

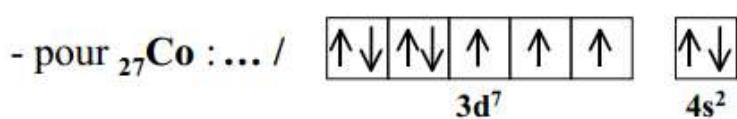
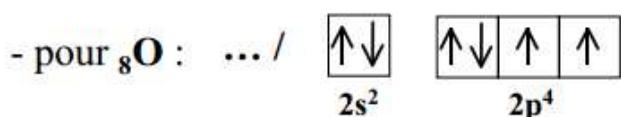
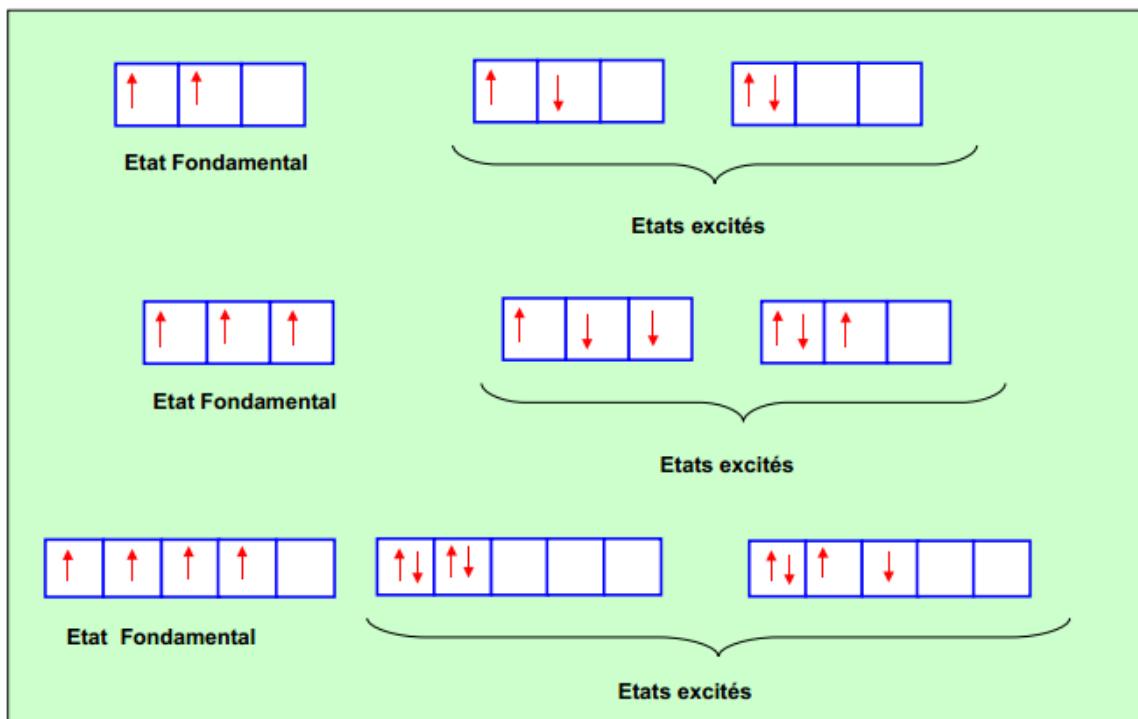
Le remplissage des sous-couches incomplètes peut parfois se faire de plusieurs manières différentes. **La règle de Hund**, permet de choisir entre ces divers remplissage quel est celui qui correspond à l'énergie la plus basse c'est à dire à l'état fondamental de l'atome étudié. Les autres états seront alors des états

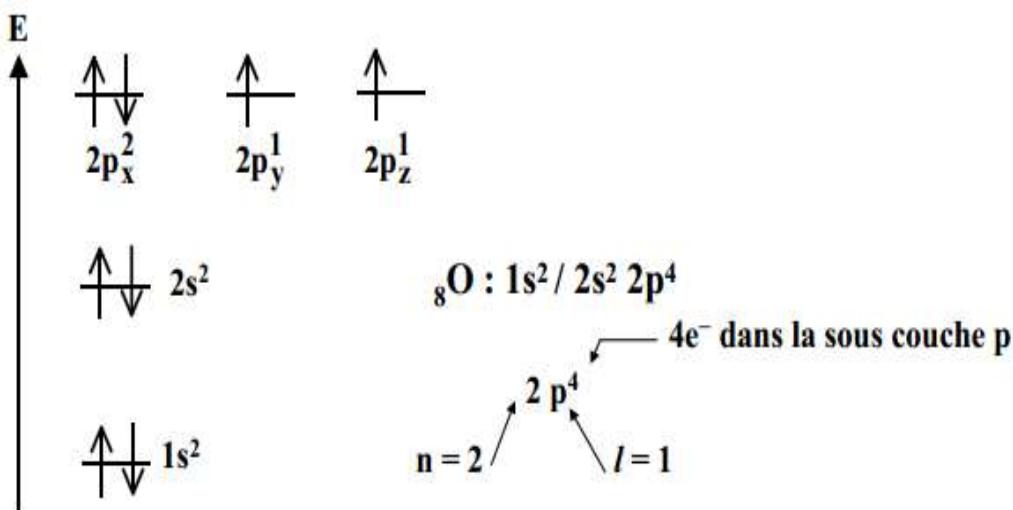
excités.

Règle de Hund : On commence par mettre un électron dans chaque case quantique d'une sous-couche avant de faire des paires d'électrons. Le nombre d'électrons célibataires et à spins parallèles est ainsi maximal

Il n'existera de paires d'électrons que si le nombre d'électrons présents dans la sous-couche est supérieur aux nombre de cases quantiques qui la composent.

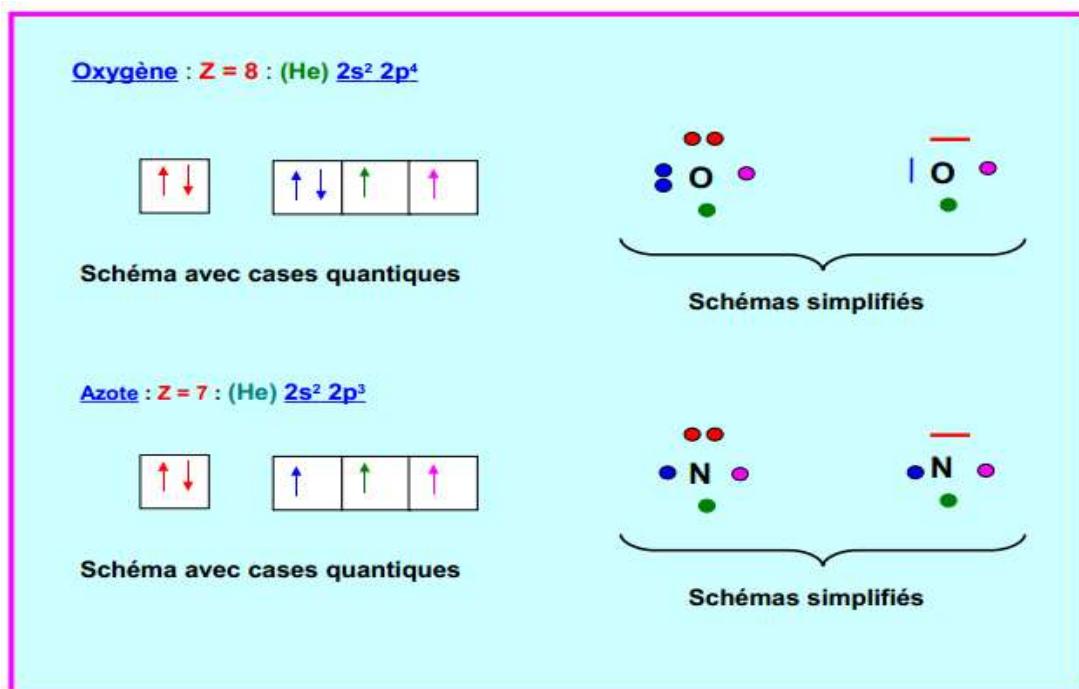
L'habitude veut que l'on remplisse les cases d'une même sous-couche de la gauche vers la droite. On mettra donc un électron spin vers le haut ↑ dans chaque case de la sous-couche avant de commencer à faire des paires d'électrons à spins anti-parrallèles (↑↓) dans une même case quantique.





▪ Schéma de Lewis simplifié :

On utilise parfois des schémas de Lewis simplifiés dans lesquels les cases quantiques ne sont pas représentées. On figure alors les électrons par des points et les doublets d'électrons appariés par des tirets. Il est de toute manière indispensable d'écrire d'abord le schéma sous forme de cases quantiques pour pouvoir écrire le schéma simplifié. Les schémas simplifiés ne sont utilisés que pour les éléments ne comportant que des sous-couches s ou p sur leur couche de valence. Les sous-couches d ou f ne sont jamais représentées dans ce type de schémas simplifiés.



- Pour écrire la structure électronique d'une espèce ionisée positivement :
- Cas général : on enlève d'abord les électrons les plus externes (ceux qui correspondent

à n le plus grand).

- Dans le cas des métaux de transition, on enlève donc d'abord les électrons « s »



- pour ${}_{27}\text{Co}^{2+}$:
(25 e⁻)

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\square
					$3d^7$

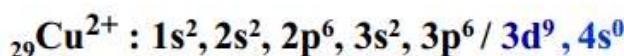
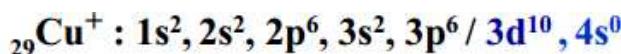
$4s^0$



- pour ${}_{27}\text{Co}^{3+}$:
(24 e⁻)

$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\square
					$3d^6$

$4s^0$



▪ Exceptions à la Règle de Klechkowski : Exemples :

- le chrome : ${}_{24}\text{Cr} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^5, 4s^1$ et non pas : $3d^4, 4s^2$

- le cuivre : ${}_{29}\text{Cu} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^{10}, 4s^1$ et non pas : $3d^9, 4s^2$

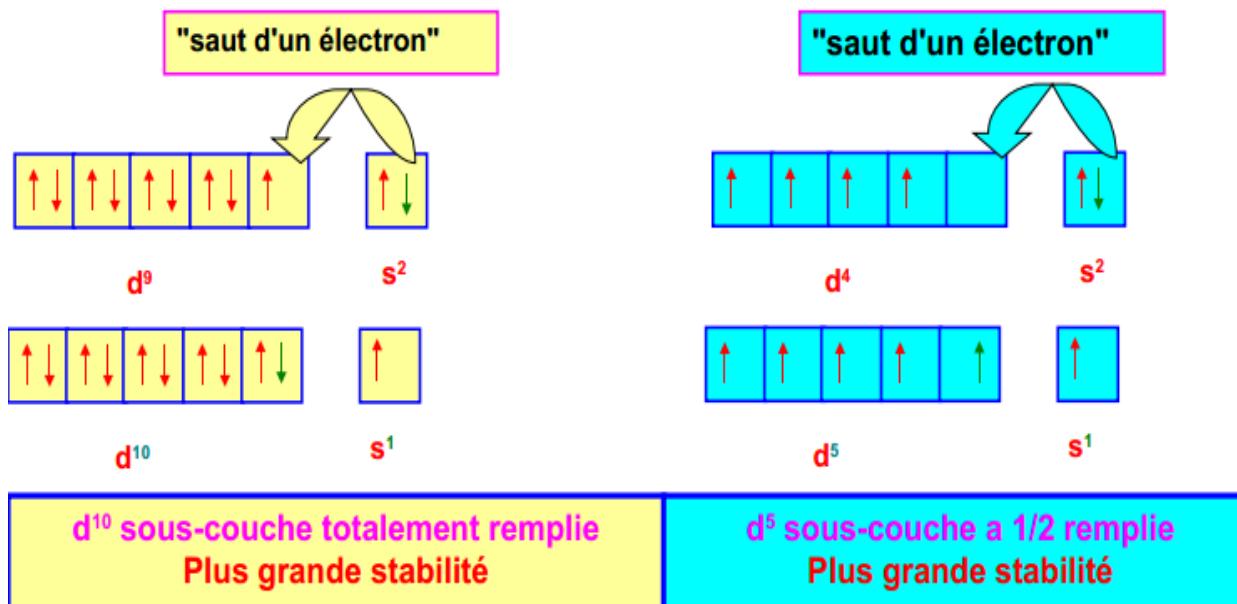
Z	Nom	Symbole	Configuration selon Klechkowski	Configuration réelle
24	Chrome	Cr	(Ar) $3d^4 4s^2$	(Ar) $3d^5 4s^1$
29	Cuivre	Cu	(Ar) $3d^9 4s^2$	(Ar) $3d^{10} 4s^1$
41	Niobium	Nb	(Kr) $4d^3 5s^2$	(Kr) $4d^4 5s^1$
42	Molybdène	Mo	(Kr) $4d^4 5s^2$	(Kr) $4d^5 5s^1$
44	Ruthénium	Ru	(Kr) $4d^6 5s^2$	(Kr) $4d^7 5s^1$
45	Rhodium	Rh	(Kr) $4d^7 5s^2$	(Kr) $4d^8 5s^1$
46	Palladium	Pd	(Kr) $4d^8 5s^2$	(Kr) $4d^{10}$
47	Argent	Ag	(Kr) $4d^9 5s^2$	(Kr) $4d^{10} 5s^1$
57	Lanthane	La	(Xe) $4f^1 6s^2$	(Xe) $5d^1 6s^2$
58	Cérium	Ce	(Xe) $4f^2 6s^2$	(Xe) $4f^1 5d^1 6s^2$
64	Gadolinium	Gd	(Xe) $4f^1 6s^2$	(Xe) $4f^7 5d^1 6s^2$
78	Platine	Pt	(Xe) $4f^{14} 5d^8 6s^2$	(Xe) $4f^{14} 5d^9 6s^1$
79	Or	Au	(Xe) $4f^{14} 5d^9 6s^2$	(Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
89	Actinium	Ac	(Rn) $5f^1 6d^0 7s^2$	(Rn) $6d^1 7s^2$
90	Thorium	Th	(Rn) $5f^2 6d^0 7s^2$	(Rn) $6d^2 7s^2$
91	Protactinium	Pa	(Rn) $5f^3 6d^0 7s^2$	(Rn) $4f^2 6d^1 7s^2$
92	Uranium	U	(Rn) $5f^4 6d^0 7s^2$	(Rn) $4f^3 6d^1 7s^2$
93	Neptunium	Np	(Rn) $5f^5 6d^0 7s^2$	(Rn) $4f^4 6d^1 7s^2$
96	Curium	Cm	(Rn) $5f^8 6d^0 7s^2$	(Rn) $4f^7 6d^1 7s^2$

Toutes ces exceptions concernent des éléments possédant une

sous-couche d ou f incomplète. Toutes ces exceptions ne sont pas à connaître. Mais certaines peuvent être "justifiées" à l'aide d'une règle simple qui s'appliquera aussi dans d'autres domaines que nous aborderons ultérieurement. **Cette règle que nous admettrons est la suivante :**

Une sous-couche totalement remplie ou à 1/2 remplie confère une plus grande stabilité aux atomes. Cette règle s'applique particulièrement aux configurations du type $d^9 s^2$ (Cu, Ag et Au) et $d^4 s^2$ (Cr, Mo) qui se transformeront respectivement en $d^{10} s^1$ et $d^5 s^1$. On peut considérer qu'un électron de la sous-couche s "saute" sur la sous-couche d pour la compléter à 5 ou 10 électrons. La configuration obtenue est alors plus stable que la configuration initiale.

