

*Polycopie*

# *Structure de la matière*



**Réalisée par :  
Dr NEMICHE NARDJESSE**

La matière est constituée d'atomes. En 1912, le physicien anglais Ernest Rutherford (qui avait montré que l'atome avait un noyau), et le physicien danois Niels Bohr mettent au point un modèle dans lequel l'atome est constitué d'un noyau de charge positive entouré d'un cortège d'électrons. En 1913, Rutherford découvre le proton et en 1932, le physicien anglais Chadwick le neutron.

En 1938, Hahn et Strassmann découvrent la fission spontanée et le physicien français Frédéric Joliot-Curie, assisté de Lew Kowarski et Hans Von Halban, montre, en 1939, que ce phénomène de cassure des noyaux d'uranium s'accompagne d'un intense dégagement de chaleur. La découverte de la réaction en chaîne permettra l'exploitation de l'énergie nucléaire.

Pendant la guerre de 1939-1945, les études sur la fission se sont poursuivies aux États-Unis, avec la participation de physiciens émigrés. Le projet Manhattan est lancé, avec pour objectif de doter ce pays d'une arme nucléaire (qui a été utilisée à Hiroshima et à Nagasaki en 1945).

Dès la fin de la guerre, les recherches sur l'énergie dégagée par la réaction de fission nucléaire sont poursuivies dans le but d'une utilisation civile.

Pour cette raison, j'ai conçu une polycopie de la structure de la matière qui a pour objectifs :

- Etude de la composition de l'atome ainsi que de leurs propriétés.
- Etude de la structure interne de l'atome et des échanges d'énergies en son sein.
- Etude de la répartition des électrons autour du noyau et les conséquences de cette répartition sur les propriétés physico-chimiques des éléments.

## Sommaire :

### Chapitre 1 : Généralité sur la matière

I. La matière (qu'est-ce que la matière ?).....	8
I .1. Les changements d'état de la matière.....	8
a) Changement physique.....	9
b) Changement chimique.....	9
I.2 Classification de la matière.....	9
a) Corps pure simple et corps pure composé.....	9
b) Mélange homogène et mélange hétérogène.....	9
I.3 Unité fondamentale de mesure de la matière.....	10
I.4 Notion de mole et nombre d'Avogadro.....	10
I.5 Le nombre de mole et le volume molaire.....	10
I.6 Masse molaire atomique et masse molaire moléculaire.....	11
I.7 Loi de conservation de la masse (Lavoisier), réaction chimique.....	12
I.8 Exercices d'application .....	12
I.9 Aspect qualitatif et quantitatif de la matière.....	13
a) Les solutions.....	13
Solvant et soluté.....	13
Solution aqueuse.....	13
b) Les concentrations.....	14
b-1-Concentration molaire ou molarité (CM).....	14
b-2-Concentration molale ou molalité (Cm).....	14
b-3-Concentration normale ou Normalité (N).....	15
b-4-Fraction molaire (xi).....	15
b-5-Masse volumique et densité .....	15
I.10Exemple de préparation d'une solution par dissolution d'un composé solide .....	16
I.11.Préparation d'une solution par dilution d'une solution de concentration connue.....	16
Exercices.....	17

### Chapitre 2 : L'atome

II-1-Aristote 384-322 av.J-C .....	18
II-2-John Dalton (1766-1844) .....	18
II-3- J. J. Thompson 1881 : découverte de l'électron (rayons cathodiques) .....	19
II-4-Expérience de Rutherford sur l'interaction particules-matière.....	20
II-5-James Chadwick (1891-1974) :Découverte des neutrons .....	21

II-6-Modèle de Bohr (1913) .....	21
II.6.1 L'atome et ses constituants .....	21
II.6.1. 1. Constituants de l'atome .....	21
II.6.1.2. Organisation des particules dans l'atome .....	21
II.6.2.L'unité de masse atomique relative.....	22
II.6.2.1.Masse atomique du noyau .....	22
II.7 .Les isotopes .....	22
II.7.1.Masse atomique des isotopes.....	23
II.7.2. Propriétés des isotopes .....	23
II.8. Perte de masse .....	24

### ***Chapitre 3 : La radioactivité***

III-Définition de la Radioactivité.....	25
III-1-Rayonnement.....	25
-Rayonnement $\alpha$ .....	25
-Rayonnement $\beta$ .....	26
-Rayonnement $\gamma$ .....	26
III-2-Grandeurs relatives à la dangerosité de la radioactivité :.....	27
III-3-vitesse de désintégration.....	27
III-4-Cinétique des transformations radioactives.....	28
III-5-Fission et fusion.....	28
III-5-1-Fission nucléaire .....	28
III-5-2-Utilisation de la radioactivité pour des fins thérapeutiques?.....	30
III-5-2-1-La curiethérapie .....	30
III-5-3-Fusion nucléaire .....	30
III-5-4-Les réactions de fission et de fusion.....	31
III-6-Courbe d'Aston .....	31

### ***Chapitre 4 : Modèle classique de l'atome***

IV-Quelle théorie choisir pour étudier un atome ?.....	32
IV-1- Le système est stable par les deux forces: centrifuge/attraction.....	32
IV-2-Échec du modèle de Rutherford.....	33
IV-2-1-Absorption et émission.....	33
IV-3-Spectre de radiations électromagnétiques « Dualité onde – Corpuscule » .....	34

IV-4-Effet photoélectrique .....	35
IV-4-1-Explication de l'effet photoélectrique (Einstein 1905).....	36
IV-5-Hypothèse de Planck « Quantification de l'énergie » .....	36
IV-6-Spectre d'émission d'atome d'hydrogène .....	37
IV-6-1- Expérience.....	37
IV-6-2- Interprétation du phénomène .....	38
IV-6-3-Formule de Balmer et Ritz .....	39
IV-6-3-1-Notion de séries de raies .....	39
IV-6-4-L'interprétation du spectre .....	40
IV-7-Niels Bohr (1885-1962) : Neils Bohr à la rescousse.....	41
IV-7-1-Postulats de Bohr.....	41
IV-7-1-1-Le premier postulat de Bohr.....	41
IV-7-1-2-Le second postulat de Bohr .....	42
IV-7-1-3-Le troisième postulat de Bohr.....	42
IV-8-Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène.....	43
IV-9-Energie d'ionisation.....	43
IV-9-1-Spectre de rayonnement de l'atome d'hydrogène.....	43
IV-9-2-Généralisation aux ions hydrogénoïdes .....	44
Exercices.....	45

## Chapitre 5 : Modèle quantique

V- Insuffisance de la théorie de Bohr .....	46
V-1-Principes généraux de la mécanique quantique .....	46
V-1-1- Expérience de Louis-Victor de Broglie (1892-1987) .....	46
V-1-2-Postulat de Broglie.....	47
V-2-Principe d'incertitude d'Heisenberg .....	47
V-3-Fonctions d'onde .....	48
V-3-1-Notion de la probabilité de présence .....	48
V-4- Equation d'Erwin Schrödinger (1887-1961) .....	49
V-4-1-Calcul de $\Psi$ : L'équation de Schrödinger .....	49
V-4-2-L'atome selon Schrödinger .....	50
V-5-Modèle quantique (ondulatoire) de l'atome et Orbitales atomiques .....	51
V-5-1-Nombres quantiques.....	51
V-6-Orbitales atomiques.....	53
V-6-1-Organisation du nuage électronique en couches, sous couches et orbitales atomiques.....	53
V-6-1-Représentation des orbitales atomiques $Y_n, l, m$ .....	53
V-6-2-1. Orbitales s .....	54
V-6-2-2. Orbitales p .....	55
V-6-2-3. Orbitales atomique d .....	53
Exercices .....	53
V-7-Configuration électronique des atomes.....	57
V-7-1. Le principe d'exclusion de Pauli 1925.....	57
V-7-2.Règle de Hund ou de la multiplicité maximale.....	58
V-7-3.Principe de stabilité ou règle de Kelechkowsky.....	58
V-7-3.1-La configuration électronique des éléments .....	58
V-7-3.2-Ordre de remplissage des niveaux : Règle de Klechkowski .....	59
V-7-4.Etablissement de la configuration électronique d'un élément .....	59
V-7-5.Electrons de coeur et électrons de valence.....	60
V-7-6.Configurations électroniques simplifiées.....	61
V-7-7-Mise en évidence de la couche de valence.....	62
V-8-Effet écran : Approximation de Slater.....	63
V-8-1-Modèle de Bohr pour les Hydrogénoïdes.....	63
V-8-2-Calcul de la charge nucléaire effective $Z^*$ .....	64
V-8-3-Règles de Slater.....	64

V-9-Calcul de rayon atomique.....	66
V-10- Calcul à priori des énergies d'ionisation .....	66

### *Chapitre 6 : La Classification Périodique Des Eléments*

VI. Historique.....	67
VI-1-La Classification périodique moderne.....	67
VI-2-Principe de construction.....	68
VI-3-Classification et configuration électronique.....	69
VI-3-1-Exceptions à la règle de Klechkowski .....	70
VI-3-2-Les différents blocs de la Classification Périodique.....	70
VI-3-3-Les Familles d'éléments .....	70
VI-4-Métaux et non métaux.....	71
VI-4-1. Critères de reconnaissance chimique .....	72
VI-4-1.1. Règle de Sanderson .....	72
VI-5-Périodicité de propriétés des éléments .....	72
VI-5-1-Rayon atomique .....	72
VI-5-2-Potentiel d'ionisation .....	73
VI-5-3-Affinité électronique .....	73

## Chapitre 1 : Généralité sur la matière

### I. La matière (Qu'est-ce que la matière) :

La matière constituée tous ce qui possède une masse et qui occupe un volume dans l'espace.

La matière peut exister sous trois états physiques différents :

L'état solide : possède un volume et une forme définis.

L'état liquide : possède un volume définis mais aucune forme précise, il prend la forme de son contenant.

L'état gazeux : n'a ni volume ni forme définis, il prend le volume et la forme de son contenant.

#### I.1 Changements d'état de la matière :

Les changements d'état sont des changements physiques importants qui se produisent à des températures qui sont caractéristiques de la substance.

Exemple: Température de fusion de l'eau: 0 °C

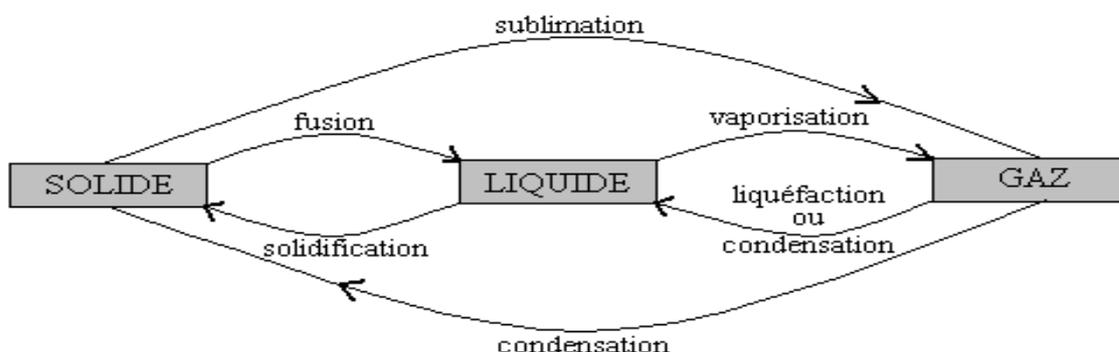
Température de fusion du cuivre: 1084 °C

##### a) Changement physique :

Un changement physique est une transformation qui ne change pas la nature d'une substance, il implique simplement un changement dans son état, sa forme ou ses dimensions physiques.

Solide, Liquide, Gazeux

Fusion:	état solide	→	état liquide
Solidification:	état liquide	→	état solide
Vaporisation :	état liquide	→	état gazeux (vapeur)
Liquéfaction:	état gazeux	→	état liquide
Sublimation:	état solide	→	état gazeux
Condensation :	état gazeux	→	état solide.



## b) Changement chimique :

Un changement chimique est une transformation qui change la nature d'une substance au moyen d'une réaction chimique,

**Exemple** : Corrosion : le fer donne la rouille.

Combustion : le bois brûle pour donner de la cendre et des gaz.

On peut reconnaître un changement chimique à certains indices :

Formation d'un gaz

Formation d'un précipité

Changement de couleur

Production de l'énergie se forme de lumière et de chaleur.

### Activité 1:

Déterminez si chacun des énoncés suivants exprime un changement physique ou chimique.

- A) La glace fond.
- B) Un morceau de papier brûle.
- C) Les feuilles des arbres changent de couleur à l'automne.
- D) Le chlorure de calcium se dissout dans l'eau.
- E) L'explosion d'un feu d'artifice.
- F) L'attraction d'un clou en fer par un aimant.
- G) L'eau qui s'évapore.
- H) Une vitre qui casse.
- I) La combustion d'une chandelle.
- J) Une tomate qui mûrit au soleil.

### I.2 Classification de la matière :

Un corps pur est un corps constitué d'une seule sorte d'entité chimique (atome, ion ou molécule).

Un corps pur est soit un élément (corps pur simple ex : Cu, Fe, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>...) soit un composé (constitué de plusieurs éléments ex : l'eau pure H<sub>2</sub>O)

Un mélange est un corps constitué de plusieurs sortes d'entités chimiques mélangé ensemble.

Les mélanges sont soit Homogène (l'eau et le sel...) soit Hétérogène (possède deux ou plusieurs phases distinctes exemple : l'eau et l'huile...)

**Exemple** : l'eau salée : constituée d'eau H<sub>2</sub>O et de sel NaCl.

## Activité 2:

Déterminez si chacun des énoncés suivants représente un élément, un composé, un mélange homogène ou un mélange hétérogène.

1. Vinaigre
2. Le sucre.
3. L'eau de mer.
4. l'huile et l'eau sucrée.
5. Le sang

### I.3 Unité fondamentales de mesure de la matière :

Grandeur physique	Unité	Symbole
Longueur	Mètre	m
Volume	Litre	L
masse	Kilogramme	Kg
Température	Kelvin	K°
Temps	Seconde	S
Courant électrique	Ampère	A
Quantité de matière	Mole	mol

### I.4 Notion de mole et nombre d'Avogadro :

La mole est l'unité de mesure de la quantité de matière.

Le nombre d'atomes contenus dans une mole est appelé le Nombre d'Avogadro  $N_A$

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

$$1 \text{ mole (d'atomes, ions, molécules....)} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ (atomes, ions, molécules....)}$$

### I.5 Le nombre de moles et le volume molaire :

Le nombre de mole est le rapport entre la masse du composé et sa masse molaire

$n = \frac{m}{M}$	n: nombre de mole
	m : masse de composé en g
	M : masse molaire du composé en g/mol

Cas des composés gazeux : Loi d'Avogadro-Ampère

Dans des conditions normales de température et de pression, une mole de molécules de gaz occupe toujours le même volume. Ce volume est le volume molaire ( $V_M$ ) :

$$V_M = 22,4 \text{ l/mol}$$

Dans ces conditions, le nombre de moles devient :  $n = \frac{v}{V} = \frac{v}{22,4}$

**Exemples :**

Nombre de moles contenues dans 36 g d'eau :  $n = \frac{m}{M} = \frac{36}{18} = 2 \text{ moles}$

Nombre de moles contenues dans 11,2 litres de gaz carbonique :

$$n = \frac{v_{\text{gaz}}}{V_{\text{molaire}}} = \frac{11,2}{22,4} = 0,5 \text{ moles}$$

**Activité 3 :**

1. Calculer le nombre de moles dans les cas suivants :

1/ 5 g d'or ( $M_{\text{Au}} = 197 \text{ g/mol}$ )

2/ 1 mg d'argent ( $M_{\text{Ag}} = 107 \text{ g/mol}$ )

3/ 1 kg de carbone ( $M_{\text{C}} = 12 \text{ g/mol}$ )

4/ 0,5 kg de silicium ( $M_{\text{Si}} = 28 \text{ g/mol}$ )

5/ 4,48 litres de gaz azote ( $\text{N}_2$ ) ( $M_{\text{N}} = 14 \text{ g/mol}$ )

2. Calculer la masse (ou le volume) contenue dans :

1/ 0,2 moles de fer

2/ 4 moles de chlorure de sodium

3/ 30 moles de dihydrogène

4/ 0,6 moles d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

### **I.6 Masse molaire atomique et masse molaire moléculaire :**

La masse molaire atomique : est la masse d'une mole d'atomes.

Ex :  $M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

La masse molaire moléculaire : est la masse d'une mole de molécules.

Ex : La masse molaire de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ :  $M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Activité 4 :**

1. donne la masse molaire des molécules suivantes.

a.  $\text{H}_2\text{S}$  : \_\_\_\_\_ g/mol

b.  $\text{CaCl}_2$  : \_\_\_\_\_ g/mol

c.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  : \_\_\_\_\_ g/mol

d.  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  : \_\_\_\_\_ g/mol

2. Calculer la quantité de matière contenue dans :

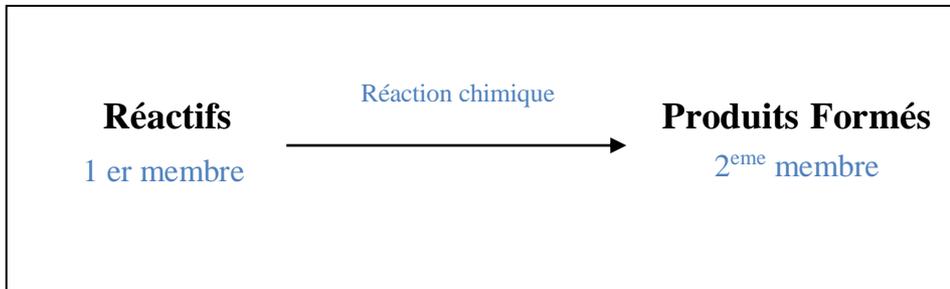
1,6 g de méthane ( $\text{CH}_4$ ) ; 1,7 g d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) ; 4,4 g de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ )

3. Quelle masse est contenue dans : 0,2 mole d'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) et 2,5 moles d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

## I.7 Loi de conservation de la masse (LAVOISIER), réaction Chimique :

«RIEN NE SE PERD, RIEN NE SE CREE, TOUT SE TRANSFORME» (Lavoisier 1743-1794)

En général, on peut écrire une équation qui montre le bilan d'une réaction chimique :



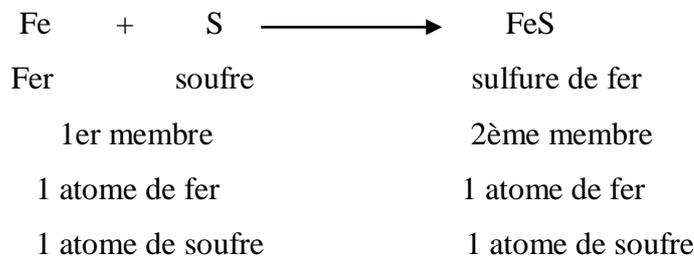
Cette équation bilan obéit à deux lois :

- Dans une réaction chimique, les éléments se conservent.
- Dans une réaction chimique, la masse des réactifs disparus est égale à la masse des produits formés (Loi de Lavoisier).