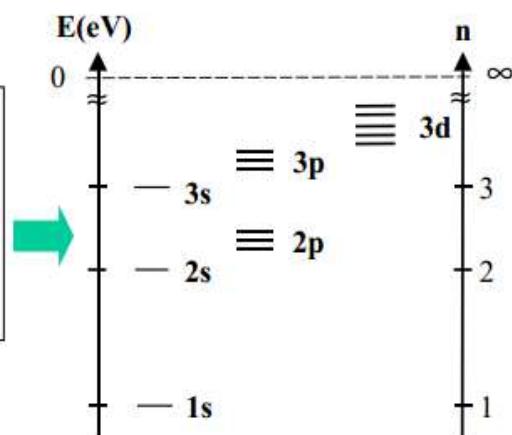
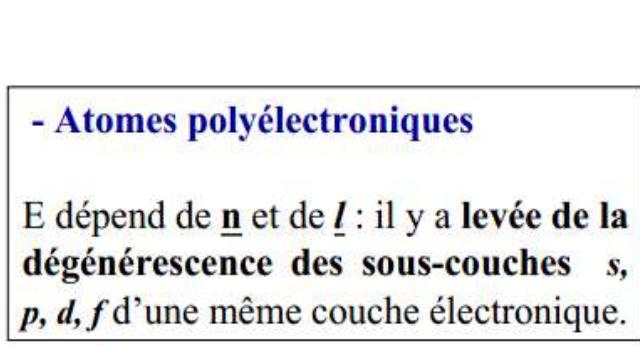
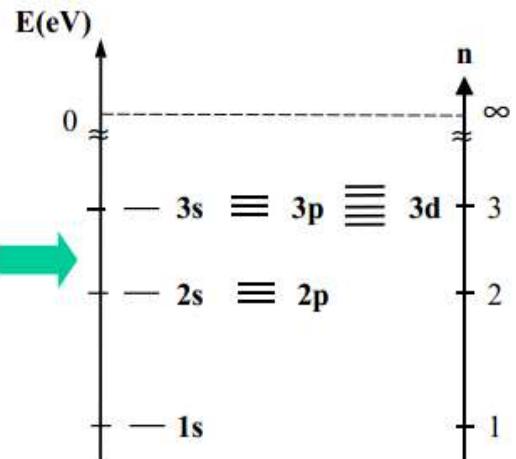
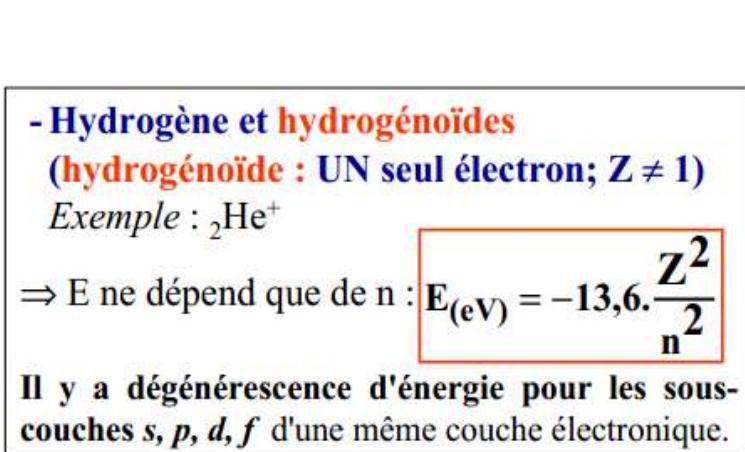
La même règle s'applique au Palladium dont la configuration réelle est en d^{10} (au lieu de $d^8 s^2$)



Enfin signalons le cas des éléments de type f appelés aussi terres-rares. Normalement le niveau f devrait se remplir avant le niveau d suivant, pour beaucoup d'entre eux, le niveau d reçoit d'abord un électron avant que le niveau f ne commence à se remplir

4. Structure électronique des atomes

➤ Diagrammes d'énergie



➤ Résumé et Conclusion

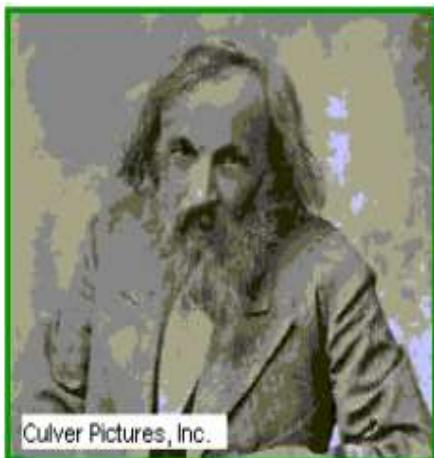
Dans ce chapitre nous avons décrit simplement le cortège électronique des atomes. Un électron est caractérisé par ses 4 nombres quantiques : n, l, m et s . Les électrons se placent sur des couches successives caractérisées par le nombre quantique principal n . Chaque couche est composée de sous-couches caractérisées par le nombre quantique secondaire l . Chaque sous-couche se décompose en cases quantiques caractérisées par le nombre quantique magnétique m . Une case quantique ne peut contenir au maximum deux électrons de spin s opposés. Les règles de Klechkowski et de Hund permettent de déterminer la configuration électronique d'un atome et sa description. Ce modèle simple va nous conduire à la notion de Classification Périodique et sera ensuite utilisé pour la description des principales propriétés atomiques.

Chapitre 4 : Classification périodique des éléments ou Classification Mendeleiev

1. Historique

Au XIX^e siècle, seulement une soixantaine d'éléments étaient connus. Les chimistes avaient constaté que certains éléments avaient des propriétés chimiques relativement semblables. Ces éléments semblaient former des familles relativement homogènes. Par exemple la famille des Halogènes (Fluor, Chlore, Brome et Iode) ou celles des métaux alcalins (Lithium, Sodium et Potassium). On chercha donc à classer les éléments de manière à faire apparaître ces familles. La classification périodique telle que nous la connaissons est essentiellement due à MENDELEIEV

En 1870 il publia une table dans laquelle les éléments étaient sensiblement classés par ordre de masse atomique croissante. D'autre part, les éléments ayant des propriétés semblables étaient classés sur la même colonne. Pour que sa classification tienne compte des familles il n'hésita pas à inverser l'ordre de certains éléments et à laisser des cases vides. Il pensait qu'on découvrirait plus tard les éléments manquants. Il décrivit par avance les propriétés que devraient avoir ces éléments. Ces éléments furent bien découverts par la suite et ils présentaient bien les propriétés prévues.



ou Classification de MENDELEIEV

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

2. La Classification périodique moderne

Le critère de classement des éléments n'est plus la masse atomique, mais le numéro atomique Z. On classe donc les éléments par ordre croissant de Z croissant en respectant de plus la règle de Klechkowski c'est-à-dire sur la structure électronique des éléments. La place d'un élément dans la classification est donc directement reliée à sa configuration électronique. Comme la couche de valence fixe les propriétés chimiques, les éléments ayant une couche de valence semblable auront des propriétés sensiblement identiques. La notion de famille est ainsi simplement justifiée.

3. Principe de construction

A une ligne correspond sensiblement une valeur de n . Les éléments ayant même configuration sont placés dans une même colonne. On suit de plus strictement la règle de Klechkowski. La première ligne correspond au remplissage de la couche K ($n = 1$) et contient donc 2 éléments de configurations $1\ s^1$ et $1\ s^2$. La deuxième

ligne correspond au remplissage de la couche L ($n = 2$) et contient donc 8 éléments de configurations $2s^1, 2s^2, 2p^1, 2p^2, 2p^3, 2p^4, 2p^5$ et $2p^6$. La troisième ligne devrait contenir les éléments correspondant au remplissage de la couche M ($n=3$) soit 18 au total : $3s^2, 3p^6$ et $3d^{10}$. Mais d'après Klechkowski, le niveau 3d se remplit après le niveau 4s. Pour cette raison le niveau 3d fera partie de la quatrième ligne et non de la troisième. Finalement la troisième ligne contient 8 éléments de configuration : $3s^2, 3p^6$. La quatrième ligne devrait contenir les éléments correspondant au remplissage de la couche N ($n = 4$) soit 32 au total : $4s^2, 4p^6, 4d^{10}$ et $4f^{14}$. Mais d'après Klechkowski, le niveau 4d se remplit après le niveau 5s. Pour cette raison le niveau 4d fera partie de la cinquième ligne et non de la quatrième. De même, le niveau 4f se remplit après le niveau 6s. Pour cette raison le niveau 4f fera partie de la sixième ligne et non de la quatrième. Pour des raisons de commodité (manque de place) les sous-couches f sont placées en bas et à droite du tableau périodique. Finalement, la quatrième ligne contiendra 18 éléments de configurations : $4s^2, 3d^{10}, 4p^6$. La cinquième ligne devrait contenir les éléments correspondant au remplissage de la couche O ($n=5$) soit 50 au total : $5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 5f^{14}$ et 5 (En fait les niveaux g n'existent pas pour les éléments connus actuellement et il n'y a pas lieu d'en tenir compte.) Mais d'après Klechkowski, le niveau 5d se remplit après le niveau 6s. Pour cette raison le niveau 5d fera partie de la sixième ligne et non de la cinquième. De même, le niveau 5 f se remplit après le niveau 7s. Pour cette raison le niveau 5f fera partie de la septième ligne et non de la cinquième. Finalement, la cinquième ligne contiendra 18 éléments de configurations : $5s^2, 4d^{10}, 5p^6$. La sixième ligne devrait contenir les éléments correspondant au remplissage de la couche P ($n=6$) soit 72 au total $6s^2, 6p^6, 6d^{10}, 6f^4$. Les niveaux 6f, 6g et 6h ne sont de toute manière jamais utilisés pour les éléments connus à l'heure actuelle. Mais d'après Klechkowski, le niveau 6d se remplit après le niveau 7s. Pour cette raison le niveau 6d fera partie de la septième ligne et non de la sixième. Finalement, la sixième ligne contiendra 32 éléments de configurations :

$6s^2, 5d^{10}, 6p^6, 4f^{14}$.

$4f^1$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$
$5f^1$	$5f^2$	$5f^3$	$5f^4$	$5f^5$	$5f^6$	$5f^7$	$5f^8$	$5f^9$	$5f^{10}$	$5f^{11}$	$5f^{12}$	$5f^{13}$	$5f^{14}$

Principe de Construction

		1s ²		2s ² 2p ⁶		3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰		4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 4f ⁴		5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ¹⁴ 5g ¹⁴		6s ² 6p ⁶ 6d ¹⁰ 6f ¹⁴		7s ² 7p ⁶ 7d ¹⁰		8s ²		
1s ¹	1s ²																	2p ³ 2p ² 2p ¹ 2p ⁴ 2p ⁵ 2p ⁶
2s ¹	2s ²																	3p ¹ 3p ² 3p ³ 3p ⁴ 3p ⁵ 3p ⁶
3s ¹	3s ²																	4p ¹ 4p ² 4p ³ 4p ⁴ 4p ⁵ 4p ⁶
4s ¹	4s ²	3d ¹ 3d ² 3d ³ 3d ⁴ 3d ⁵ 3d ⁶ 3d ⁷ 3d ⁸ 3d ⁹ 3d ¹⁰																5p ¹ 5p ² 5p ³ 5p ⁴ 5p ⁵ 5p ⁶
5s ¹	5s ²	4d ¹ 4d ² 4d ³ 4d ⁴ 4d ⁵ 4d ⁶ 4d ⁷ 4d ⁸ 4d ⁹ 4d ¹⁰																6p ¹ 6p ² 6p ³ 6p ⁴ 6p ⁵ 6p ⁶
6s ¹	6s ²	5d ¹ 5d ² 5d ³ 5d ⁴ 5d ⁵ 5d ⁶ 5d ⁷ 5d ⁸ 5d ⁹ 5d ¹⁰																7p ¹ 7p ² 7p ³ 7p ⁴ 7p ⁵ 7p ⁶
7s ¹	7s ²	6d ¹ 6d ² 6d ³ 6d ⁴ 6d ⁵ 6d ⁶ 6d ⁷ 6d ⁸ 6d ⁹ 6d ¹⁰																8p ¹ 8p ² 8p ³ 8p ⁴ 8p ⁵ 8p ⁶
4f ¹ 4f ² 4f ³ 4f ⁴ 4f ⁵ 4f ⁶ 4f ⁷ 4f ⁸ 4f ⁹ 4f ¹⁰ 4f ¹¹ 4f ¹² 4f ¹³ 4f ¹⁴																		
5f ¹ 5f ² 5f ³ 5f ⁴ 5f ⁵ 5f ⁶ 5f ⁷ 5f ⁸ 5f ⁹ 5f ¹⁰ 5f ¹¹ 5f ¹² 5f ¹³ 5f ¹⁴																		

4. Classification et configuration électronique

Si on connaît la place dans la classification, on en déduit immédiatement la configuration électronique (et inversement)

1s ¹	1s ²											13	14	15	16	17	18
2s ¹	2s ²											2p ¹	2p ²	2p ¹	2p ⁴	2p ⁵	2p ⁶
3s ¹	3s ²	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3p ¹	3p ²	3p ¹	3p ⁴	3p ⁵	3p ⁶
4s ¹	4s ²	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹	3d ¹⁰	4p ¹	4p ²	4p ³	4p ⁴	4p ⁵	4p ⁶
5s ¹	5s ²	4d ¹	4d ²	4d ³	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ⁹	4d ¹⁰	5p ¹	5p ²	5p ³	5p ⁴	5p ⁵	5p ⁶
6s ¹	6s ²	5d ¹	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸	5d ⁹	5d ¹⁰	6p ¹	6p ²	6p ³	6p ⁴	6p ⁵	6p ⁶
7s ¹	7s ²	6d ¹	6d ²	6d ³	6d ⁴	6d ⁵	6d ⁶	6d ⁷	6d ⁸	6d ⁹	6d ¹⁰	7p ¹	7p ²	7p ³	7p ⁴	7p ⁵	7p ⁶
4f ¹ 4f ² 4f ³ 4f ⁴ 4f ⁵ 4f ⁶ 4f ⁷ 4f ⁸ 4f ⁹ 4f ¹⁰ 4f ¹¹ 4f ¹² 4f ¹³ 4f ¹⁴																	
5f ¹ 5f ² 5f ³ 5f ⁴ 5f ⁵ 5f ⁶ 5f ⁷ 5f ⁸ 5f ⁹ 5f ¹⁰ 5f ¹¹ 5f ¹² 5f ¹³ 5f ¹⁴																	

➤ **Exceptions à la règle de Klechkowski** : l'élément garde sa place normale

Exemple : Cu, Ag, Au d⁹ s² d'après Klechkowski => d¹⁰ s¹ configuration réelle restent tout de même en colonne 11 et ne passent pas en colonne 12

Bloc f : un électron d est placé avant que les électrons f n'apparaissent

5. Les différents blocs de la Classification Périodique

Bloc s

H	
Li	Be
Na	Mg
K	Ca
Rb	Sr
Cs	Ba
Fr	Ra

Bloc d

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac									

Bloc p

						He
B	C	N	O	F	Ne	
Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
In	Sb	Se	Te	I	Xe	
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

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

Bloc f

Cas de l'Hélium : Bien qu'appartenant au bloc s (1s²), celui ci est placé dans le bloc p (groupe des gaz rares).

6. Les Familles d'éléments

Certaines familles ont reçues des noms particuliers à connaître.

Ligne = période : 7 périodes

Colonne = famille (ou groupe) : 18 colonnes

1		2		13	14	15	16	17	18
H		Li	Be	B	C	N	O	F	He
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
Fr	Ra	Ac							Au
									Hg

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

1 : Alcalins

17 : Halogènes

Bloc f = Terres rares

2 : Alcalino-terreux

18 : Gaz Rares

16 : Chalcogènes

Blocs d et f : éléments de transition

Métaux et non-métaux

H		Métal					Non métal (ou métalloïde)					He	
Li	Be												
Na	Mg												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb
Fr	Ra	Ac											

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

Critères de reconnaissance chimique

Les métaux donnent des Cations, leurs oxydes sont basiques.

Exemple : $Mg \rightarrow Mg^{2+} +$ et $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$

Les non-métaux donnent des Anions, leurs oxydes sont acides.

Exemple: $S \rightarrow S^{2-}$ et $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$

La « frontière » n'est pas nettement tranchée : les semi-métaux (semi-conducteurs) utilisés en électronique (Si, Ge, As, Sb) sont intermédiaires entre métaux et métalloïdes.