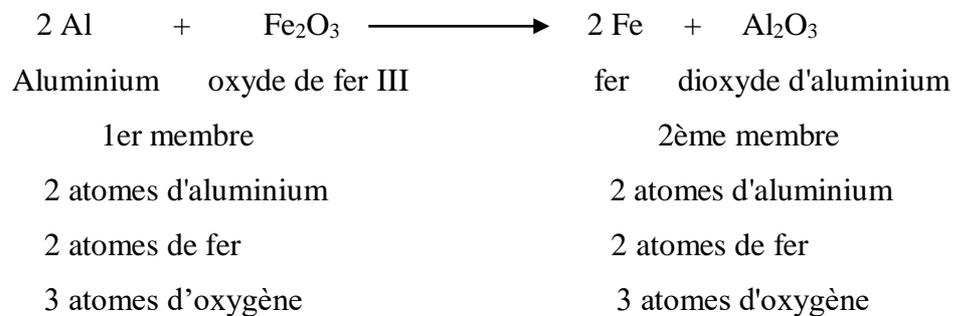
### PREMIERE LOI :

Exemples :

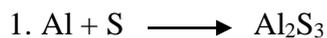
#### Réaction fer / soufre



#### 2. Réaction aluminium / oxyde de fer III



Exemples d'applications : Equilibrer les réactions suivantes afin d'obéir à la première loi :



## SECONDE LOI

### Exemples :

#### Réaction fer / soufre

On veut préparer 8,8 g de sulfure de fer. Quelle doivent être les masses de fer et de soufre ?

	Fe	+	S	$\longrightarrow$	FeS
Nombre de moles réactionnel	1 mole		1 mole		1mole
Masses de produits	mFe		mS		8,8 g
Masses molaires	56		32		88
Nombre de moles expérimental	mFe/56		mS/32		8,8/88

Le nombre de moles réactionnel et expérimental sont proportionnels, donc :

Masse de fer :  $m\text{Fe} = 0,1 \times 56 = 5,6 \text{ g}$

Masse de soufre :  $m\text{S} = 0,1 \times 32 = 3,2 \text{ g}$

Conservation des masses :  $5,6 + 3,2 = 8,8 \text{ g}$

### I.8. Aspect qualitatif et quantitatif de la matière :

a) Les solutions : Une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs constituants. (En phase liquide, gazeuse, ou solide).

Le solvant est toute substance liquide qui a le pouvoir de dissoudre d'autres substances.

Le soluté est une espèce chimique (moléculaire ou ionique) dissoute dans un solvant.

Le solvant est toujours en quantité très supérieure au(x) soluté(s).

Ce mélange homogène (solvant + soluté) est appelé solution aqueuse si le solvant est l'eau.

#### b-1-La concentration molaire :

C'est le rapport de la quantité de matière (en mol) contenue dans un certain volume de solution divisée par ce volume de solution exprimé en L. C'est donc également la quantité de matière contenue dans un litre de la solution. La concentration molaire a donc pour unité la  $\text{mol.L}^{-1}$ . La concentration molaire est souvent également appelée molarité ; elle est alors symbolisée par la lettre M. Ainsi une solution de sulfate de sodium 0,2 M contient 0,2 mol de sulfate de formule  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans un litre ; on dit qu'il s'agit d'une solution à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  ou encore 0,2 fois molaire.

$$C = \frac{n \text{ (en mol)}}{V \text{ (en L)}}$$

### **b-2-La concentration massique :**

C'est le rapport de la masse de composé contenu dans un certain volume de solution divisée par ce volume de solution. La masse est exprimée en kg ou en g et le volume souvent exprimé en L et parfois en m<sup>3</sup>. Le terme concentration désigne souvent soit la concentration molaire soit la concentration massique sans que cela soit précisé; il convient de bien noter l'unité correspondante qui seule permet de différencier les deux types de concentration.

$$C_m = \frac{m \text{ (en g)}}{V \text{ (en L)}}$$

### **b-3-La fraction molaire**

C'est le rapport de la quantité de matière contenue dans un certain volume de solution divisée par la somme des quantités de matière de tous les constituants présents dans ce volume de solution. Une fraction molaire est un nombre sans dimension. Si on note  $n_i$  la quantité de matière du composé  $i$  et  $x_i$  sa fraction molaire, cette dernière se calculera à partir de la relation ci-dessous.

$$x_i = \frac{n_i \text{ (en mol)}}{\sum_i n_i \text{ (en mol)}}$$

La fraction molaire est peu utilisée pour exprimer les concentrations des solutés dans des solutions diluées ; en revanche, elle sert pour exprimer la composition des mélanges.

### **b-4-La molalité :**

Elle correspond à la quantité de matière pour 1 kg de solvant. Cette unité de concentration n'est que très rarement utilisée.

$$m = \frac{nA(\text{mol})}{\text{masse de solvant (Kg)}}$$

### **b-5-La normalité :**

Cette unité de concentration qui a été largement utilisée présente l'inconvénient de dépendre de la réaction par laquelle on va utiliser cette solution... Ainsi, on définit la normalité d'une solution acide dans l'eau comme le nombre de mol d'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  susceptible d'être libérés par un litre de solution. De même, la normalité oxydo-réductrice d'une solution correspond au nombre de mol d'électrons susceptibles d'être libérés par un litre de solution : dans ce dernier cas, la normalité dépend de la nature de espèce chimique avec laquelle on peut faire réagir la solution

La molarité  $M$  et la normalité  $N$  d'une solution aqueuse :

$N = M$  pour un **monoacide**

$N = 2 M$  pour un **diacide**

$N = 3 M$  pour un **triacide**

### Remarque :

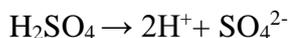
Une solution est dite molaire pour un soluté donné lorsque  $C_M = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Elle est dite décimolaire lorsque  $C_M = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Elle est dite millimolaire lorsque  $C_M = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

### Quelques exemples :

Une solution d'acide sulfurique à une mole par litre est 1M



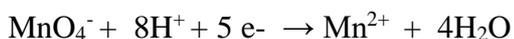
Avec un litre, on peut donc échanger deux protons pour une mole d'acide sulfurique. La solution est donc 2N.

Pour l'acide chlorhydrique (HCl) 1M donne 1N.

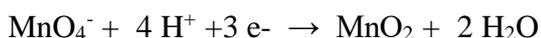
Pour la soude (NaOH) 1M donne 1N.

Dans ces deux cas, il n'y a qu'un proton libéré ou captable

Une solution de permanganate de potassium à une mole par litre est 1M



Avec un litre, on peut donc échanger cinq électrons, la solution est 5N. Oui mais si on considère le couple avec  $\text{MnO}_2$ , on a l'équation suivante :



Avec un litre, on peut donc échanger trois électrons, la solution est 3N.

### I.10.Exemple de préparation d'une solution par dissolution d'un composé solide :

**But :** Préparer un volume  $V$  de solution de concentration molaire  $C$  d'un composé  $X$ (solide).

#### Mode opératoire :

Il faut tout d'abord vérifier que l'on dispose d'une fiole jaugée de volume  $V$ ; si ce n'est pas le cas, il faut choisir la fiole disponible de volume immédiatement supérieur. (Par exemple si vous devez préparer 400 mL de solution choisissez une fiole de 500 mL) On ajustera les quantités à dissoudre par rapport à ce nouveau volume.

Il faut ensuite calculer la masse  $m$  du composé  $X$  à dissoudre dans le volume  $V$  de la fiole. La quantité de matière  $n_X$  de  $X$  à introduire dans le volume  $V$  vaut  $n_X = C \cdot V$  (en prenant soin d'exprimer  $C$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  et  $V$  en L). Une mole de  $X$  correspond à une masse  $M_X$  qui est la masse molaire de  $X$ ; cette masse se calcule à partir des masses molaires atomiques (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) que l'on trouve dans toutes les classifications périodiques des éléments.

La masse  $m$  à dissoudre vaut donc :  $m = n_X \cdot M_X = C \cdot V \cdot M_X$

#### Exemple :

On doit préparer 100,0 mL de solution de sulfate de cuivre (II) de concentration  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  les étapes préliminaires sont :

Vérifier que l'on dispose d'une fiole jaugée de 100 mL (ce qui est très courant).

rechercher la formule chimique du sulfate de cuivre (elle est souvent écrite sur l'étiquette du flacon).  
cette formule est  $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ , on a donc 5 molécules d'eau pour une de sulfate de cuivre ; il faudra veiller à en tenir compte dans notre calcul de masse molaire.

rechercher les masses molaires atomiques des éléments **Cu**, **S**, **O** et **H**: on trouve (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) respectivement pour **Cu** : 63,5, **S** : 32,1, **O** : 16,0 et **H** : 1,0.

calculer la masse molaire du composé  $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$  :  $M = 63,5 + 32,1 + 4 \cdot 16 + 5 \cdot (16 + 2 \cdot 1) = 249,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Enfin, calculer  $m = M \cdot C \cdot V = 249,6 \cdot 0,100 \cdot 0,100 = 2,496 \text{ g}$ . Si l'on ne dispose pas d'une balance de haute précision la masse à peser pourra être arrondie à 2,50 g.

### I.11. Préparation d'une solution par dilution d'une solution de concentration connue :

#### But :

Préparer un volume  $V$  de solution d'un composé  $X$  à la concentration molaire  $C$  par dilution d'une solution de  $X$  à la concentration molaire  $C_0$  connue précisément et supérieure à  $C$ . On appellera « solution mère » cette solution plus concentrée à partir de laquelle on va fabriquer la nouvelle solution. Après avoir vérifié que l'on dispose d'une fiole jaugée de volume  $V$ ; Il faut ensuite calculer le volume  $V_0$  de la solution mère à introduire dans la fiole.

Pour calculer  $V_0$ , nous allons simplement respecter la conservation de matière au cours de la dilution :

La quantité de matière de  $X$  à introduire dans le volume  $V$  vaut  $C \cdot V \text{ mol}$  (en prenant soin d'exprimer  $C$  en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $V$  en  $\text{L}$ ). Il faut donc introduire dans la fiole un volume  $V_0$  de solution mère qui contienne  $C \cdot V \text{ mol}$  de  $X$ ; le volume  $V_0$  de solution mère contient  $C_0 \cdot V_0 \text{ mol}$  donc il faut que

$$C \cdot V = C_0 \cdot V_0, \text{ soit } V_0 = \frac{C \cdot V}{C_0}.$$

#### Exemple :

On doit préparer 50,0 mL de solution de permanganate de potassium de concentration  $0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  par dilution d'une solution mère à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  : les étapes préliminaires sont :  
vérifier que l'on dispose d'une fiole jaugée de 50 mL .

calculer le volume de solution mère  $V_0$  à partir de la relation  $V_0 = \frac{C \cdot V}{C_0}$ . On veillera à exprimer les concentrations dans les mêmes unités et on obtiendra alors  $V_0$  dans l'unité utilisée pour exprimer  $V$ .

$$\text{Soit } V_0 = \frac{50,0 \cdot 0,020}{0,10} = 10 \text{ mL}.$$

### Exercices à proposer :

**Exercice N° 1 :** Définir les notions suivantes :

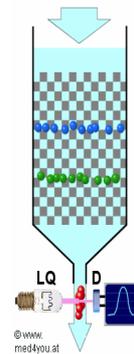
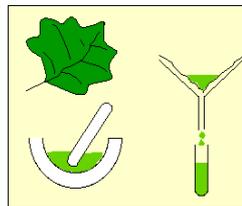
La mole, le nombre de mole, la molarité, la normalité, la molalité, la fraction molaire et massique.

**Exercice N° 2 :** On fait fondre 12g de KOH dans 250ml d'eau. Calculer le nombre de mole de KOH dissoute, la molarité, la normalité, la molalité et la fraction molaire de KOH. La densité de la solution  $d = 1.04$

**Exercice N° 3 :** L'analyse quantitative d'un composé chimique donne les pourcentages suivants : K : 31.9%, Cl : 28.9%, O : 39.2%. Donner la formule la plus simple possible.

**Exercice N° 4 :** Un composé organique de formule générale  $C_x H_y O_z$  dans un état gazeux sous une température de  $23^\circ\text{C}$  et une pression de 760mmHg. Sa densité  $d = 1.585$  et les pourcentages de ces composants sont : C : 52.17%,

H% = C% /4. Trouver sa formule générale.



## Chapitre 2 : L'ATOME

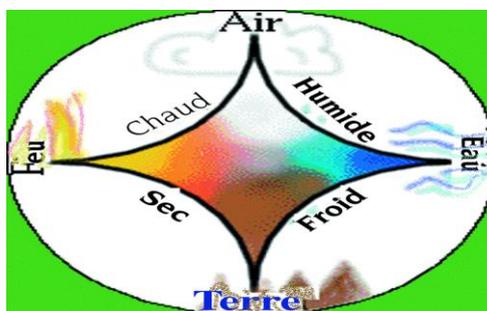
La matière est constituée par l'assemblage, par des liaisons plus ou moins fortes, de particules élémentaires. Du point de vue de la chimie, L'atome est la plus petite entité de matière qui se conserve au cours d'un phénomène chimique. Le mot «atome» est déjà utilisé dans la Grèce antique. Il signifie «qui ne peut être coupé», indivisible. En réalité, à l'heure actuelle, on sait qu'il existe, à l'intérieur de l'atome, des particules encore beaucoup plus petites.

**ATOME >>> MOLECULE >>> MATIERE (gaz, solide, liquide, matière mole)**

Mais nous savons que l'atome a une structure plus complexe et qu'il est constitué de particules élémentaires. Quelques dates importantes :

### II-1-Aristote 384-322 av.J-C :

Les grec on dit « la matière est continue,pas de vide ,pas d'atomes » ;elle est formés de quatre éléments :l'air ;la terre ;le feu ;l'eau



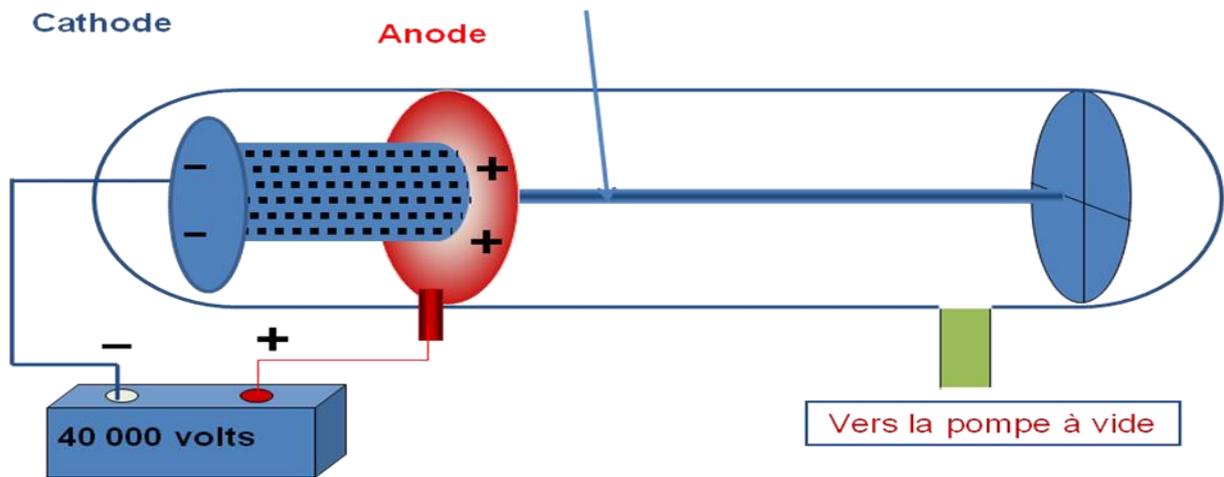
### II-2-John Dalton (1766-1844) :

- 1- La matière est composée d'atomes sous forme de sphère pleine, indivisible et indestructible.
- 2- Les atomes d'un même élément sont identiques
- 3- Les atomes d'éléments différents ont des masses et des tailles différentes
- 4- Il est impossible de transformer les atomes d'un élément en ceux d'un autre élément.
- 5- Un composé est une combinaison spécifique d'atomes d'éléments d'espèce différente.
- 6- Dans une réaction chimique, les atomes changent de partenaires pour produire des corps nouveaux.

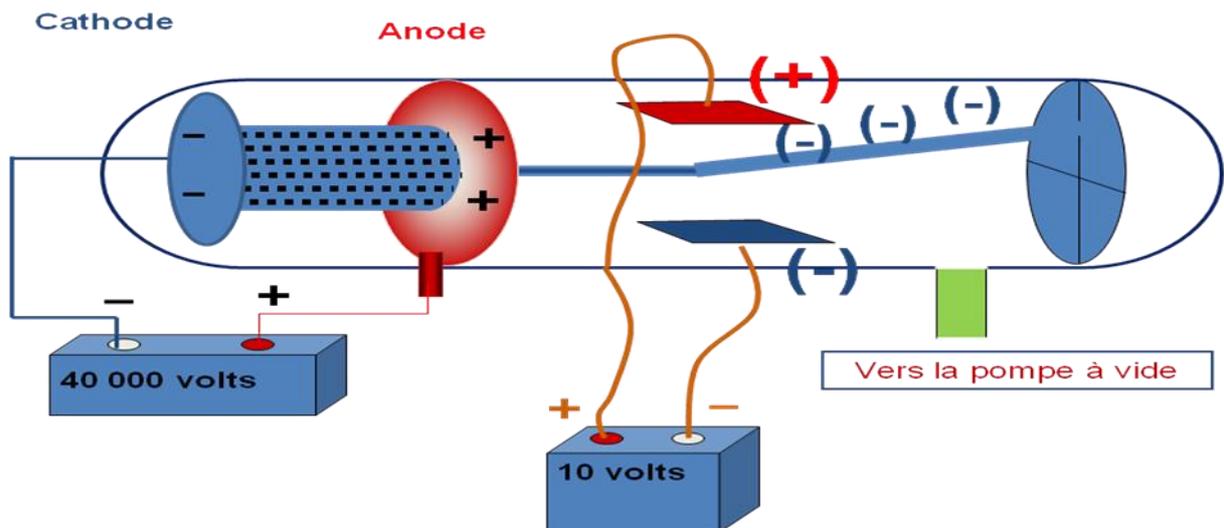
### II-3-J. J. Thompson 1881 : découverte de l'électron (rayons cathodiques)

- Les faisceaux de charges électriques, qui voyagent de la cathode à l'anode, sont appelés **rayons cathodiques**.
- La trajectoire des rayons est rectiligne, et est perpendiculaire à la surface de la cathode.



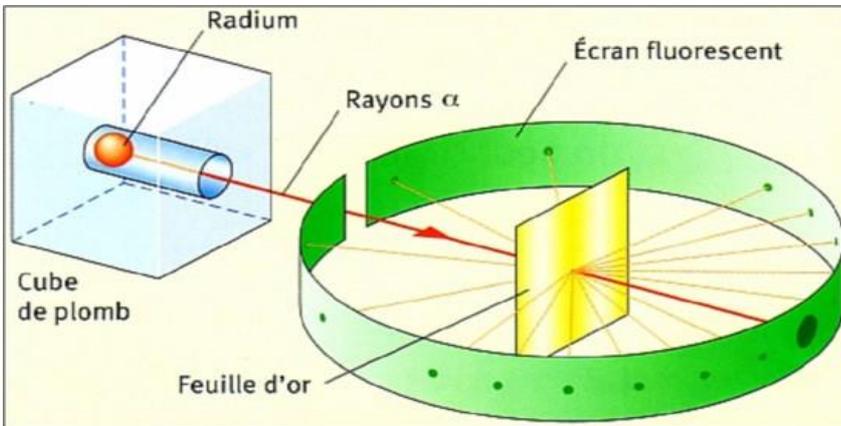


J. J. Thomson établit que les rayons cathodiques émis lorsque l'on soumet un gaz sous basse pression à une forte différence de potentiel sont constitués de particules chargées négativement arrachées à la matière, et découvre ainsi l'électron ; c'est la première décomposition de l'atome.