Règle de Sanderson : Un élément est métallique si le nombre d'électron de sa couche de n le plus élevé est inférieur ou égal au numéro de sa période. (Sauf H et Ge)

$$\text{Mg : } Z = 12 = 10 + 2 \Rightarrow (\text{Ne}) \ 3s^2$$

2 électrons sur $n=3$ et appartient à la période 3

$2 < 3 \Rightarrow$ Mg est un métal

$$\text{Ga : } Z = 31 = 18 + 13 \Rightarrow (\text{Ar}) \ 3d^{10} \ 4s^2 \ 4p^1$$

3 électrons sur $n=4$ et appartient à la période 4

$3 < 4 \Rightarrow$ Ga est un métal

Règle de Sanderson : Un élément est métallique si le nombre d'électron de sa couche de n le plus élevé est inférieur ou égal au numéro de sa période. (Sauf H et Ge)

Bi : $Z = 83 = 54 + 15 \Rightarrow$ (Xe) $4f^4$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^3$ 5 électrons sur $n= 6$ et appartient à la période 6 $5 < 6 \Rightarrow$ Bi est un métal

$$\text{Al : } Z = 13 = 10 + 3 \Rightarrow (\text{Ne}) \ 3s^2 \ 3p^1$$

3 électrons sur $n=3$ et appartient à la période 3

$3 = 3 \Rightarrow$ Al est un métal

	H														He			
1	Li	Be																
2	Na	Mg																
3	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
5	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
6	Fr	Ra	Ac															
7																		

Classification avec symboles et numéros atomiques

1 H															2 He
3 Li	4 Be														
11 Na	12 Mg														
19 K	20 Ca														
37 Rb	38 Sr														
55 Cs	56 Ba														
87 Fr	88 Ra														
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn						
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd						
57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg						
89 Ac															

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Attention : le Bloc f s'intercale entre les colonnes 3 et 4

7. Classification périodique simplifiée

Seuls les blocs s et p y figurent. Les éléments qu'il faut impérativement connaître sont les suivants :

1	18						
H	2	13	14	15	16	17	He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra						

Halogènes: Fluor F - Chlore Cl - Brome Br - Iode I

Gaz rares : Hélium He - Néon Ne- Argon Ar - Krypton Kr -Xenon Xe - Radon Rn

Alcalins : Lithium Li - Sodium Na - Potassium K - Rubidium Rb - Cesium Cs - Francium Fr

Période 2 : Li - Be - B - C - N - O - F - Ne

Période 3 : Na - Mg -Al - Si - P - S - Cl - Ar

Période 2 :

Lithium Li - Beryllium Be - Bore B - Carbone C - Azote N Oxygène O - Fluor F - Néon Ne

Lili Becha Beaucoup Chez Notre Oncle Ferdinand Nestor

Periode 3 :

Sodium Na - Magnésium Mg -Aluminium Al - Silicium Si -Phosphore P - Soufre S - Chlore Cl - Argon Ar

Napoléon Mangea Allégrement Six Poulets Sans Claquer d'Argent

Alcalins : Liste de prénoms

Li : Lili - Na : Napoléon - K : Karl - Rb : Robert - Cs : César - Fr Francis

Quatrième Ligne :

K - Ca - Se - Ti - V - Cr - Mn - Fe- Co - Ni - Cu - Zn - Ga - Ge- As - Se - Br – K

Karl Capitaine Scandinave Tira Vivement sa Carabine, Menaçant de son Feu : Coréens, Nippons et Communistes Zens. Il Gardait Généralement l'Assassinat Secret de ces Brutes Kriminelles.

Cinquième Ligne :

Rb - Sr - Y - Zr - Nb - Mo - Te- Ru - Rh - Pd - Ag - Cd - In -Sn - Sb -Te - In – Xe

Le Robert cite Sir Ygor, ce Zorro Nobelisable, qui, Modeste Technicien Russe, Recherchant Prudemment , Argent et Cadeaux Inventa, Son Sublime Téléviseur à Ionisation du Xénon.

Sixième Ligne :

Cs - Ba - La - Hf - Ta - W - Re - Os - Ir - Pt- Au - Hg - Tl- Pb- Bi-Po- At – Rn

César Battit Largement l'HorrfianTe armée des Wisigots.

Résistant aux Ordres Irresponsables du Petit Aurélien ; Mercure Tailla dans le Plomb une Boitte Polie Artistiquement Ronde.

Lantanides :

Ce - Pr- Nd - Pr - Sm - Eu - Gd - Tb - Dy - Ho - Er-Tm -Yb – Lu

Ce Président iNdomptable Promet un Sommet Européen : Grandiose , Terrible, Dynamique, Horriblement vErbeux, Terriblement sYmbolique et Luxueux.

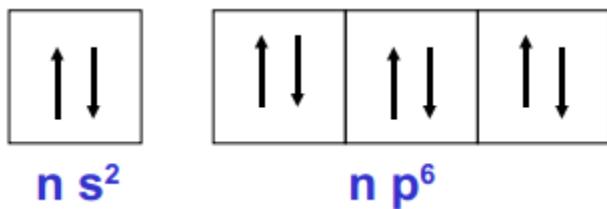
Actinides:

Th - Pa - U - Np - Pu - Am - Cm - Bk - Cf - Es - Fm - Md - No – Lr

Thérésien Paladin Unique Ne Pouvant Plus Aimer Clamait Beukoup. Le Califfe Essayait Fermement de Modifier Nos Larmes.

8. La règle de l'octet

Les gaz rares présentent une grande inertie chimique, ils ne donnent pratiquement aucune réaction. On les appelle parfois gaz nobles car ils refusent de se mêler aux autres éléments dans des composés chimiques. Ils semblent même répugner à s'unir entre atome du même élément puisqu'il s'agit de gaz monoatomiques. Ils sont donc particulièrement stables. Cette grande stabilité est due à leur configuration électronique qui fait apparaître une couche de valence saturée à 8 électrons.



Couche remplie = stabilité

➤ Règle de l'octet

Un atome ou un ion qui présente une structure électronique similaire à celle des gaz rares en $s^2\ p^6$ (soit 8 électron = octet sur sa couche de valence)

présentera une stabilité particulièrement importante.

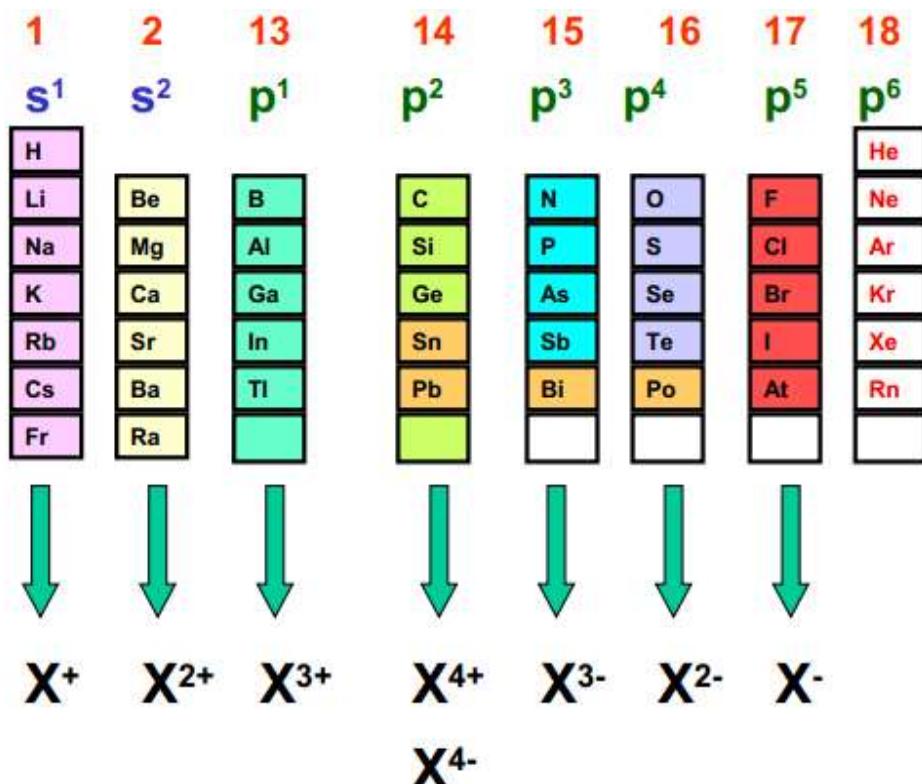
Les atomes ordinaires vont donc chercher à acquérir cette structure en $s^2 p^6$ afin de devenir plus stables.

Un atome cherche à acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche de lui dans la classification périodique. Cette règle permet de prévoir facilement l'ion le plus stable des éléments des blocs s et p.

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

		1						
H	2	13	14	15	16	17	He	
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra							

Exemples : Mg peut acquérir la structure du Néon en perdant 2. L'ion le plus stable du Magnésium sera donc Mg^{2+} . Br peut acquérir la structure du Krypton en gagnant 1. L'ion le plus stable du Brome sera donc Br^- . C peut aussi bien acquérir la structure du Néon en gagnant $4e^- (C^{4-})$ que celle de l'Hélium en perdant $4 e^- (C^{4+})$. En fait les éléments de la colonne 14 donneront difficilement des ions les plus stables des éléments s et p.



Attention aux pièges : les métaux donnent des cations et pas des anions.

Les semi-métaux peuvent donner des anions et des cations (Sb par exemple)

➤ Résumé

- Basée initialement par Mendeleïev sur le classement des éléments par masse atomique croissante, la classification moderne est basée sur le classement des éléments par numéro atomique Z croissant, donc s'appuie sur la structure électronique des atomes.
- Elle est constituée de 7 lignes appelées "périodes" et de 18 colonnes appelées "familles".
- Le numéro atomique croît de gauche à droite dans une période et de haut en bas dans une colonne.
- Les éléments d'une même période ont la même valeur du nombre quantique principal maximal n.
- Les éléments appartenant à une même colonne ont généralement la même structure électronique externe, donc souvent des propriétés chimiques ou physiques voisines (attention : ne pas généraliser !).

La classification périodique est divisée en 4 blocs en fonction de la structure électronique externe des éléments :

Bloc s : ns¹ ou ns² ; colonnes 1 et 2.

Bloc p : ns², np^x (avec : 1 ≤ x ≤ 6) ; colonnes 13 à 18.

Remarque : ²He (configuration : 1s2) est classé dans la colonne 18, en raison de la similitude de ses propriétés avec celles des éléments de cette colonne (gaz inertes).

Bloc d : (n-1)d^x, ns^y (avec : 1 ≤ x ≤ 10 et 0 ≤ y ≤ 2) ; colonnes 3 à 12 : "métaux de transition".

Bloc f : (n-2) f^x, (n-1) d^y, ns² (avec n = 6 ou 7, 0 ≤ x ≤ 14 ; y = 0 ou 1 ou exceptionnellement 2 pour ⁹⁰Th).

Les éléments pour lesquels n = 6 sont appelés "Lanthanides"; ceux pour lesquels n = 7 sont appelés "Actinides" (ces derniers sont tous radioactifs).

Bloc s		Bloc d												Bloc p						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
H																	He			
Li	Be																	Ne		
Na	Mg																	Ar		
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	13	14	15	16	17	18			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	P	S	Cl				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	31	32	33	34	35	36			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	49	50	51	52	53	54			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
87	88	89	104	105	106							81	82	83	84	85	86			
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh							Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Td	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw				

9. Propriétés physiques des éléments

Il existe trois catégories d'éléments :

➤ Les métaux

- Ils sont situés à gauche et au centre de la classification périodique : blocs s (hormis H), d, f et une moitié du bloc p (en bleu-clair ou gris-clair sur la figure du tableau périodique : ex. Al, Sn, Pb, Bi, Po ...).
- Ils sont tous solides à température ambiante (25°C), excepté le mercure (⁸⁰Hg) qui

est liquide.

- Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

➤ Les non-métaux

- Ils sont situés à droite dans la classification périodique : seconde moitié du bloc p (en bleu-vert ou gris-foncé sur la figure du tableau périodique : ex. F, O, N, C, P ...).
- Ils sont solides ou gazeux à 25°C, exceptionnellement liquide (le dibrome, Br₂).
- Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et ce sont des isolants électriques.
(Sauf le carbone qui est isolant (diamant) ou conducteur (graphite)).

➤ Les semi-métaux

A la frontière des deux catégories précédentes, ils se comportent comme des semi-conducteurs (composés dont la conductivité augmente avec la température, par exemple le Silicium (₁₄Si) et le Germanium (₃₂Ge) utilisés en électronique).

Remarque : L'hydrogène est un cas à part : c'est un gaz moléculaire (H₂) à 25°C. Il peut donner un ion positif (H⁺), mais aussi l'ion hydrure (H⁻).

➤ Les familles (connes)

Colonne 1 : les alcalins

La structure électronique externe est : ns¹

⇒ ils donnent des **cations monovalents** : Na⁺, K⁺ ...

⇒ ils donnent des **oxydes basiques** : Na₂O + H₂O → 2 NaOH

Colonne 2 : les alcalino-terreux

La structure électronique externe est : ns²

⇒ ils donnent des **cations bivalents** : Mg²⁺, Ca²⁺ ...

⇒ ils donnent des **oxydes basiques** : CaO + H₂O → Ca(OH)₂

Colonnes 3 à 12 : les métaux de transition

Leur structure électronique externe est : (n-1)d^x, ns² (ns¹ ou ns⁰) avec 1 ≤ x ≤ 10.

⇒ ils donnent des **cations à valences multiples** : Fe²⁺, Fe³⁺, Cu⁺, Cu²⁺ ...

Colonne 13 : la famille du bore

La structure électronique externe de ces éléments est : ns^2, np^1

Colonne 14 : la famille du carbone

La structure électronique externe est : ns^2, np^2

Ils forment principalement des **liaisons de covalence**.

Colonne 15 : la famille de l'azote

La structure électronique externe est : ns^2, np^3

⇒ ils donnent principalement des **liaisons de covalence**

⇒ ils donnent des **oxydes acides** ($N_2O_3, N_2O_5, P_2O_5 \dots$) : $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2 HNO_3$

Colonne 16 : la famille de l'oxygène ou chalcogènes

Leur structure électronique externe est : ns^2, np^4

⇒ ils donnent des **anions bivalents** : $O^{2-}, S^{2-} \dots$

⇒ ils donnent des **oxydes acides** ($SO_2, SO_3 \dots$) : $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Colonne 17 : les halogènes

Leur structure électronique externe est : ns^2, np^5

⇒ ils donnent des **anions monovalents** : $F^-, Cl^-, Br^- \dots$

Colonne 18 : les gaz rares

La structure électronique externe est : ns^2, np^6 , sauf pour He ($1s^2$)

La configuration de gaz rare correspond à la saturation de la couche électronique externe :

⇒ ils présentent une **grande inertie chimique**, mais leur réactivité augmente avec Z, ainsi le Xénon ($_{54}Xe$) donne des composés stables lorsqu'il se combine avec des atomes très electronégatifs comme F et O ($XeF_2, XeF_4, XeOF_4, XeO_3$).

➤ Conclusion

La classification périodique est l'outil principal du chimiste. Elle contient un très grand nombre d'informations sous un « volume » très réduit. Elle constitue en quelque sorte un « concentré » de la chimie. La variation de nombreuses propriétés atomiques pourront être prévues à partir de cette classification périodique des éléments. Ce sera l'objet du prochain chapitre. Pour un chimiste, il est indispensable de bien la connaître et de la maîtriser parfaitement.

Chapitre 5 : Quelques propriétés atomiques et leurs variations dans la classification périodique

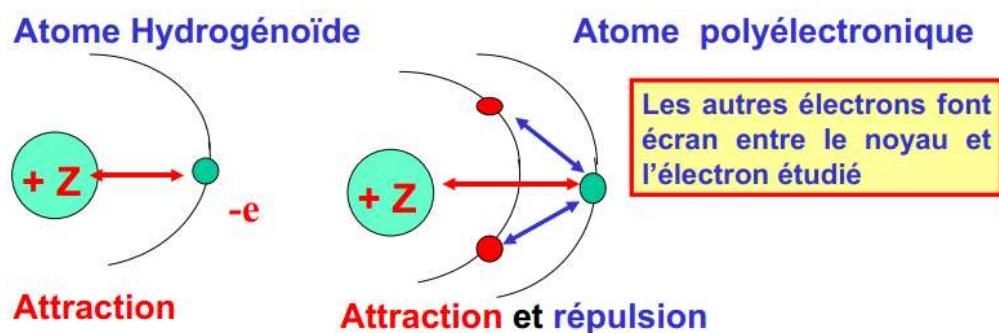
1. Les règles de SLATER

➤ Modèle de Bohr pour les Hydrogénoides

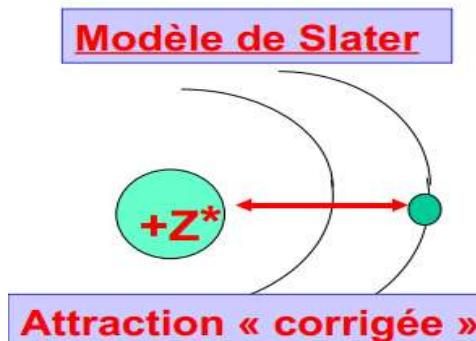
$$E_n = - E_0 [Z^2/n^2]$$

$$R = a_0 [n^2/Z]$$

Ces résultats importants ont été obtenus dans le cas des atomes hydrogénoides à 1 seul électron. Pour les atomes polyélectroniques, il faudrait pouvoir tenir compte des interactions supplémentaires électron-électron qui n'existaient pas dans le cas des hydrogénoides. Les règles de Slater permettent d'appliquer tout de même les résultats du modèle de Bohr aux atomes polyélectroniques. On appelle ces règles les approximations hydrogénoides de Slater.