#### II-4-Expérience de Rutherford sur l'interaction particules-matière, qui a conduit à la proposition du modèle planétaire de l'atome ,1913 : découverte des protons.

Lorsqu'on bombarde une feuille d'or (épaisseur de l'ordre du micron) par des particules  $\alpha$ , la majorité traverse la feuille mais certaines sont violemment déviées et retournent vers la source.



**Observations :**

- La quasi totalité des particules alpha ne sont pas déviées;
- Un petit nombre de particules alpha sont déviées avec de grands angles.

**Conclusion :**

- La charge n'est pas répartie uniformément

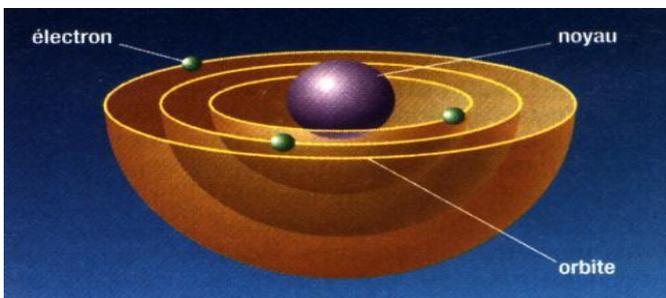
L'atome est composé en majeure partie de vide

- La masse de l'atome est concentrée dans le noyau

Les particules de charge positive sont appelées protons et composent le noyau

Les électrons de masse négligeable et orbitent autour du noyau un peu comme des planètes autour du soleil

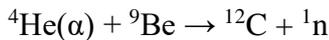
- Leur charge électrique est égale à celle des protons, mais de signe contraire (négatif), ce qui fait que l'atome est globalement neutre



L'atome selon Rutherford

## II-5-James Chadwick (1891-1974) :Découverte des neutrons :

✓ En 1930 , Bothe et Becker bombardent du Béryllium avec des particules



Il a pu affirmer que le rayonnement émis est composé de

✓ Un rayonnement est émis.

✓ Le physicien anglais Chadwick en 1932 démontre que ce rayon est constitué de particules neutres

✓ Ce sont les neutrons qui empêchent l'éclatement du noyau et qui le conservent stable



## II-6-Modèle de Bohr (1913)

### II.6.1 L'atome et ses constituants :

#### II.6.1. 1. Constituants de l'atome :

L'atome est constitué de deux parties:

- le noyau;
- le nuage électronique.
- **Le noyau** constitue la partie centrale de l'atome.

Le noyau, très dense, est formé d'un ensemble compact de protons, particules chargées positivement et de neutrons, particules neutres (non chargées d'électricité, notées n<sup>o</sup>) et de masse comparable à celle des protons.

Protons et neutrons, présents dans le noyau (nucleus en latin), sont appelés nucléons.

Les protons, particules chargées positivement

- Charge :  $+e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Masse :  $m_p = 1,6726 \times 10^{-27} \text{ kg}$

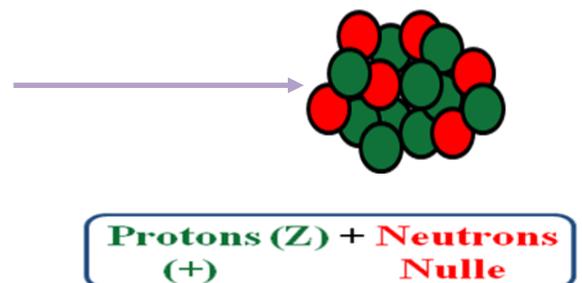
Les neutrons, particules neutres :  $N = A - Z$

- Charge : 0
- Masse :  $m_n = 1,6675 \times 10^{-27} \text{ kg} (\approx m_p)$

- le nuage électronique :est constitués de particules chargées négativement ;on l'appelle l'électron

- Charge :  $-e = -1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$  (– charge du proton)
- Masse :  $m_e = 9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$  (très faible/masse des nucléons)

( les nucléons sont plutôt du domaine d'étude de la physique (radioactivité, ...), alors que ce sont les électrons qui vont avoir une grande influence sur les propriétés chimiques (liaisons, ...) et physicochimiques (spectroscopie, ...) des atomes.



### II.6.1.2. Organisation des particules dans l'atome

L'atome est constitué d'un noyau et d'électrons.

(A) Le noyau est un domaine (volume) limité dans lequel est concentré presque toute la masse de l'atome. Il contient N neutrons et Z protons, donc il est chargé positivement.

- Z (nb de protons) est le numéro atomique de l'atome ; il permet de l'identifier et donne la valeur de la charge du noyau, qui est égale à +Ze.

- A = Z + N est la somme de nucléons (protons + neutrons) ; il est appelé nombre de masse

(B) Les électrons évoluent autour du noyau, dans un domaine (volume, espace) très grand par rapport au volume du noyau. Un atome contient Z électrons.

Dans un atome : Z = le nombre de protons = le nombre d'électrons.

Ce nombre est appelé nombre (ou numéro) atomique .

La somme des charges positives = la somme des charges négatives.

**Exemple :** Calculer le nombre de protons et de neutrons des atomes suivants :

► Le carbone :  ${}_6\text{C}$ . Le fer :  ${}_{26}\text{Fe}$ . L'hydrogène :  ${}_1\text{H}$  Zirconium :  ${}_{40}\text{Zr}$  Cobalt  ${}_{20}\text{Co}$ ,  ${}^{27}_{13}\text{Al}$

### II.6.2.L'unité de masse atomique relative:

Comme on vient de le voir, les masses des atomes sont très petites et le kg est une unité peu appropriée pour les exprimer. Une autre unité a été choisie conventionnellement, mieux adaptée à la grandeur de ce qui doit être mesuré. C'est l'unité de masse atomique (u.m.a).

Par définition:

L'unité de masse atomique est définie comme le douzième de la masse d'un atome de  ${}^{12}_6\text{C}$  (masse

d'un atome de carbone 12) on a :  $1\text{u.m.a} = \frac{\text{masse}C_6^{12}}{12}$

Avec  $N_A = \frac{1\text{ u.m.a}}{12} \times \frac{12}{N_A} = \frac{1}{N_A} 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

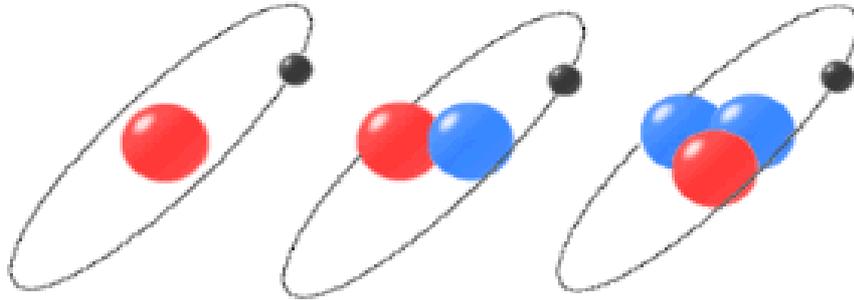
Enfin :  $1\text{u.m.a} = 1.6604 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

#### II.6.2.1.Masse atomique du noyau : $m_a = Z m_p + Z m_e + n m_n$

On peut constater que  $\frac{\text{masse}_{\text{nucléon}}}{\text{masse}_{\text{électron}}} = \frac{1.67 \cdot 10^{-27}}{9.1 \cdot 10^{-31}} \approx 1830$  : l'électron est près de 2 000 fois moins lourd

qu'un nucléon, ce qui amène à négliger sa contribution à la masse totale de l'atome.

**II.7 .Les isotopes :** Les isotopes sont les atomes d'un même élément chimique X dont les noyaux renferment le même nombre de protons Z ; mais des nombres de neutrons différents (nombres de masse différents).



\* **Exemples isotopes naturels** : on peut citer l'Hydrogène (1 proton) et le Deutérium (1 proton/1neutron ; atome présent dans l'eau lourde) ou encore le Tritium (1 proton/2 neutrons).

\* **Exemples isotopes artificiels** : ces isotopes sont obtenus en bombardant des noyaux d'atomes stables avec des particules appropriées. C'est par exemple le cas de l'Iode 123 (radioactif) obtenu à partir de l'Iode 127 (stable). En général, la plupart des isotopes artificiels sont radioactifs.



(78 neutrons) = radioactif



(70 neutrons) = radioactif



(74 neutrons) = stable

• Le chlore ( $Z = 17$ ) a 9 isotopes ( $A = 32$  à  $40$ ).

**II.7.1.Masse atomique des isotopes:** La masse atomique d'un élément chimique est la moyenne des masses atomiques de ses isotopes multipliées par leur abondance relatives  $x_i$  (ou pourcentage).

$$M_{\text{at}} = \sum_i m_i \frac{x_i}{100} = m_1 \frac{x_1}{100} + m_2 \frac{x_2}{100} + \dots$$

### II.7.2. Propriétés des isotopes :

Les propriétés chimiques des isotopes d'un même élément sont identiques, car ils possèdent le même nombre d'électrons.

En revanche, le noyau des isotopes d'un même élément ne contient pas le même nombre de neutrons. La proportion de neutrons dans un noyau peut le rendre instable, donc radioactif. La proportion des

isotopes stables par rapport aux instables varie donc au cours du temps. C'est sur cette variation que se basent les méthodes de datation (la plus connue est la datation dite "au carbone 14").

## II.8. Perte de masse :

La masse d'un atome est inférieure à la somme des masses des particules qui le constituent.

Ce "défaut de masse" correspond à l'énergie de cohésion du noyau de l'atome. C'est aussi l'énergie qui a été consommée pour constituer le noyau à partir des particules séparées. A cette énergie correspond une perte de masse  $\Delta m$ , selon la relation d'Einstein :

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

$c$  = vitesse de la lumière =  $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Remarque :

-Si  $\Delta m < 0$  alors  $\Delta E < 0$  : le système fournit de l'énergie au milieu extérieur.

-Si  $\Delta m > 0$  alors  $\Delta E > 0$  : le système reçoit de l'énergie du milieu extérieur.