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



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

Calcul de la charge nucléaire effective Z^*

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

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

σ = constante d'écran

Slater a énoncé les règles qui permettent d'exprimer ces effets d'écran σ entre électrons.

REGLES de SLATER

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

Groupes de Slater : [1s] ; [2s, 2p] ; [3s, 3p] [3d] ; [4s, 4p] [4d] [4f] [5s, 5p] [5d] [5f]...

2) Valeurs des constantes d'écran

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

Electron d'un groupe plus externe (Situé à droite du groupe étudié) : $\sigma = 0$

Electrons d'un groupe plus interne (Situé à gauche du groupe étudié)

Deux cas à distinguer :

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

- Les électrons du groupe immédiatement inférieur (n-1) ont un effet d'écran de $\sigma = 0,85$

- Les électrons des groupes plus internes (n-2) ; (n-3) etc.... ont un effet d'écran $\sigma = 1$

b) l'électron étudié appartient à un groupe [nd] ou [nf]

- Les électrons de tous les groupes plus internes ($n=2$) ; ($n=3$) etc.... ont un effet d'écran $\sigma = 1$

Résumé		Effets d'écran des autres électrons					
électron étudié	Groupe interne $n_j < n_i - 1$	Groupe précédent $n_j = n_i - 1$	Même groupe			Groupe externe $n_j > n_i$	
			[s , p]	[d]	[f]		
[s , p]	1	0,85	0,35 (1s : 0,3)	0	0	0	
[d]	1	1	1	0,35	0	0	
[f]	1	1	1	1	0,35	0	

Effet d'écran de l'électron j sur l'électron i

1s	0,3										
2s2p	0,85	0,35									
3s3p	1	0,85	0,35								
3d	1	1	1	0,35							
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35						
4d	1	1	1	1	1	0,35					
4f	1	1	1	1	1	1	0,35				
5s5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35			
5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35		
5f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35	
6s6p	1	1	1	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

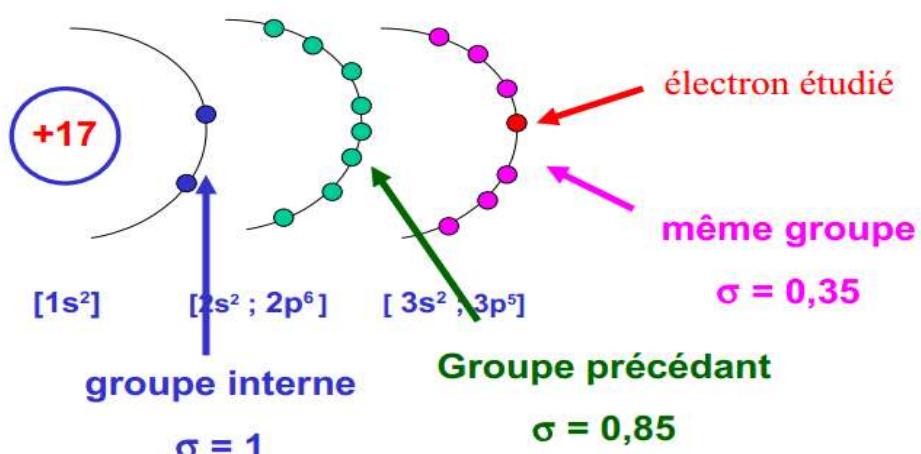


Moyen « mnémotechnique » pour retrouver facilement le tableau

- 1) La diagonale ne contient que des 0,35 (sauf 0,3 pour 1s)
 - 2) Toutes les lignes d ou f ne contiennent que des 1
 - 3) les termes en 0,85 se placent de la manière suivante
 - a) Ils n'apparaissent que dans les lignes s ou p
 - b) On respecte la suite 0 ; 1 ; 1 ; 2 ; 3 ; 3 ; 3 dont les premiers termes correspondent à la célèbre suite de Fibonacci : un terme est égal à la somme des deux précédents.
 - 4) on complète le reste du tableau avec des 1

Exemples:

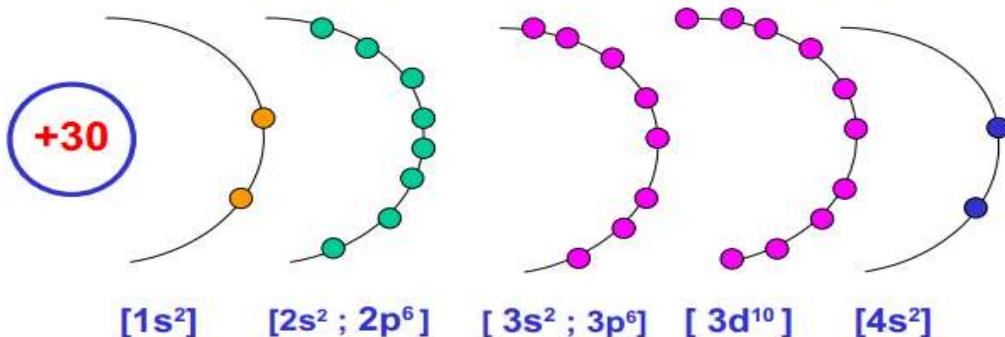
Cl : Z = 17 : [1s²] ; [2s² ; 2p⁶] ; [3s² ; 3p⁵]



$$Z^* = 17 - (6 \cdot 0,35) - (8 \cdot 0,85) - (2 \cdot 1) = 6,1$$

Exemples

Zn : Z = 30 : [1s²] ; [2s² ; 2p⁶] ; [3s² ; 3p⁶] ; [3d¹⁰] ; [4s²]



3s;3p	1	0,85	0,35	0	0
-------	---	------	------	---	---

$$Z^*_{4s} = 30 - (1 \cdot 0,35) - (18 \cdot 0,85) - (10 \cdot 1) = 4,35$$

$$Z^*_{3d} = 30 - (9 \cdot 0,35) - (18 \cdot 1) = 8,85$$

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

Valeurs de Z* pour un électron de valence des éléments des blocs s et p

H 1									He 1,7
Li 1,3	Be 1,95	B 2,6	C 3,25	N 3,9	O 4,55	F 5,2	Ne 5,85		
Na 2,2	Mg 2,85	Al 3,5	Si 4,15	P 4,8	S 5,45	Cl 6,1	Ar 6,75		
K 2,2	Ca 2,85	Ga 5	Ge 5,65	As 6,3	Se 6,95	Br 7,6	Kr 8,25		
Rb 2,2	Sr 2,85	In 5	Sn 5,65	Sb 6,3	Te 6,95	I 7,6	Xe 8,25		

➤ Variation de Z*

Sur une ligne de la classification, Z* augmente régulièrement de la gauche vers la droite. Pour les lignes 2 et 3, en l'absence d'électrons d ou f, il est facile de prévoir simplement cette évolution. Pour passer d'un élément au suivant, on ajoute un proton dans le noyau et un électron sur la couche de Valence. L'électron ajouté fait partie du

même groupe de Slater et son effet d'écran est donc de $\sigma = 0,35$

Z augmente de 1 (ajout d'un proton)

$\sum \sigma$ augmente de 0,35 (ajout d'un électron dans le même groupe)

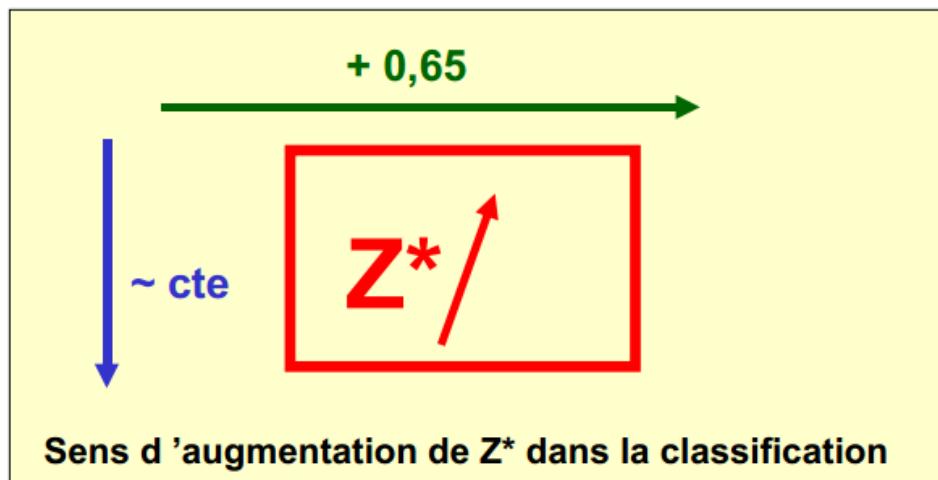
$Z^* = Z - \sum \sigma$ a augmenté donc de 1 - 0,35 = 0,65

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1,3	1,95	2,6	3,25	3,9	4,55	5,2	5,85
+ 0,65							

Sur une même colonne Z^* augmente légèrement, puis devient constant quand on se déplace de haut en bas.

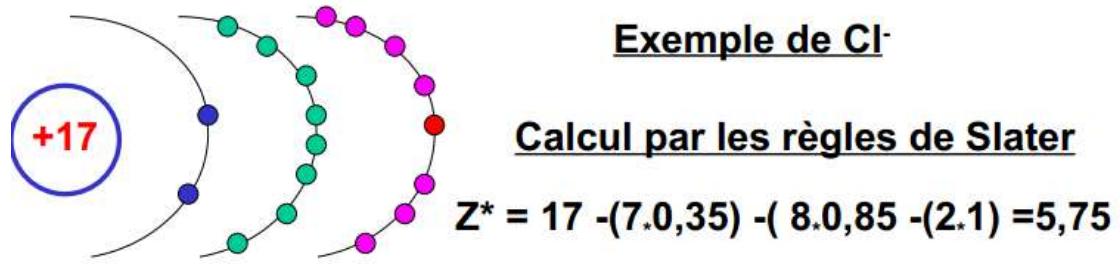
H	Li	Na	K	Rb
1	1,3	2,2	2,2	2,2

Cette variation étant très faible, on pourra en première approximation la négliger.



➤ Calcul de Z^* pour les ions

La connaissance du Z^* des atomes neutres permet le calcul rapide des Z^* des ions sans passer par l'utilisation des règles de Slater



➤ Calcul rapide

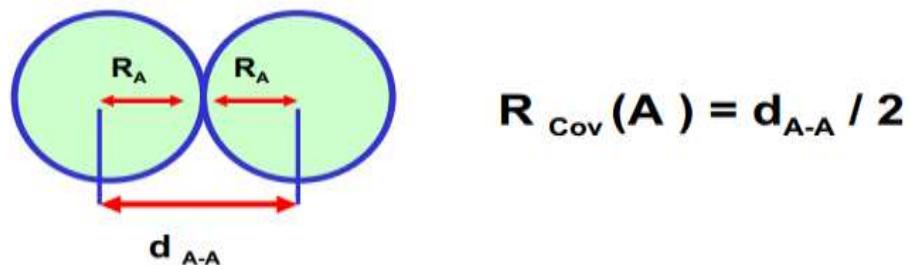
Si Z^* de Ar est connu ($Z^*_{Ar} = 6,75$) on peut déterminer Z^* de Cl^- car Cl^- est iso électronique de Ar et ne diffère de lui que par 1 proton de moins dans le noyau d'ou

$$Z^*_{Cl^-} = Z^*_{Ar} - 1 = 6,75 - 1 = 5,75$$

De même : $Z^*_{Na^+} = Z^*_{Ne} + 1$; $Z^*_{V^-} = Z^*_{Ne} - 3$ etc

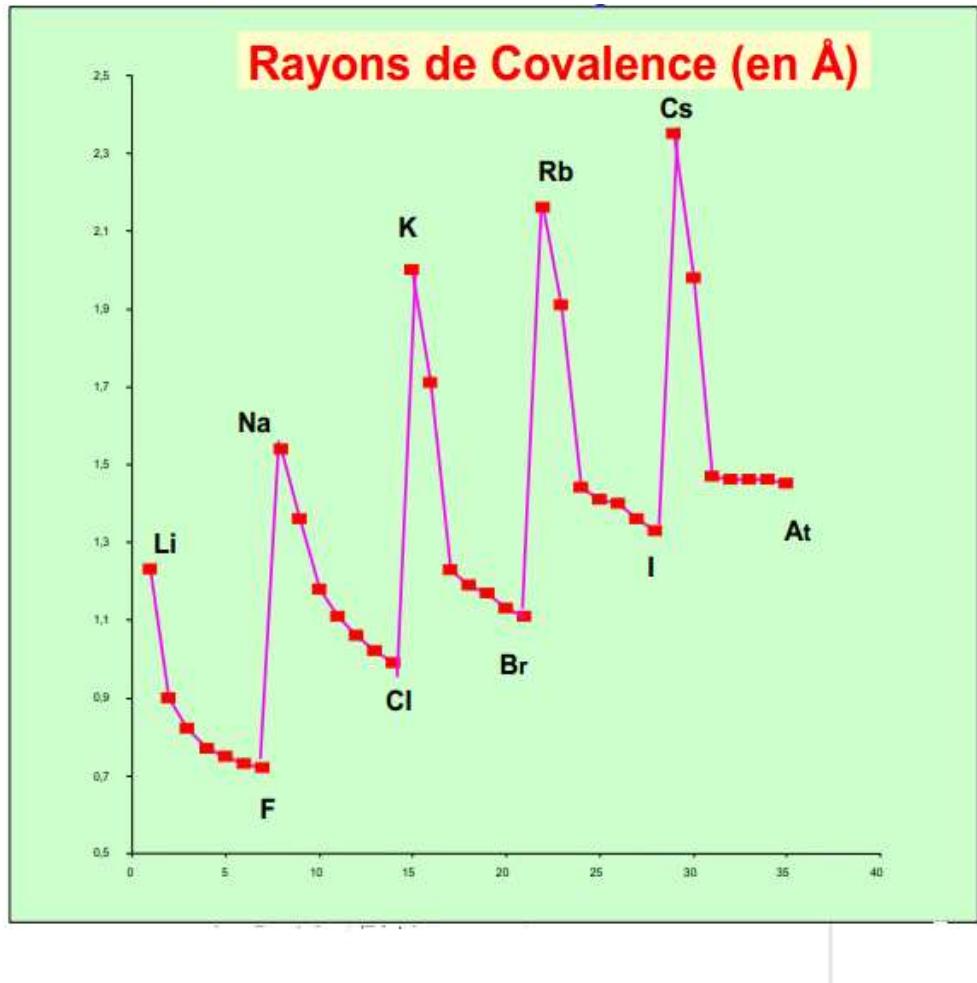
2. La taille des atomes : Le rayon Atomique

On suppose que les atomes ont une symétrie sphérique. Le rayon de la sphère correspondante sera appelé le rayon atomique. Il existe plusieurs définitions différentes de ce rayon atomique, la définition la plus concrète est celle du rayon de covalence des atomes. Le rayon de covalence d'un atome est une donnée expérimentale. Supposons la molécule A_2 , dans cette molécule il existe une liaison $A - A$ dont la longueur est mesurable expérimentalement. Par définition, le rayon de covalence de l'atome A sera la moitié de cette distance de liaison.



➤ Rayons de Covalence des éléments s et p

Li	1,23
Be	0,9
B	0,82
C	0,77
N	0,75
O	0,73
F	0,72
Na	1,54
Mg	1,36
Al	1,18
Si	1,11
P	1,06
S	1,02
Cl	0,99
K	2,03
Ca	1,74
Ga	1,26
Ge	1,22
As	1,2
Se	1,16
Br	1,14
Rb	2,16
Sr	1,91
In	1,44
Sn	1,41
Sb	1,4
Te	1,36
I	1,33
Cs	2,35
Ba	1,98
Tl	1,47
Pb	1,46
Bi	1,46
Po	1,46
At	1,45



Le graphique montre que sur une ligne le rayon de covalence diminue quand on se déplace de gauche à droite

Le modèle de Bohr donne l'expression du rayon des orbites permises pour les atomes hydrogénoides.

$$R = a_0 [n^2/Z] \text{ Avec } a_0 = 0,529 \text{ Å}^\circ$$

Pour les atomes polyélectroniques on remplace Z par Z^* et on suppose que le rayon de l'atome est proportionnel à l'orbite de Bohr correspondant à la couche de valence de l'atome considéré.

$$R = a_0 [n^2 / Z^*]$$

Le rayon ainsi défini est appelé rayon atomique de l'élément

Pour comparer la taille de deux atomes il suffit donc de comparer le rapport $[n^2 / Z^*]$ de ceux-ci.

$$P : n = 3 \text{ et } Z^* = 4,8 \Rightarrow n^2/Z^* = 1,875$$

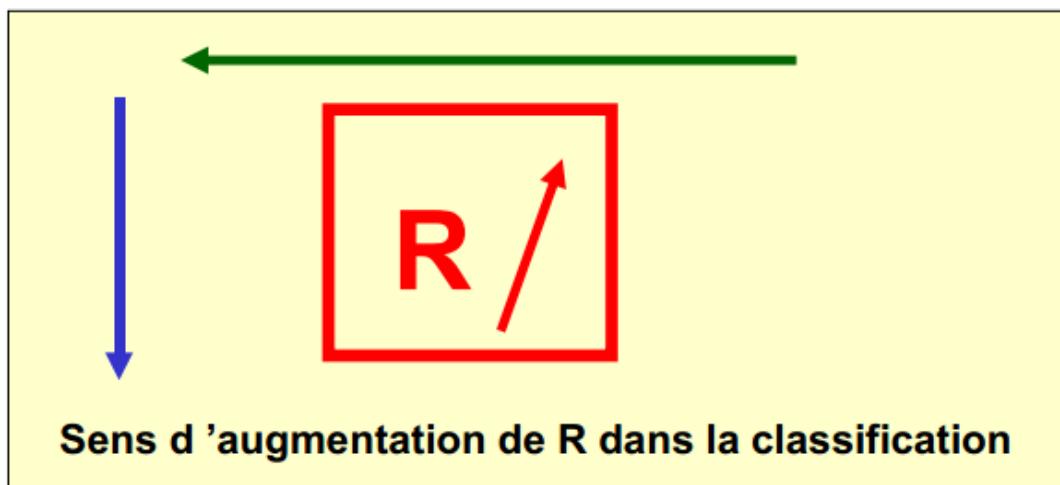
Prévision : $R_F < R_P$

$$F : n = 2 \text{ et } Z^* = 5,2 \Rightarrow n^2/Z^* = 0,77$$

Expérimental : $R_F = 0,72 \text{ \AA} < R_P = 1,06 \text{ \AA}$

➤ Variation du Rayon atomique

Sur une ligne n est constant et Z^* augmente de gauche à droite n^2 / Z^* va donc bien diminuer de gauche à droite Sur une colonne n augmente du haut vers le bas, Z^* augmente très légèrement de haut en bas (sensiblement constant). L'effet de l'augmentation de n^2 l'emporte largement sur l'augmentation de Z^* et le rayon atomique augmente bien de haut en bas sur une colonne de la classification périodique.



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

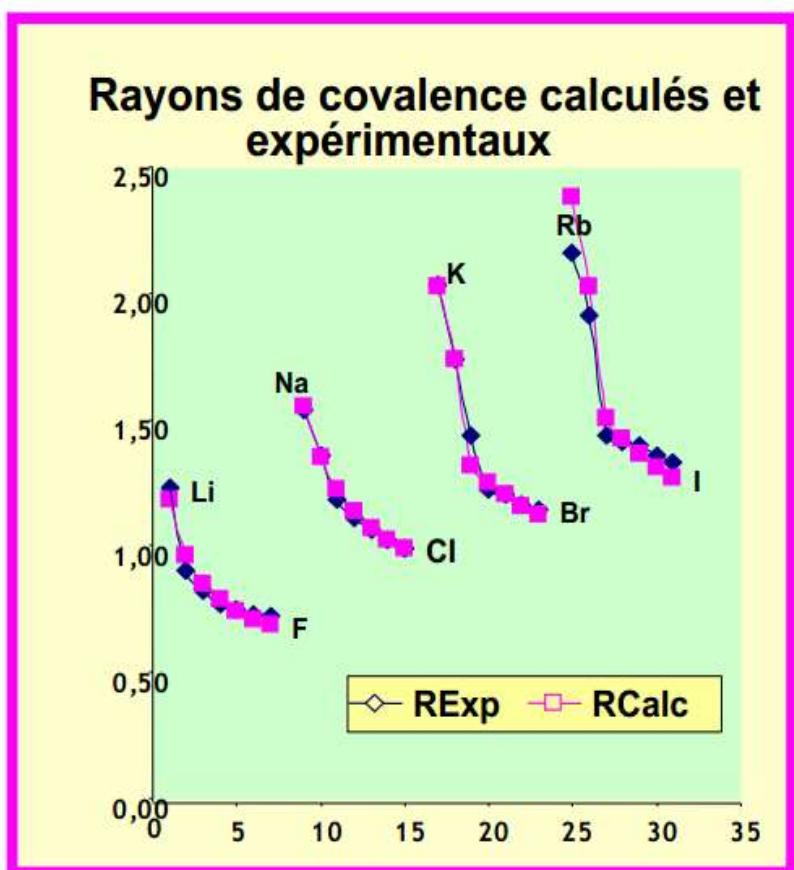
Si la comparaison des n^2/Z^* permet de classer qualitativement les atomes par ordre de tailles, elle ne permet pas d'obtenir la valeur réelle du rayon de covalence. D'autre part, on observe quelques inversions dans l'ordre des rayons atomiques. C'est pourquoi j'ai mis au point une formule empirique qui permet le calcul à priori du rayon de covalence d'un atome avec une précision moyenne de l'ordre de 3%.

$$R_{\text{cov}}(A^\circ) = 0,215 n^{*2} / Z^* + 0,148 n^* + 0,225$$

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

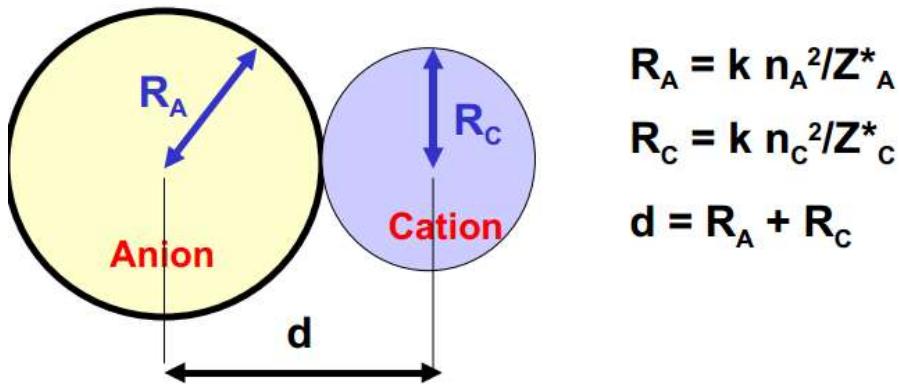
$n^*=3,7$ pour $n=4$ et $n^*=4$ pour $n=5$

	Rexp	R Calc	Écart %
Li	1,23	1,18	3,86
Be	0,90	0,96	6,89
B	0,82	0,85	3,87
C	0,77	0,79	2,03
N	0,75	0,74	1,13
O	0,73	0,71	2,74
F	0,72	0,69	4,67
Na	1,54	1,55	0,55
Mg	1,36	1,35	0,89
Al	1,18	1,22	3,55
Si	1,11	1,14	2,28
P	1,06	1,07	1,14
S	1,02	1,02	0,40
Cl	0,99	0,99	0,38
K	2,03	2,02	0,28
Ca	1,74	1,74	0,26
Ga	1,44	1,32	8,68
Ge	1,22	1,25	2,54
As	1,20	1,20	0,01
Se	1,16	1,16	0,11
Br	1,14	1,12	1,37
Rb	2,16	2,38	10,21
Sr	1,91	2,02	5,97
In	1,44	1,51	4,51
Sn	1,41	1,43	1,12
Sb	1,40	1,36	2,64
Te	1,36	1,31	3,53
I	1,33	1,27	4,54



➤ Les rayons ioniques

Pauling a déterminé les rayons ioniques en supposant que comme pour les atomes neutres, ils étaient sensiblement proportionnel à n^2 / Z^* . Expérimentalement, on peut déterminer les distances de contact des anions et des cations dans les cristaux de solides ioniques (cristallochimie). Pauling a posé que ces distances de contact étaient simplement égales à la somme des rayons des deux ions.



$$\left. \begin{array}{l} R_A = k n_A^2 / Z_A^* \\ R_C = k n_C^2 / Z_C^* \end{array} \right\} R_A / R_C = (n_A^2 / n_C^2) \cdot (Z_C^* / Z_A^*)$$

$$R_A = (n_A^2 / n_C^2) \cdot (Z_C^* / Z_A^*) \cdot R_C$$

$$(n_A^2 / n_C^2) \cdot (Z_C^* / Z_A^*) = K$$

$$R_A = K R_C$$

$$d = R_A + R_C = R_C + K R_C = R_C (1 + K)$$

$$R_C = d / (1 + K)$$

$$R_A = K d / (1 + K)$$

L'ajout d'un ou plusieurs électrons augmente l'effet d'écran et diminue donc Z^* ce qui fait augmenter le rayon. Les anions sont donc toujours plus gros que leurs atomes neutres d'origine. Inversement, si on enlève des électrons l'effet d'écran diminue donc Z^* augmente ce qui fait diminuer le rayon.

Les cations sont donc toujours plus petits que leurs atomes neutres d'origine.

Exemples

Li $R = 1,23 \text{ \AA}$ Li^+ $R = 0,60 \text{ \AA}$

Al $R = 1,25 \text{ \AA}$ Al^{3+} $R = 0,50 \text{ \AA}$

F $R = 0,64 \text{ \AA}$ F^- $R = 1,36 \text{ \AA}$

Valeurs de quelques rayons ioniques (en \AA)

Aq^+	Al^{3+}	As^{5+}	Au^+	Ba^{2+}	Be^{2+}	Bi^{3+}	Bi^{5+}
1,26	0,50	0,47	1,37	1,35	0,31	1,20	0,74
C^{4+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}	Cs^+	Cu^+	Cu^{2+}
0,15	0,99	0,97	0,63	0,72	1,69	0,96	0,69
Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ga^+	Ga^{3+}	Ge^{4+}	Hg^{2+}	K^+	Li^+
0,76	0,64	1,13	0,62	0,53	1,10	1,33	0,60
Mg^{2+}	Na^+	N^{3+}	Ni^{2+}	Ni^{3+}	P^{5+}	Pb^{4+}	Pb^{2+}
0,65	0,95	0,11	0,72	0,62	0,34	0,84	1,20
Pd^{2+}	Pt^{2+}	Rb^+	Rh^{2+}	Sb^{5+}	Si^{4+}	Sn^{4+}	Sn^{2+}
0,86	0,96	1,48	0,86	0,62	0,41	0,71	1,12
Sr^{2+}	Ti^{2+}	Ti^{4+}	V^{3+}	V^{5+}	W^{4+}	Y^{3+}	Zn^{2+}
1,13	0,90	0,68	0,74	0,59	0,64	0,93	0,74

As^{3-}	Br^-	C^{4-}	Cl^-	F^-	H^-	I	N^{3-}
2,22	1,95	2,60	1,81	1,36	2,08	2,16	1,71
O^{2-}	P^{3-}	S^{2-}	Se^{2-}	Sb^{3-}	Si^{4-}	Te^{2-}	
1,40	2,12	1,84	1,98	2,45	2,71	2,21	

3. Energies d'ionisations successives

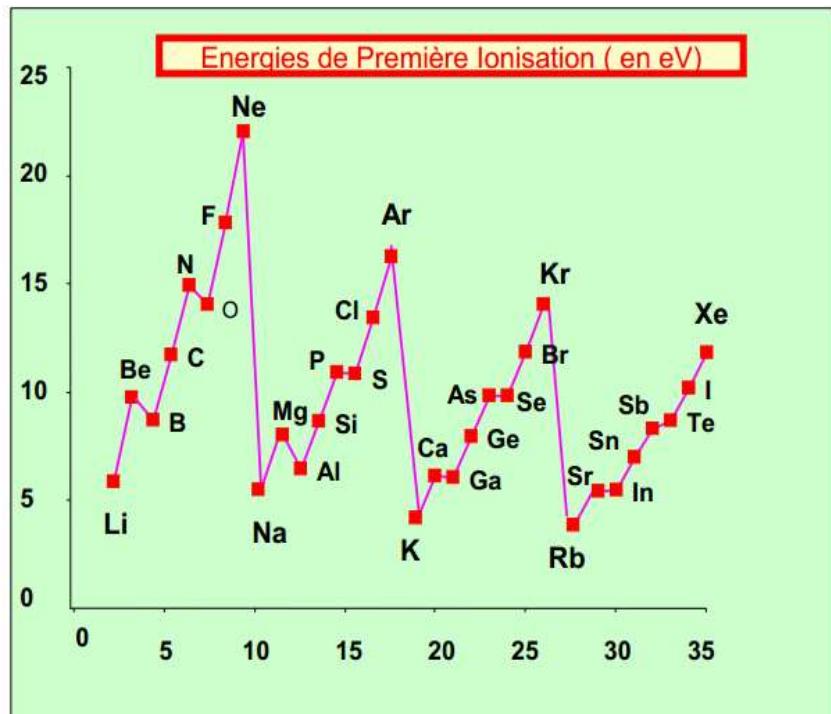
Il s'agit des énergies associées aux réactions suivantes :



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

➤ Energies de Première Ionisation des éléments s et p

Li	5,4
Be	9,3
B	8,3
C	11,3
N	14,5
O	13,6
F	17,4
Ne	21,6
Na	5,1
Mg	7,6
Al	6
Si	8,2
P	10,5
Si	10,4
Cl	13
Ar	15,8
K	4,3
Ca	6,1
Ga	6
Ge	7,9
As	9,8
Se	9,8
Br	11,8
Kr	14
Rb	4,2
Sr	5,7
In	5,8
Sn	7,3
Sb	8,6
Te	9
I	10,5
Xe	12,1



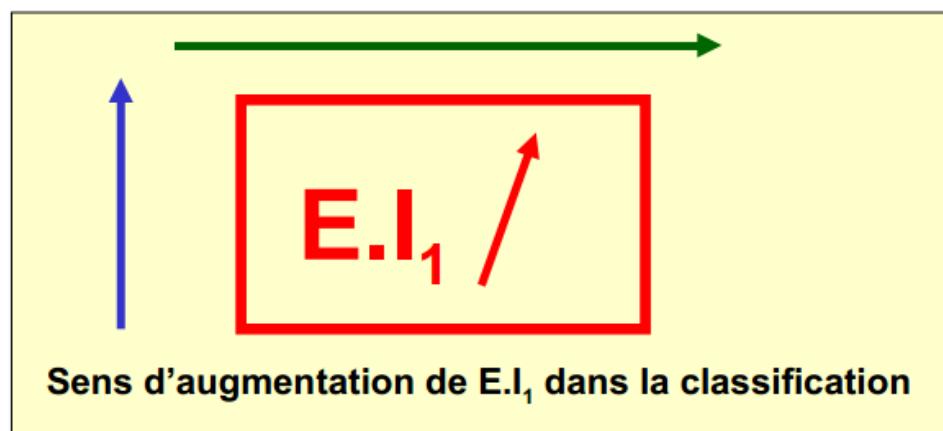
➤ Variation de E.I.1

Le graphique précédent montre que globalement :

Dans une même ligne $E.I_1$ augmente de gauche à droite

Dans une même colonne $E.I_1$ diminue de haut en bas

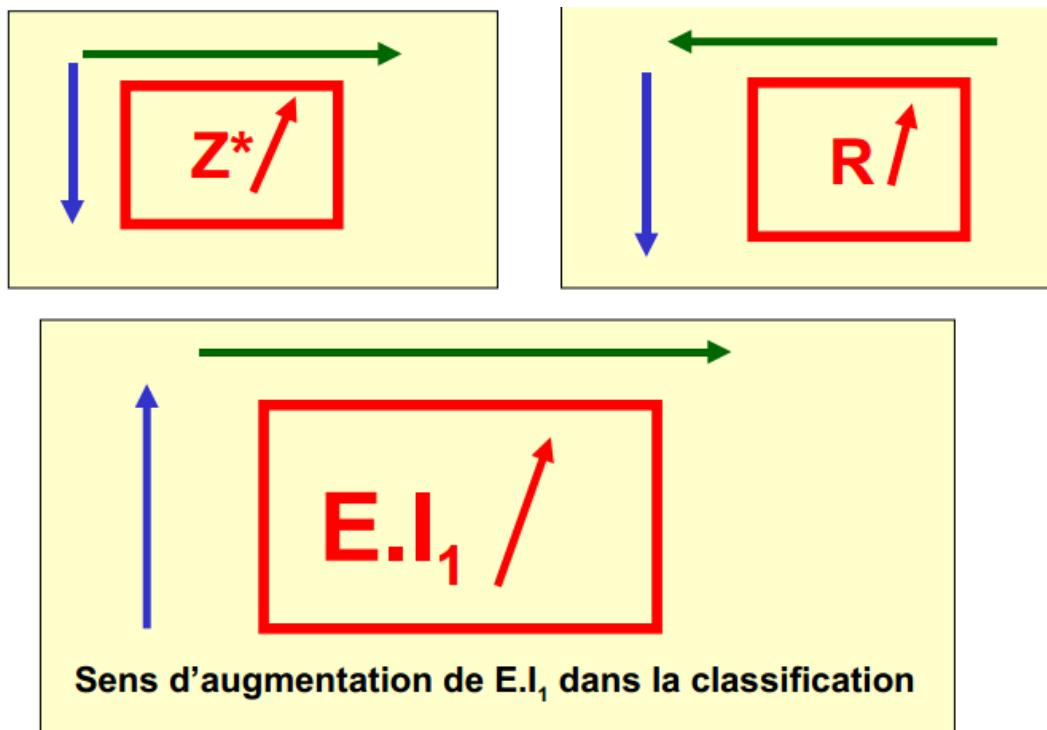
L'évolution sur une ligne présente des accidents que nous étudierons un peu plus tard.