C'est le quoi défaut de masse ? Expérimentalement on a constaté que la masse du noyau atomique est inférieure à la somme des masses des nucléons qui le constituent.

Dans le cas d'un noyau  ${}^A_Z X$ , en notant  $m_p$  la masse du proton et  $m_n$  la masse du neutron, on peut écrire : masse noyau  $< Z \cdot m_p + (A-Z) m_n$

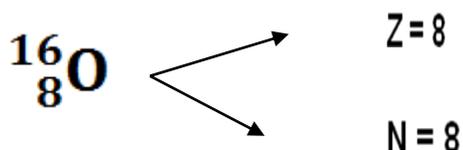
On pose :

$$\Delta m = Z \cdot m_p + (A-Z) m_n - m_{\text{noyau}}$$

➤ *Energie de cohésion* :  $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$

➤ *Energie de cohésion par nucléon* :  $\Delta E' = \frac{\Delta E}{A}$

*Exemple* : calcul de l'énergie de cohésion de l'atome :



$$\Delta m = 8 \times 1,0087 + 8 \times 1,0073 - 15,9905$$

$$= 0,137 \text{ u.m.a} = 0,137 \times 1,6604 \cdot 10^{-27} = 0,227 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\Delta E = 0,227 \cdot 10^{-27} \times (3 \cdot 10^8)^2$$

$$= 2,11 \cdot 10^{-11} \text{ J}$$

### Chapitre 3 : La Radioactivité

#### III-Définition de la Radioactivité:

C'est le déséquilibre des forces internes du noyau entraînant l'émission de rayonnement ionisant :

- Radioactivité naturelle découverte en 1898 par Henri Becquerel
- Radioactivité artificielle découverte en 1934 par Irène et Frédéric Joliot-Curie
- La radioactivité est la propriété d'un noyau atomique instable de se transformer spontanément en noyaux d'une autre espèce chimique, avec émission de rayonnement et de particules.
- Les protons et les neutrons sont collés les uns aux autres grâce à une force de cohésion appelée « interaction nucléaire », qui est généralement suffisante pour les maintenir ensemble.

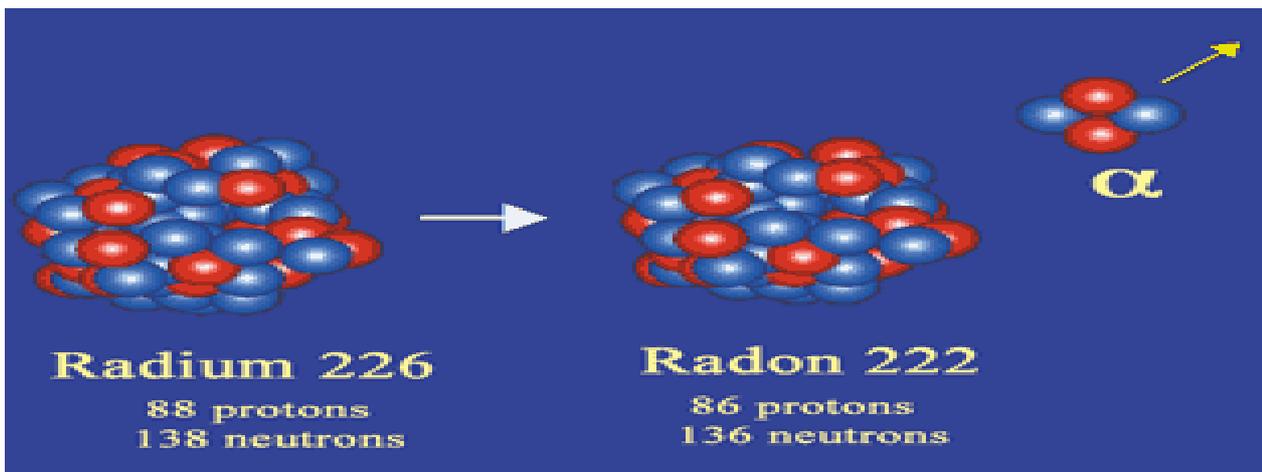
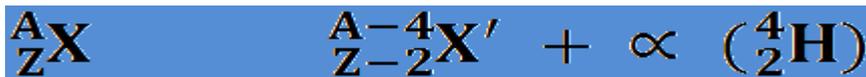
**On dit alors que le noyau est « stable ».**

- Certains noyaux contiennent trop de particules ou renferment trop d'énergie de sorte que la force de cohésion n'est plus suffisante pour maintenir les neutrons et les protons ensemble. Ils se transforment spontanément avec émission de particules et sans intervention extérieure.

**Les noyaux sont alors « instables »**

**Les nucléides instables sont dits « radioactifs »**

- *Rayonnement  $\alpha$  : L'émission survient pour des noyaux lourds*



Le noyau d'hélium est également appelé rayonnement alpha par abus de langage. Ce rayonnement n'est pas très dangereux car quelques millimètres de papier sont suffisants pour le stopper.

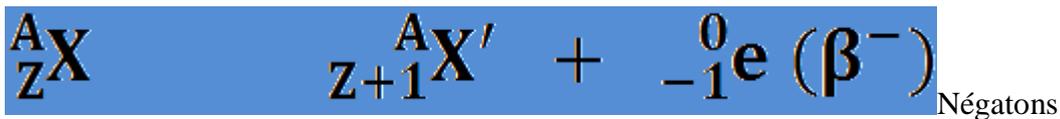
Cette radioactivité ne concerne que les noyaux lourds, dont le numéro atomique est en général supérieur à 74 (tungstène). Le noyau le plus lourd concerné par cette radioactivité est l'uranium 238.

### ► Rayonnement $\beta$

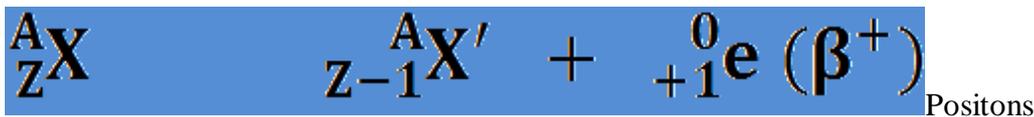
Il existe deux types de radioactivité bêta : la bêta- et la bêta+.

Lors de la bêta-, un neutron se transforme en proton en émettant un électron (que l'on appelle aussi le rayonnement bêta, par abus de langage) et un neutrino (une particule de masse très faible, voire nulle non chargée).

On a donc l'équation :



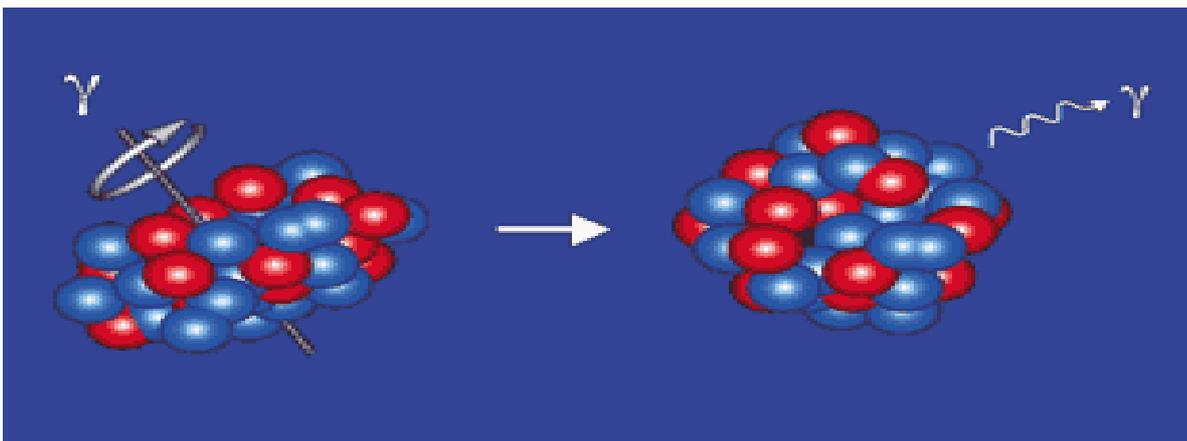
Lors de la bêta+, un proton se transforme en neutron en émettant un positon (l'anti-particule de l'électron) et un neutrino.



Les électrons et positons sont émis à grande vitesse mais sont facilement absorbés (quelques millimètre d'aluminium suffisent), ils ne sont donc pas très dangereux.

### ► Rayonnement $\gamma$

Lors de ce type de radioactivité, il n'y a pas d'émission de particules ou de désintégrations à proprement parler.

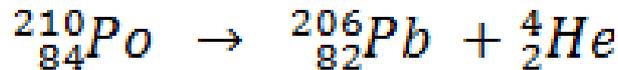


Elle intervient pratiquement après chaque transformation radioactive alpha ou bêta. Il s'agit de l'émission d'énergie (appelée cette fois à juste titre rayonnement gamma) due à la désexcitation du noyau fils. En effet, lors de la transformation radioactive, le noyau fils est excité (excitation marquée par \*), c'est-à-dire que certains de ses électrons se situent sur des couches électroniques trop éloignées du noyau. Les électrons auront alors tendance à se rapprocher du noyau et c'est ce rapprochement, ce « saut » d'une couche électronique à une autre qui provoque l'émission d'énergie.