Pour retenir facilement ce résultat, on considère souvent que c'est la valeur de Z^* qui fixe la valeur de $E.I_1$. En effet si Z^* est grand, l'électron est soumis à une forte attraction du noyau et est donc difficile à arracher d'où une forte valeur de $E.I_1$.

Inversement, si Z^* est petit l'électron est faiblement attiré par le noyau, donc facile à arracher et $E.I_1$ est faible. S'il en était ainsi on devrait avoir une évolution parallèle de Z^* et $E.I_1$. Si cela est vrai sur une ligne, on observe en fait l'inverse sur une colonne. En fait, $E.I_1$ varie en sens inverse du rayon atomique. Cela est logique si l'on considère que dans un atome petit, les électrons sont près du noyau, donc fortement attirés par celui-ci et difficiles à arracher d'où une forte valeur de $E.I_1$.

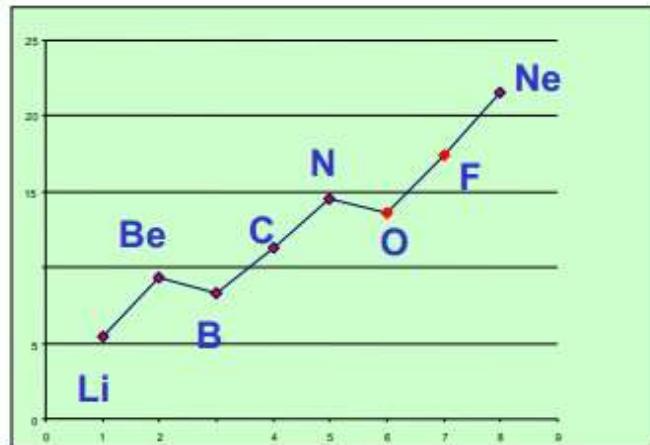
Raisonnement inverse pour les gros atomes.



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

➤ Anomalies

Elément	$E.I_1$ (eV)
Li	5,4
Be	9,3
B	8,3
C	11,3
N	14,5
O	13,6
F	17,4
Ne	21,6

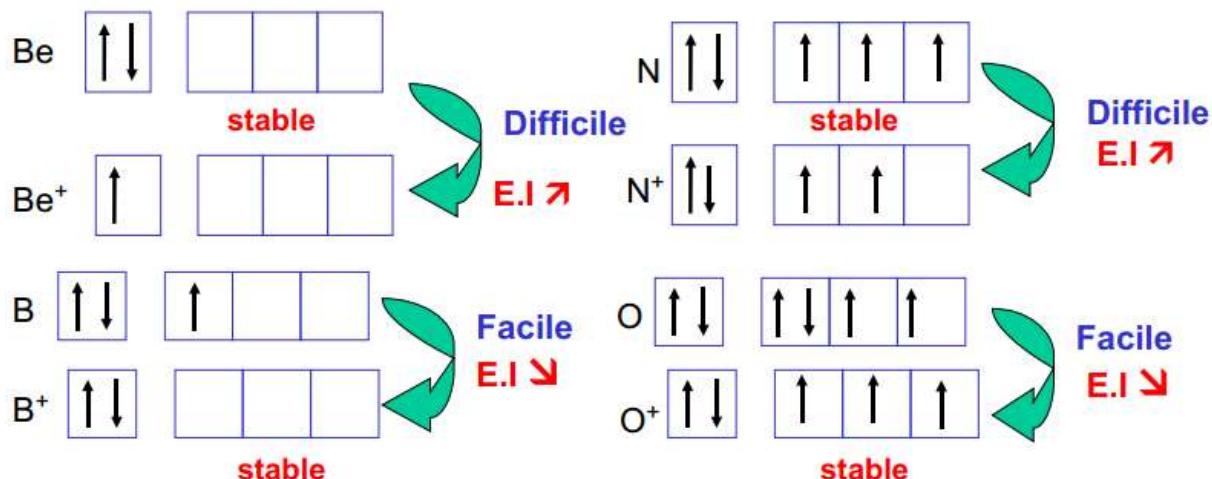


On constate des accidents dans la courbe d'évolution des valeurs des énergies d'ionisation sur une ligne de la classification

Ainsi Be et N ont des énergies de première ionisation anormalement élevées. Inversement, B et O ont des énergies de première ionisation anormalement basses. Des accidents du même type mais moins spectaculaires se produisent pour les autres lignes de la classification.

Ces accidents s'expliquent si l'on examine les schémas de Lewis atomiques des atomes et ions concernés. Les atomes ou ions possédant une sous couche totalement remplie ou à 1/2 remplie présentent une grande stabilité.

Si c'est l'atome neutre qui est très stable, l'énergie d'ionisation sera anormalement élevée, inversement si c'est l'ion formé qui est très stable, l'énergie d'ionisation sera anormalement basse.



Les 10 premières énergies d'ionisation successives des éléments : Li à Na

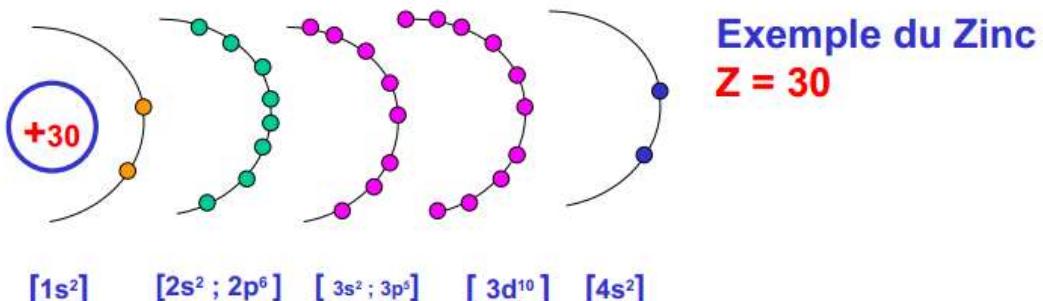
	E.I ₁	E.I ₂	E.I ₃	E.I ₄	E.I ₅	E.I ₆	E.I ₇	E.I ₈	E.I ₉	E.I ₁₀
Li	5,4	75,6	122,5							
Be	9,3	18,2	153,9	217,7						
B	8,3	25,2	37,9	259,4	340,2					
C	11,3	24,4	47,9	64,5	392	489				
N	14,5	29,6	47,5	77,5	97,9	552,1	667			
O	13,6	35,1	54,9	77,4	113,9	138,1	739,3	871,4		
F	17,4	35	62,1	87,1	114,2	157,2	185,2	954	1104	
Ne	21,6	41	63,5	97,1	126,2	157,9	207,3	239,1	1196	1362
Na	5,1	47,3	71,6	98,9	138,4	172,2	208,5	264,2	300	1465

Un brusque saut est observé pour l'ion dont la configuration correspond à celle d'un gaz rare (changement de couche)

Les électrons partent dans l'ordre inverse de leur énergie.

Cette énergie est d'abord fonction du Z^* de l'électron

C'est l'électron qui a le Z^* le plus faible qui sera arraché le premier



$$Z^*_{4s} = 30 - (1 \cdot 0.35) - (18 \cdot 0.85) - (8 \cdot 1) - (2 \cdot 1) = 4,35$$

$$Z^*_{3d} = 30 - (9 \cdot 0.35) - (8 \cdot 1) - (8 \cdot 1) - (2 \cdot 1) = 8,85$$

Les électrons 4 s seront arrachés les premiers

Ce résultat est du reste valable pour tous les éléments du bloc d, qui tous, perdront d'abord leurs deux électrons s avant d'éventuellement perdre un ou plusieurs de leurs électrons d.

Exemple du fer

$$Z = 26 = 18 + 8 \Rightarrow (\text{Ar}) 3d^6 4s^2$$

$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow

$\uparrow\downarrow$		Fe
		Fe²⁺
		Fe³⁺

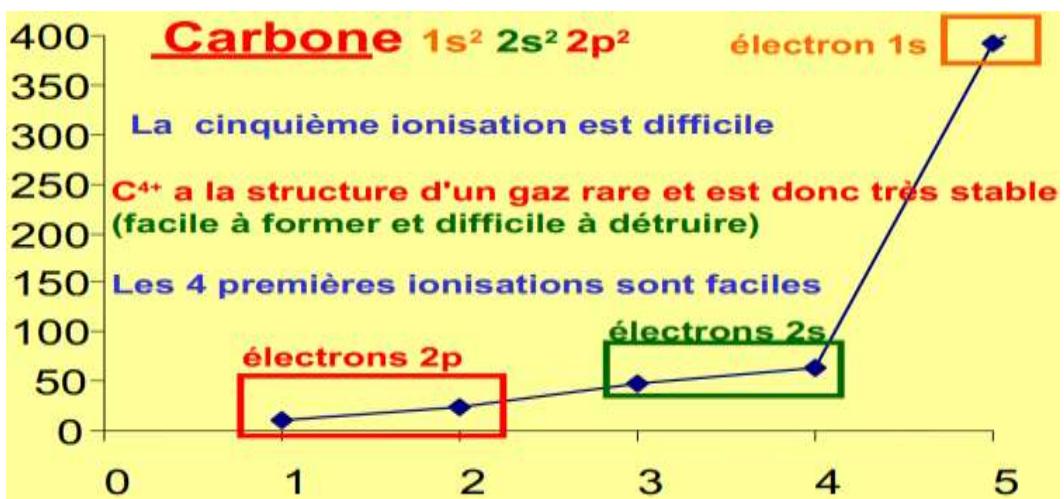
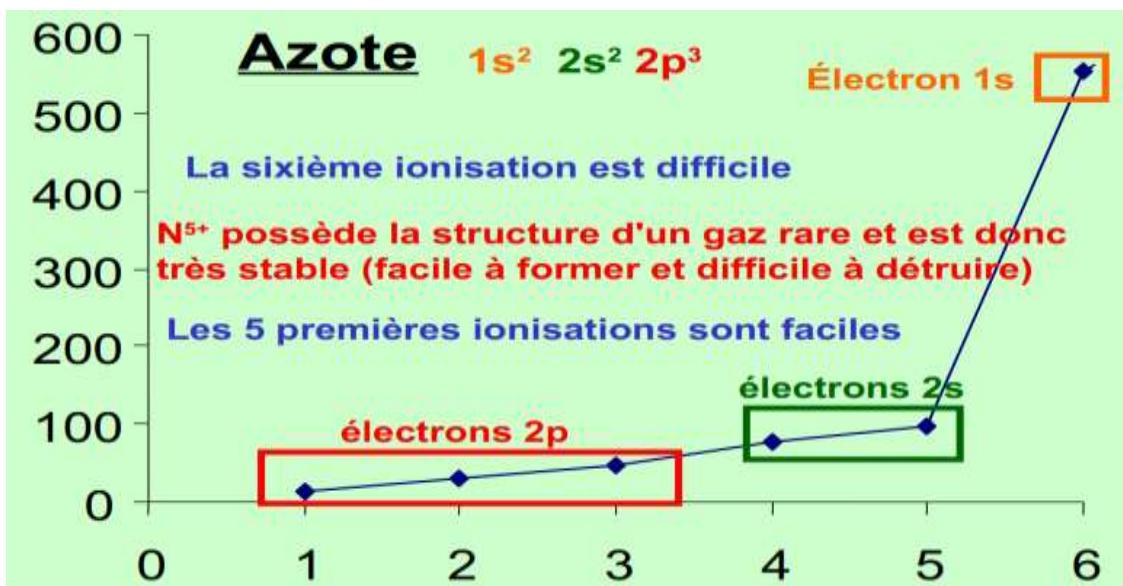
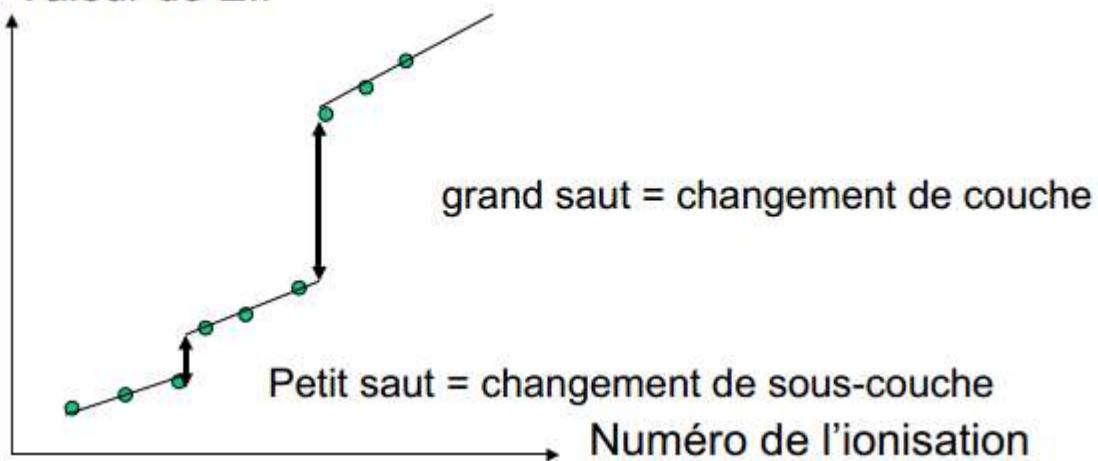
Couche demi remplie = stabilité

Si on porte sur un graphique les valeurs des énergies successives d'ionisation en fonction de leur numéro. On retrouve les notions de couches et de sous-couches.

En effet, un changement de couche se manifeste par un saut important. Un changement de sous couche se manifeste par un saut plus petit. On retrouve ainsi

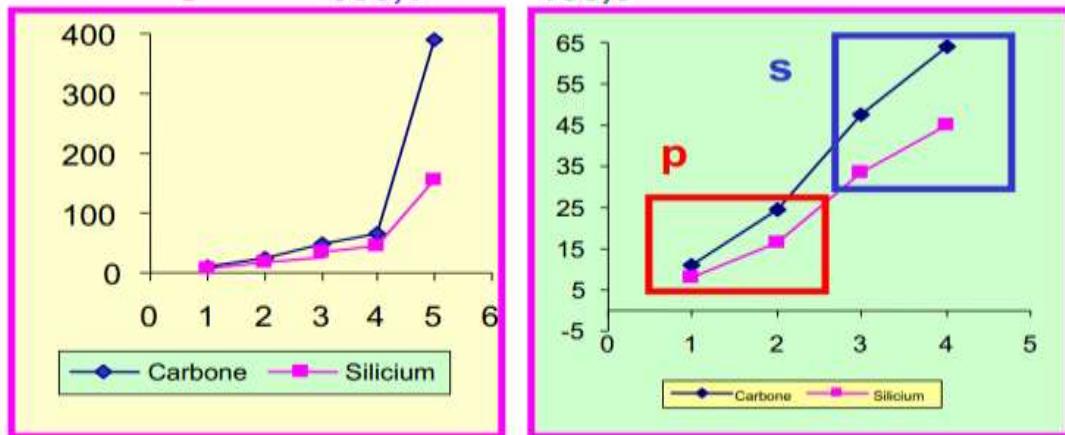
le fait que l'énergie des électrons dépend à la fois de leur couche de façon importante et dans une moindre mesure de leur sous-couche

Valeur de E.I



E.I	Carbone	Silicium
1	11,22	8,12
2	24,27	16,27
3	47,65	33,35
4	64,22	44,93
5	390,1	156,6

Parallélisme pour deux éléments du même groupe



➤ Calcul à priori des énergies d'ionisation



$$E.I_1 = E_{A^+} + E_{e^-} - E_A$$

L'énergie de l'électron est nulle puisqu'il y a eu ionisation et que l'électron est à l'infini et n'a plus d'interactions avec le noyau.

$$E.I_1 = E_{A^+} - E_A$$

Si on peut évaluer l'énergie de A et celle de A⁺ on pourra évaluer l'énergie d'ionisation par différence entre les deux.

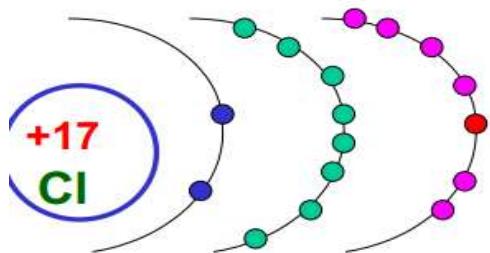
L'énergie totale de l'atome va tout simplement être évaluée par la somme des énergies individuelles de tous ses électrons.

➤ Energie orbitalaire de l'électron

$$\text{Bohr : } E_n = -13,6 * [Z^2 / n^2] \quad \text{Slater : } E_n = -13,6 * [Z^{*2} / n^2]$$

Energie de l'atome = somme des énergies orbitalaires de tous ses électrons

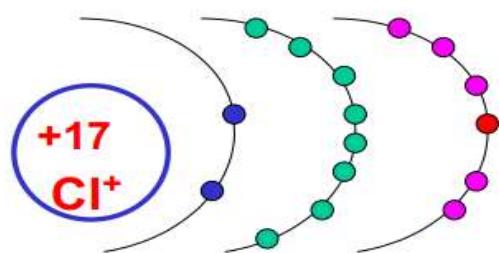
Exemple de Cl



[1s²] [2s²; 2p⁶] [3s²; 3p⁵]

↓ ↓ ↓

E₁ E₂ E₃



[1s²] [2s²; 2p⁶] [3s²; 3p⁴]

↓ ↓ ↓

E'1 E'2 E'3

$$\text{Bohr : } E_n = -13,6 \cdot [Z^2 / n^2]$$

$$\text{Slater : } E_n = -13,6 \cdot [Z^{*2} / n^2] \quad \text{Energie orbitalaire de l'électron}$$

$$E_{\text{Cl}} = 2 E_1 + 8 E_2 + 7 E_3 \quad E_{\text{Cl}^+} = 2 E'_1 + 8 E'_2 + 6 E'_3$$

L'énergie orbitalaire d'un électron ne dépend que de Z^* et de n , si ces deux grandeurs sont identiques l'énergie sera la même.

C'est le cas des couches internes qui ne sont pas concernées par l'ionisation.

On a donc : $E_1 = E'_1$ et $E_2 = E'_2$

$$E_a = 2E_1 + 8E_2 + 7E_3$$

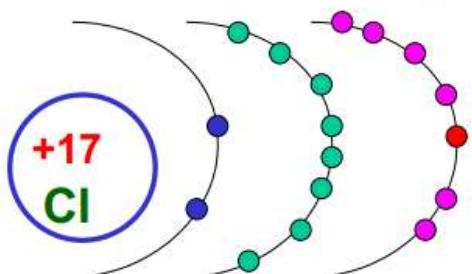
$$E_{\text{Cl}^+} = 2E'_1 + 8E'_2 + 6E'_3$$

~~$$E.I_1 = E_{\text{Cl}^+} - E_{\text{Cl}} = 2E'_1 + 8E'_2 + 6E'_3 - 2E_1 - 8E_2 - 7E_3$$~~

$$E.I_1 = E_{\text{Cl}^+} - E_{\text{Cl}} = 6E'_3 - 7E_3$$

Calcul de E_3

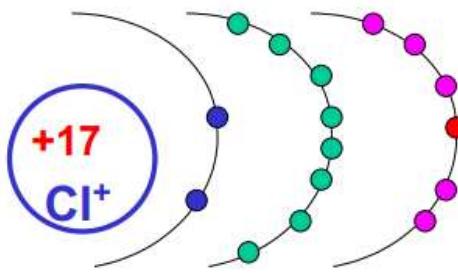
$$E_3 = -13,6 * [Z_{E3}^{*2} / n_{E3}^2]$$



[1s²] [2s²; 2p⁶] [3s²; 3p⁵]

Calcul de E'_3

$$E'_3 = -13,6 * [Z_{E'3}^{*2} / n_{E'3}^2]$$



[1s²] [2s²; 2p⁶] [3s²; 3p⁴]

$$Z_{E3}^* = 17 - (6 \cdot 0,35) - (8 \cdot 0,85) - (2 \cdot 1) = 6,1$$

$$Z_{E'3}^* = 17 - (5 \cdot 0,35) - (8 \cdot 0,85) - (2 \cdot 1) = 6,1 + 0,35 = 6,45$$

$$E_3 = -13,6 * [6,1^2 / 3^2] = -56,23 \text{ eV}$$

$$E'_3 = -13,6 * [6,45^2 / 3^2] = -62,87 \text{ eV}$$

$$E_3 = -56,23 \text{ eV}$$

$$E'_3 = -62,87 \text{ eV}$$

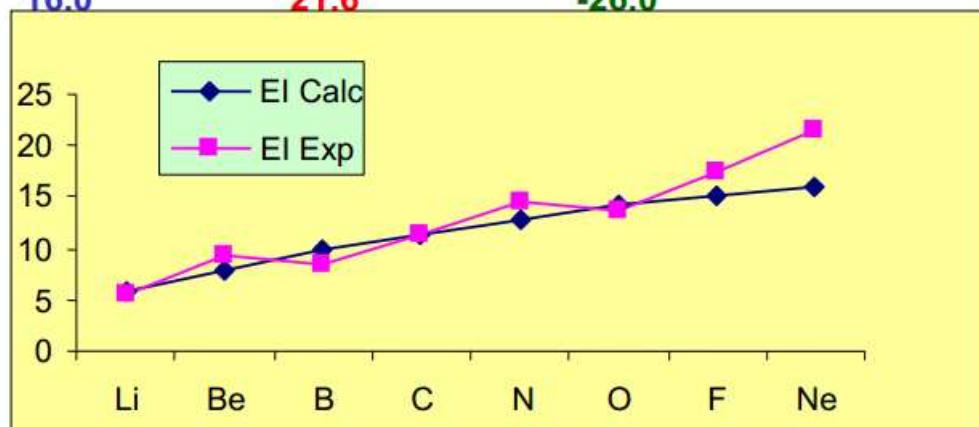
$$E.I_1 = E_{Cl+} - E_{Cl} = 6 E'_3 - 7 E_3$$

$$E.I_1 = 6 E'_3 - 7 E_3 = 16,39 \text{ eV}$$

Cette valeur calculée est à comparer à la valeur expérimentale $E.I_1 = 13 \text{ eV}$

Ce modèle permet d'accéder très simplement à l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation d'un atome. Dans cet exemple, la valeur calculée est sensiblement éloignée de la valeur réelle. Généralement l'accord est bien meilleur. On peut évaluer de la même manière les autres énergies d'ionisation successives, l'accord obtenu est généralement excellent.

	calculée	expérimentale	Ecart (%)
Li	5,7	5,4	6,4
Be	7,9	9,3	-15,4
B	9,8	8,3	17,8
C	11,5	11,3	1,4
N	12,9	14,5	-10,9
O	14,2	13,6	4,1
F	15,2	17,4	-12,8
Ne	16,0	21,6	-26,0



On retrouve les « anomalies » signalées précédemment

Si l'atome de départ est particulièrement stable (sous-couche totalement remplie ou 1/2 remplie), l'énergie d'ionisation est « anormalement » élevée et la valeur calculée est sensiblement inférieure à la valeur expérimentale.

Si l'ion obtenu est particulièrement stable (sous-couche totalement remplie ou 1/2 remplie), l'énergie d'ionisation est « anormalement » basse et la valeur calculée est sensiblement supérieure à la valeur expérimentale.

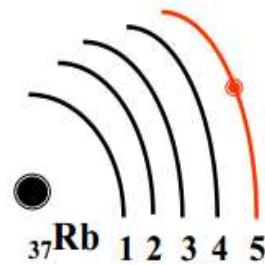
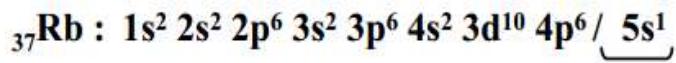
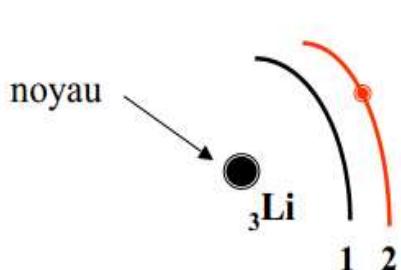
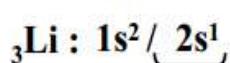
Remarque : cet effet n'est en général très sensible que sur l'énergie de première ionisation. Les autres énergies d'ionisation successives sont très correctement évaluées par cette méthode.

➤ Résumé

a) Dans une colonne, lorsque Z augmente (en allant de haut en bas) :

- le nombre de couches augmente,
 - la distance noyau - électron périphérique augmente (le rayon atomique augmente)
⇒ « effet distance »,
 - la force d'attraction noyau - e⁻ périphérique diminue (e⁻ de plus en plus libre),
- l'énergie d'ionisation diminue.

Exemple :



Effet distance : $EI_1(\text{Rb}) < EI_1(\text{Li})$

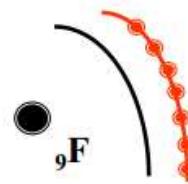
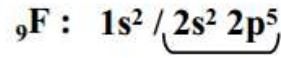
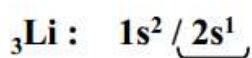
$$EI_1(\text{Rb}) = 402 \text{ kJ.mol}^{-1}; EI_1(\text{Li}) = 520 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

b) Dans une période, lorsque Z augmente (en allant de gauche à droite) :

- le nombre de couches est le même; mais Z augmente (le nombre de charges + dans le noyau augmente) ⇒ « effet de charge »,
- la force d'attraction noyau - e⁻ périphérique augmente,
- la distance noyau - électron périphérique diminue (le rayon atomique diminue)

→ l'énergie d'ionisation augmente.

Exemple :



Effet de charge : $EI_1(\text{F}) > EI_1(\text{Li})$

$$EI_1(\text{F}) = 1681 \text{ kJ.mol}^{-1}; EI_1(\text{Li}) = 520 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

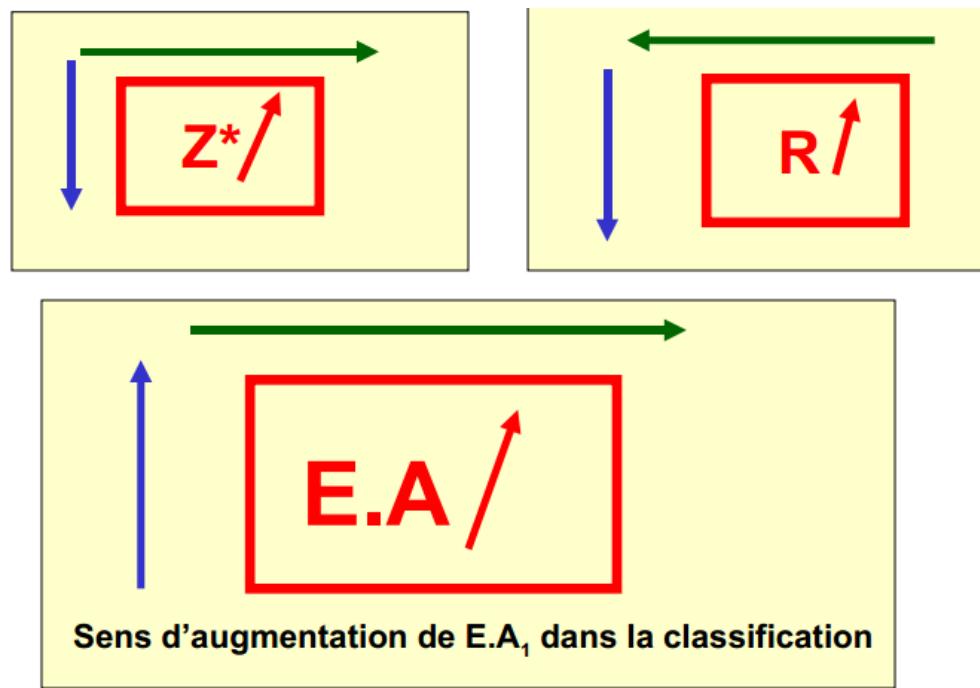
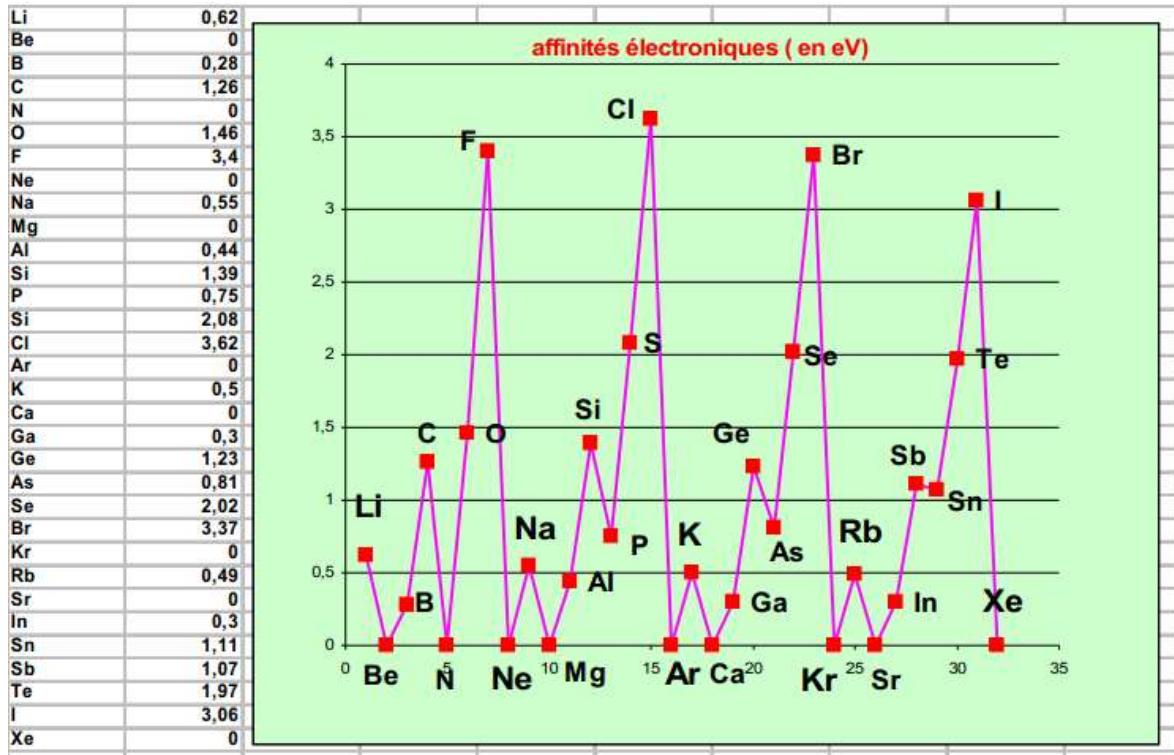
4. Energie de fixation électronique

C'est l'énergie de la réaction de fixation d'un électron à l'atome neutre pour obtenir un anion. L'affinité électronique : AE, est l'opposé « en signe » de l'énergie de fixation d'un électron sur un atome isolé A(g) : $AE = -E_{fix}$

Cette énergie de fixation électronique est généralement négative. Il y a dégagement d'énergie. Dans les tables, pour éviter d'écrire un signe moins, on donne l'opposé de cette énergie de fixation électronique. Cette grandeur tabulée est appelée Affinité Electronique E. A. Si les énergies d'ionisation successives sont des grandeurs facilement mesurables expérimentalement, il n'en est pas de même pour les énergies successives de fixation électronique. Seule la première est connue, et pas pour tous les éléments. L'electroaffinité varie sensiblement comme l'énergie de première ionisation. En effet un atome, qui fixe facilement un électron (EA élevée) en perd difficilement un (EI₁ élevé) Halogènes. Inversement un atome qui fixe difficilement un électron (EA faible) le perdra facilement (EI₁ faible) (Alcalins). On observe des anomalies du même genre que celles observées pour les E.I₁. Le calcul à priori des électroaffinités est semblable à celui de E.I mais l'accord entre valeur calculée et expérimentale est souvent très mauvais.