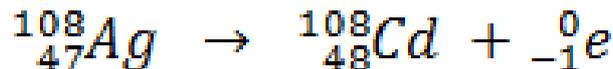
Cette radioactivité est la plus dangereuse vu qu'elle produit beaucoup de dégâts et qu'elle est difficile à stopper (il faut en général quelques mètres de béton)

Quelques exemples sur le type de rayonnement :

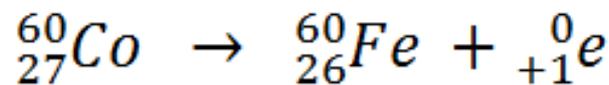
➤ *Rayonnement  $\alpha$*



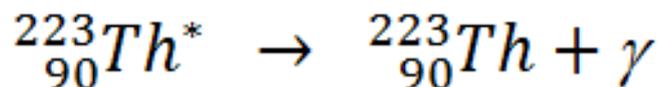
➤ *Rayonnement  $\beta^-$*



➤ *Rayonnement  $\beta^+$*



➤ *Rayonnement  $\gamma$*



### III-2-Grandeurs relatives à la dangerosité de la radioactivité :

- **L'activité** : C'est le nombre de désintégrations par seconde que subit un échantillon radioactif. Elle s'exprime en becquerels.
- **La dose absorbée** : C'est la quantité d'énergie déposée par un échantillon radioactif dans un organisme. Son unité est le gray, équivalent à un joule par kilogramme de matière irradiée.
- **Les effets biologiques d'un organisme irradié** qui s'expriment en sieverts.
- **Le débit de dose** : Il désigne l'intensité momentanée d'une radiation en un point. C'est une grandeur importante car les effets biologiques dus aux rayonnements dépendent de la durée d'exposition pour une même dose absorbée. L'unité du débit de dose est le sievert par seconde.

### III-3-vitesse de désintégration

***Tout élément Radioactif possède une vitesse de désintégration***

- Le nombre de transformations (désintégrations) par unité de temps = **Activité**

**1 Bq (BECQUEREL) = 1 désintégration par seconde**

**1 Ci (CURIE) = 3,7.10<sup>10</sup> désintégrations par seconde**

- La désintégration radioactive est un phénomène probabiliste :

si l'on considère un seul noyau, l'instant de désintégration est imprévisible.

La **constante radioactive** (symbole  $\lambda$ ) est la probabilité de désintégration radioactive pendant le temps  $\Delta t$

Sur un grand nombre de noyaux identiques, le nombre de désintégrations par seconde est le même.

### III-4-Cinétique des transformations radioactives

-Evolution d'une population d'atomes radioactifs :

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

Où  $N(t)$  = nb d'atome persistant (non désintégré) au bout du temps  $t$

$N_0$  = nombre initial d'atome

$\lambda$  = constante radioactive ( $s^{-1}$ )

**-Période radioactive  $T$  :**

Temps au bout duquel 50% des atomes se sont désintégrés

$$N(T) = N_0/2 \Rightarrow T = (\ln 2) / \lambda$$

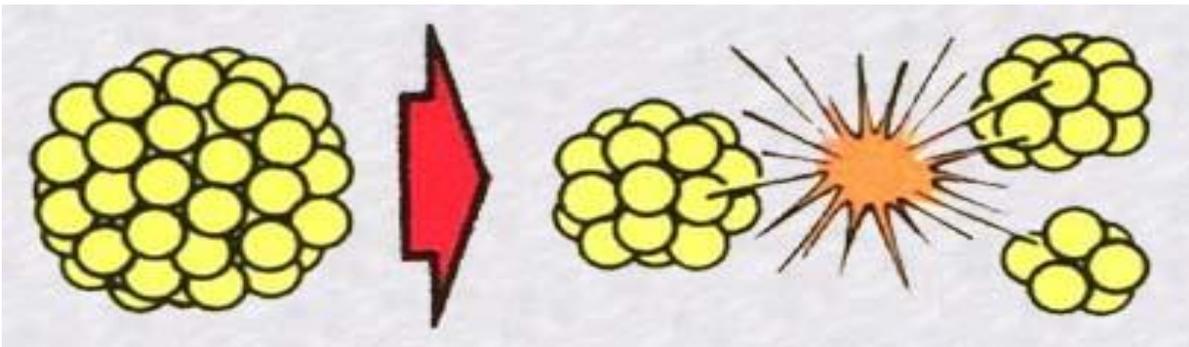
**Exercice d'application :**

Une certaine substance radioactive dont la demi-vie est de 10 s émet  $2 \cdot 10^7$  particules alpha par seconde.

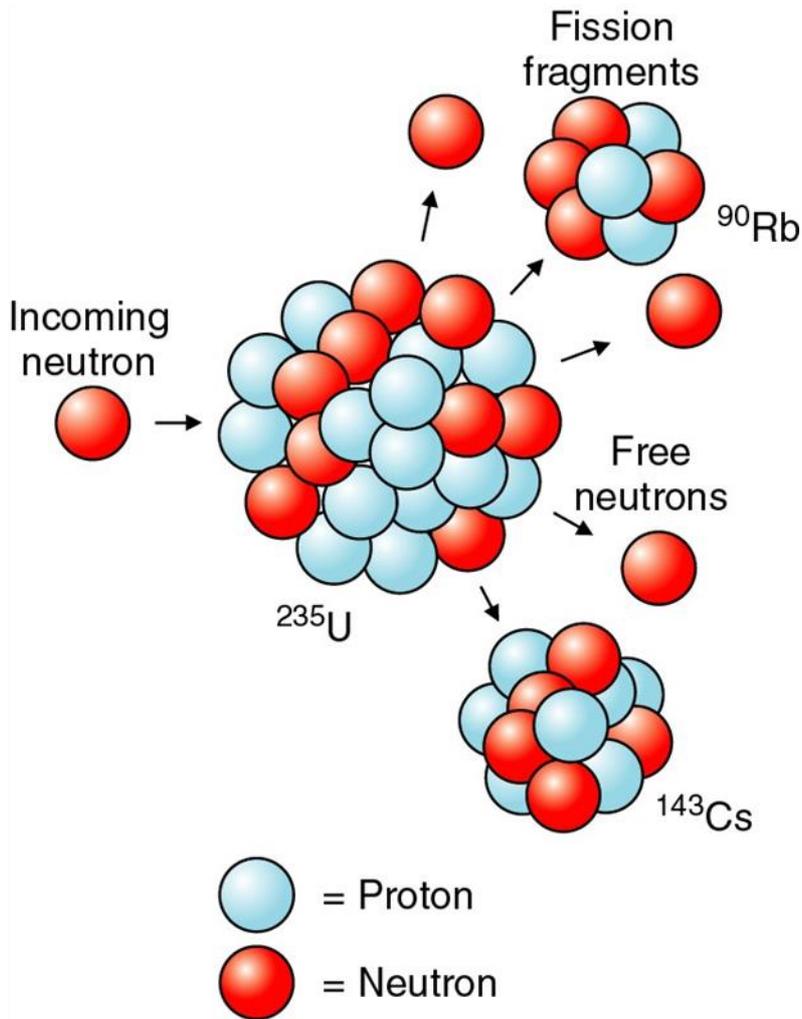
- 1- Calculer la constante de désintégration de cet isotope.
- 2- Calculer l'activité de cette substance Bq .
- 3- Combien y a-t-il de noyaux radioactifs dans cette substance ?
- 4- Combien en restera-t-il après 30 secondes ?

**III-5-Fission et fusion :**

**III-5-1-Fission nucléaire :**

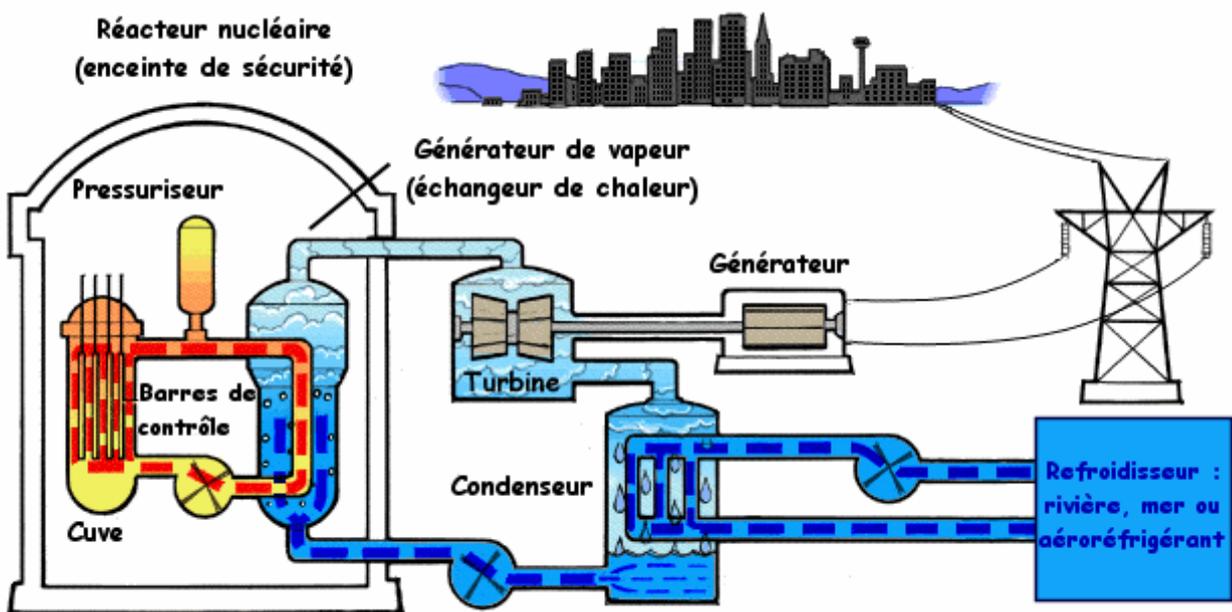


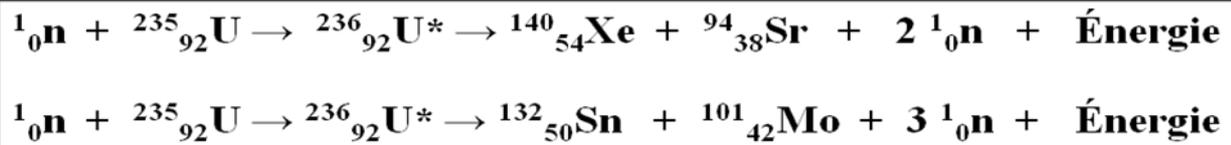
La fission nucléaire se déclenche lorsque un neutron se déplaçant à grande vitesse entre en collision avec un élément de poids atomique élevé tels que l'uranium ou le thorium , sous le choc le noyau se scinde en deux noyaux de poids atomique intermédiaire, plusieurs neutrons sont libérés et de l'énergie est dégagée, les neutrons libères font à leurs tour éclaté d'autres noyaux et libères une quantité importante de l'énergie qui est utilisé dans les centrales nucléaires ( **pour le meilleur** ) et les bombes atomiques ( **pour le pire** )



Lorsqu'un neutron est capturé par un noyau  $^{235}\text{U}$ , il crée un noyau  $^{236}\text{U}$  instable, de courte durée de vie ( $\sim 10^{-14}$  s). Ce noyau subit ensuite une fission.