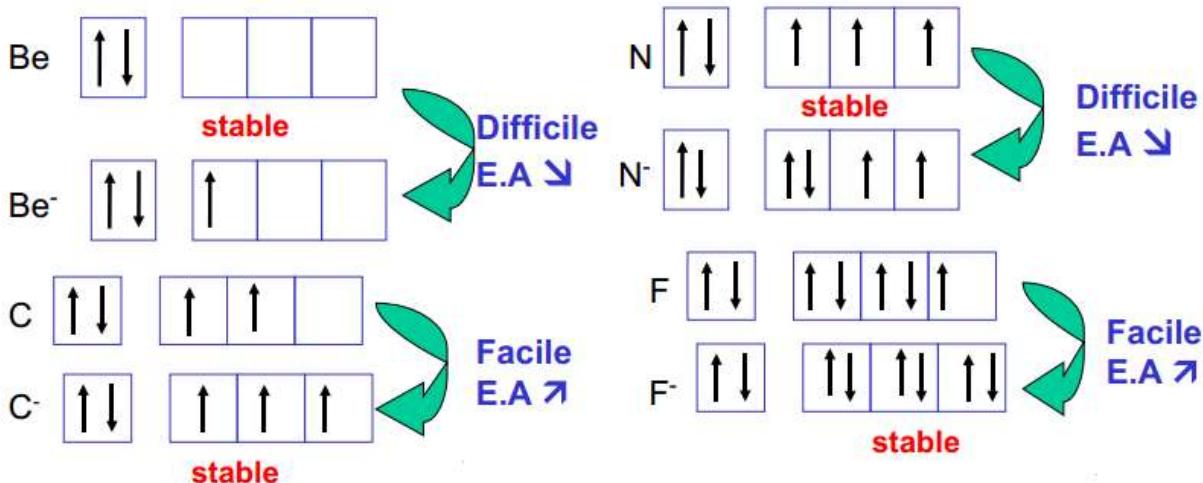
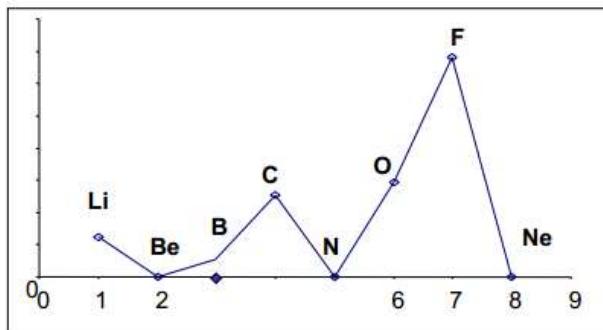
➤ **Affinités électroniques des éléments (en eV)**



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

Anomalies

Li	0,62
Be	0
B	0,28
C	1,26
N	0
O	1,46
F	3,4
Ne	0



5. Electronégativité

L'électronégativité caractérise la tendance qu'a un atome à attirer les électrons à lui. C'est une notion intuitive très utilisée par les chimistes, pour prévoir certaines propriétés atomiques ou moléculaire. Il n'existe pas de définition très précise de l'électronégativité. Trois échelles différentes sont utilisées pour mesurer cette tendance des atomes à attirer plus ou moins fortement les électrons.

L'électronégativité s'exprimera sans unité. (Selon l'échelle utilisée on obtiendrait une unité différente.)

➤ Echelle de Pauling

Cette échelle est la première qui fut utilisée et est toujours la plus employée par les chimistes.

Elle est basée sur des propriétés moléculaires et sera développée plus en détail lors de l'étude des molécules

Dans cette échelle, la différence d'électronégativité entre deux éléments est évaluée par la formule :

$$(\Delta X)^2 = E_{AB} - \sqrt{E_{AA} * E_{BB}}$$

E_{AB} , E_{AA} et E_{BB} sont les énergies des liaisons A-B, A-A et B-B exprimée en eV (voir cours de thermodynamique)

L'élément de référence est le Fluor auquel Pauling a attribué une électronégativité de $X_F = 4$

➤ Echelle de Mulliken

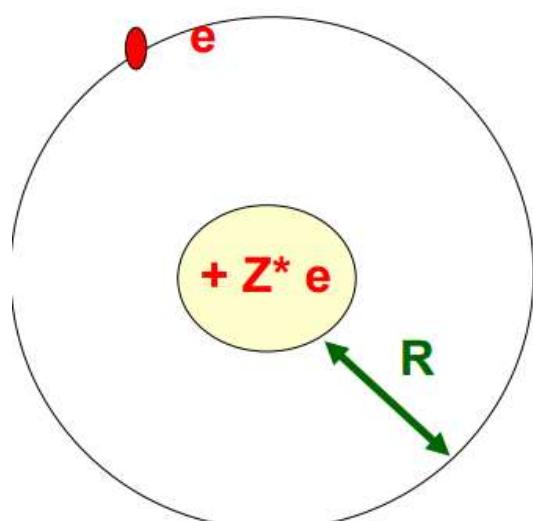
$$X_M = 1/2(EI + EA)$$

Originellement, Mulliken avait défini l'électronégativité comme étant la moyenne entre l'énergie de première ionisation et l'électroaffinité de l'élément. Un atome très électronégatif attire fortement les électrons, il sera donc difficile de lui en arracher un (E.I. élevé) et inversement facile de lui en rajouter un (E.A élevé). Pour que cette échelle donne des valeurs du même ordre de grandeur que celle de Pauling on a modifié le coefficient 1/2 de toute façon arbitraire.

$$X_M = 0,21(EI + EA)$$

➤ Echelle d'Alred et Rochow

Dans cette échelle l'électronégativité est proportionnelle à la force de Coulomb liant l'électron au noyau.



$$F_C = K q q' / d^2$$

$$F_C = (1/4\pi\epsilon_0) e^2 Z^* / R^2$$

$$X_{A.R} \equiv Z^* / R_{Cov}^2$$

R_{cov} est le rayon de covalence de l'atome considéré.

Cette échelle est la plus satisfaisante au point de vue physique car c'est elle qui reflète

le mieux la réalité physique de l'attraction de l'électron par le noyau. Pour qu'elle conduise à des valeurs proches de celles de Pauling on a ajouté des coefficients dans son expression

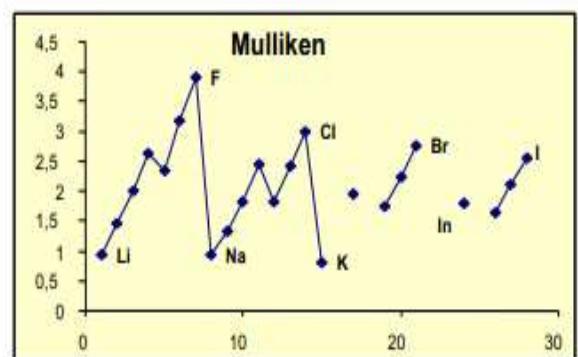
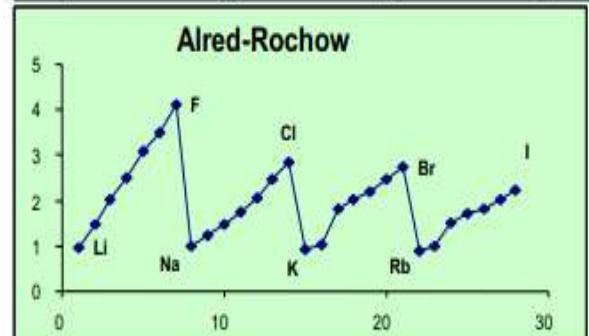
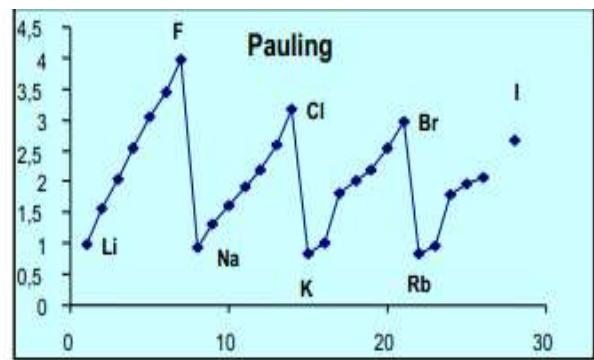
$$X_{A.R} = a [Z^* / R_{Cov}^2] + b$$

a = 0,34 et b = 0,67 avec R_{cov} exprimé en A°

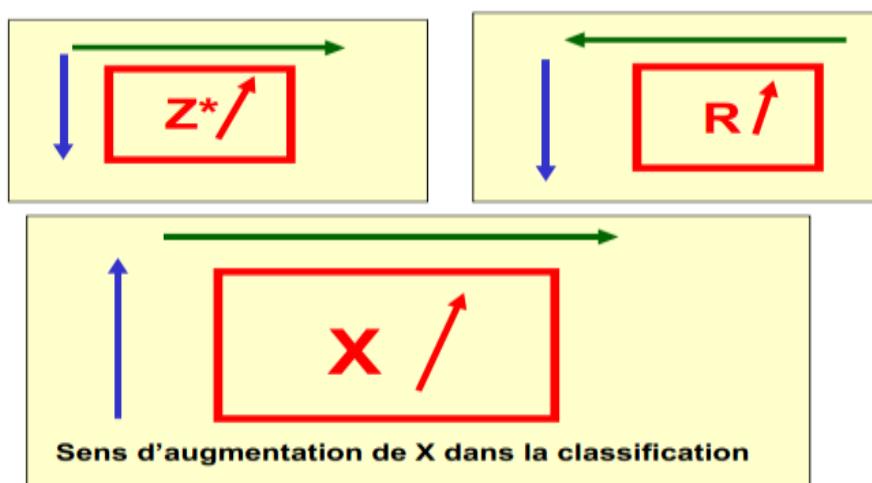
$$X_{A.R} = 0,34 [Z^* / R_{Cov}^2] + 0,67$$

Electronégativités des éléments

	Pauling	Mulliken	Alred-Rochow
Li	0,98	0,94	0,97
Be	1,57	1,46	1,47
B	2,04	2,01	2,01
C	2,55	2,63	2,5
N	3,04	2,33	3,07
O	3,44	3,17	3,5
F	3,98	3,91	4,1
Na	0,93	0,93	1,01
Mg	1,31	1,32	1,23
Al	1,61	1,81	1,47
Si	1,9	2,44	1,74
P	2,19	1,81	2,06
S	2,58	2,41	2,45
Cl	3,16	3	2,83
K	0,82	0,8	0,91
Ca	1		1,04
Ga	1,81	1,95	1,82
Ge	2,01		2,02
As	2,18	1,75	2,2
Se	2,55	2,23	2,48
Br	2,96	2,76	2,74
Rb	0,82		0,89
Sr	0,95		0,99
In	1,78	1,8	1,49
Sn	1,96		1,72
Sb	2,05	1,65	1,82
Te		2,1	2,01
I	2,66	2,56	2,21



Les discontinuités dans l'échelle de Mulliken correspondent aux éléments pour lesquels l'affinité électronique est inconnue.



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

atomique

Cette variation est normale car :

- Dans l'échelle d'Alred et Rochow X est inversement proportionnel à R^2
- Dans l'échelle de Mulliken X dépend essentiellement de E.I (EA est toujours beaucoup plus faible que E.I)
- Un atome petit à ses électrons de valence plus proches qu'un atome gros, les atomes petits attirent donc mieux les électrons que les gros et sont donc plus électronégatifs.

Les éléments les plus électronégatifs sont les métalloïdes en haut et à droite de la classification. Très électronégatifs, il est normal qu'ils donnent des Anions.

Les éléments les moins électronégatifs sont les métaux (en bas et à gauche), il est normal qu'ils donnent des cations.

Les 4 éléments les plus électronégatifs sont F, O , N et Cl

L'ordre varie selon l'échelle utilisée

Pauling : F > O > Cl > N

Mulliken : F > Cl > O > N

Alred et Rochow : F > O > N > Cl

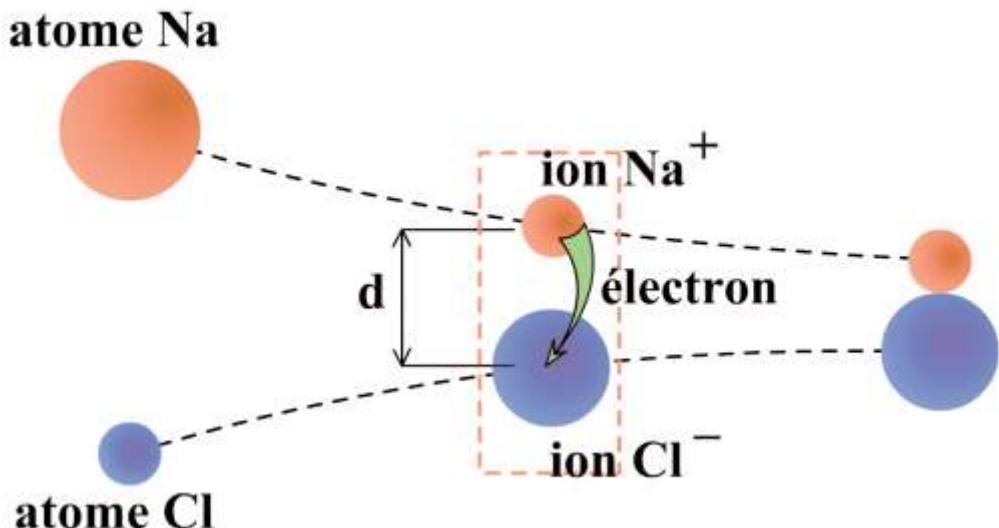
Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'étudier quelques propriétés atomiques importantes et leur variation selon la position de l'élément dans la classification. Le modèle simple de Slater permet de prévoir facilement cette évolution. La périodicité des propriétés atomiques a ainsi été bien mise en évidence. Nous nous sommes limités essentiellement aux éléments des blocs s et p. Les éléments d et f peuvent être traités de la même manière.

Les liaisons interatomiques

1) La liaison ionique

Lors du rapprochement d'un atome alcalin M (ex : un atome de sodium Na de rayon atomique $r(\text{Na}) = 217 \text{ pm}$) et d'un atome halogène X (ex : un atome de chlore Cl de rayon atomique $r(\text{Cl}) = 97 \text{ pm}$), il y a création d'une paire X^-, M^+ , (Cl^-Na^+).



En effet, à partir d'une certaine distance d'approche « d », du fait de différences importantes d'électronégativité entre les alcalins et les halogènes, l'atome alcalin (ici Na) peut céder un électron à l'atome halogène (ici Cl). Une paire d'ions est formée, au sein de laquelle règne des forces de Coulomb qui maintiennent l'existence de cette « paire » X^-, M^+ . Cette paire possède un pôle + et un pôle -. Une telle liaison est qualifiée de ionique.

2) La liaison covalente

Au contraire, lorsque des atomes ont des électronégativités voisines, il y a possibilité de liaison entre eux :

- soit par covalence : chacun des deux atomes A et B apportent un électron célibataire au doublet de liaison :



- soit par covalence par coordination : l'un des atomes possède déjà une paire constituée, l'autre atome mettant en jeu une de ses orbitales libres (cas quantique vide):