*La fission nucléaire pour le meilleur*





### III-5-2-Utilisation de la radioactivité pour des fins thérapeutiques?

#### III-5-2-1-La curiethérapie :

La curiethérapie a, comme son nom l'indique été inventée par Marie Curie. Elle est utilisée dans le cas de cancers, en particuliers gynécologiques, urologiques, ORL, ou bien dans le cas de tumeurs cérébrales. Les tumeurs sont ainsi détruites par les rayonnements ionisants créés par le matériel radioactif utilisé.

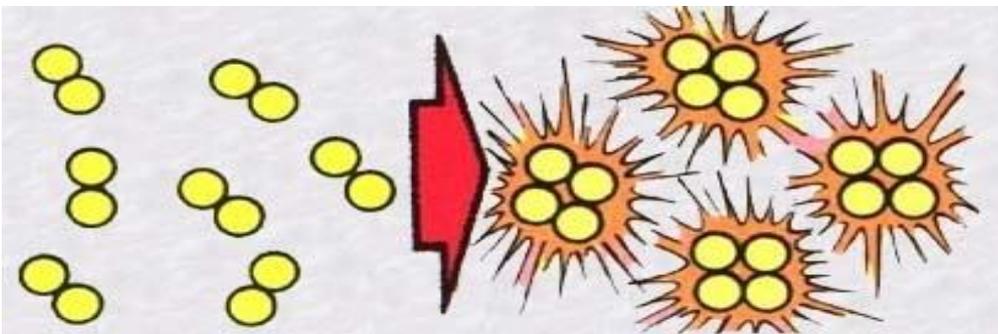
Les sources radioactives utilisées sont introduites lors de la curiethérapie sont :Le Césium 137  
L'Iridium192,L'Iode 125.

Ces trois éléments délivrent en effet des doses radioactives élevées.

Cette méthode permet d'irradier la tumeur en protégeant au maximum les organes voisins et dans certains cas d'éviter les traitements chirurgicaux.

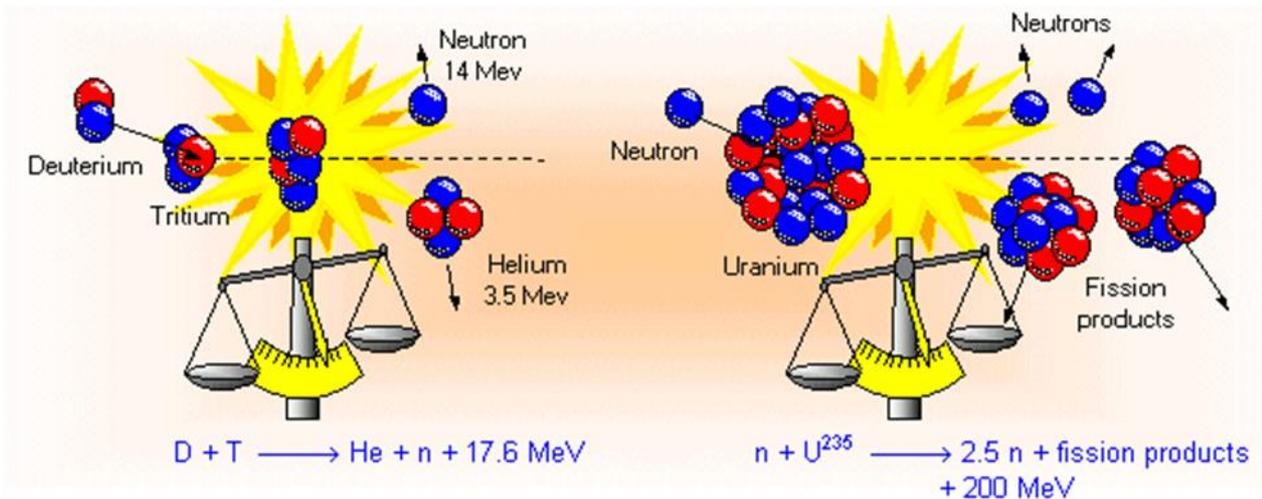
Le traitement terminé, les sources radioactives sont retirées du patient. Pour les petites tumeurs, la curiethérapie est efficace à 80 voire 90%.

#### III-5-3-Fusion nucléaire

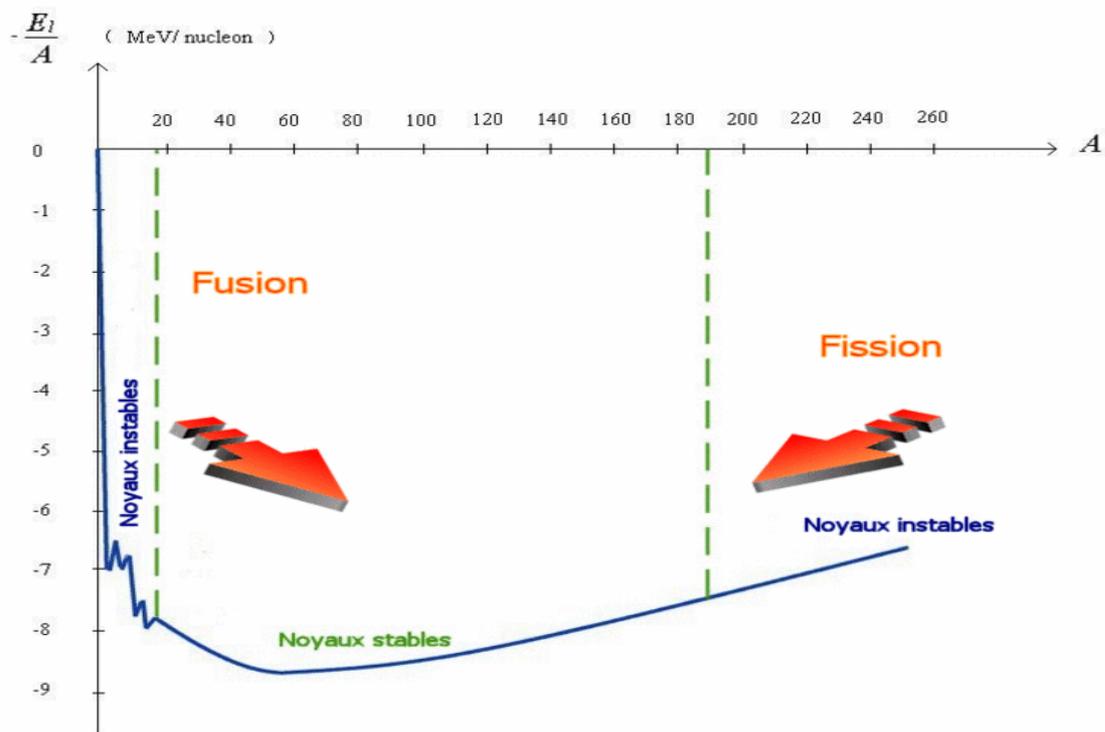


La fusion nucléaire est une réaction où deux noyaux atomiques (comme le deutérium et le tritium ) entre en collision à très haute température pour former un noyau plus lourd en dégageant un neutron, La fusion des noyaux légers dégage une énorme quantité d'énergie provenant de l'interaction forte. L'énergie libérée par la fusion nucléaire est la source du rayonnement des étoiles et du soleil

### III-5-4-Les réactions de fission et de fusion :



### III-6-Courbe d'Aston :

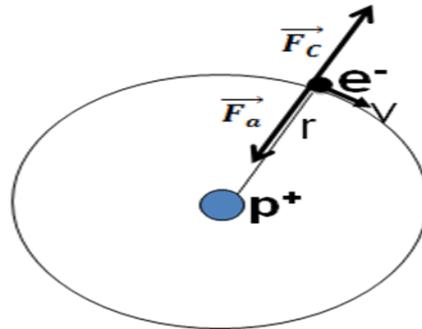


- La figure suivante donne les valeurs moyennes de  $-\frac{E_l}{A}$  en fonction de  $A$  (courbe d'Aston) ; cette courbe permet de comparer la stabilité des différents types de noyaux.
- Plus l'énergie de liaison par nucléon est grande plus le noyau est stable et la désintégration est difficile.

## Chapitre 4 : Modèle classique de l'atome

### IV-Quelle théorie choisir pour étudier un atome ?

Jusqu'au la fin du 19<sup>ème</sup>, on utilisait la mécanique classique, théorie ancienne très solide pouvant prévoir le mouvement des systèmes en fonction des forces qu'on leur fait subir. Modèle de Rutherford  
 Noyau dans lequel est concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons  
 La stabilité mécanique du à compensation des  $F_a$  par les  $F_c$  dues à la rotation des électrons



### IV-1-Le système est stable par les deux forces: centrifuge/attraction

On a les expressions de forces :

$$\vec{F}_c = \frac{mv^2}{r} \quad \vec{F}_a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon r^2}$$

Le système est en équilibre si :  $\vec{F}_c = \vec{F}_a$

c-à-d :

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon r^2}$$

On a conservation de l'énergie :  $E = E_{cinétique} + E_{potentielle}$  : due à l'attraction du noyau

$$E_p = \int F_a \cdot dr = \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon r^2} dr = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon r}$$

D'autres parts :

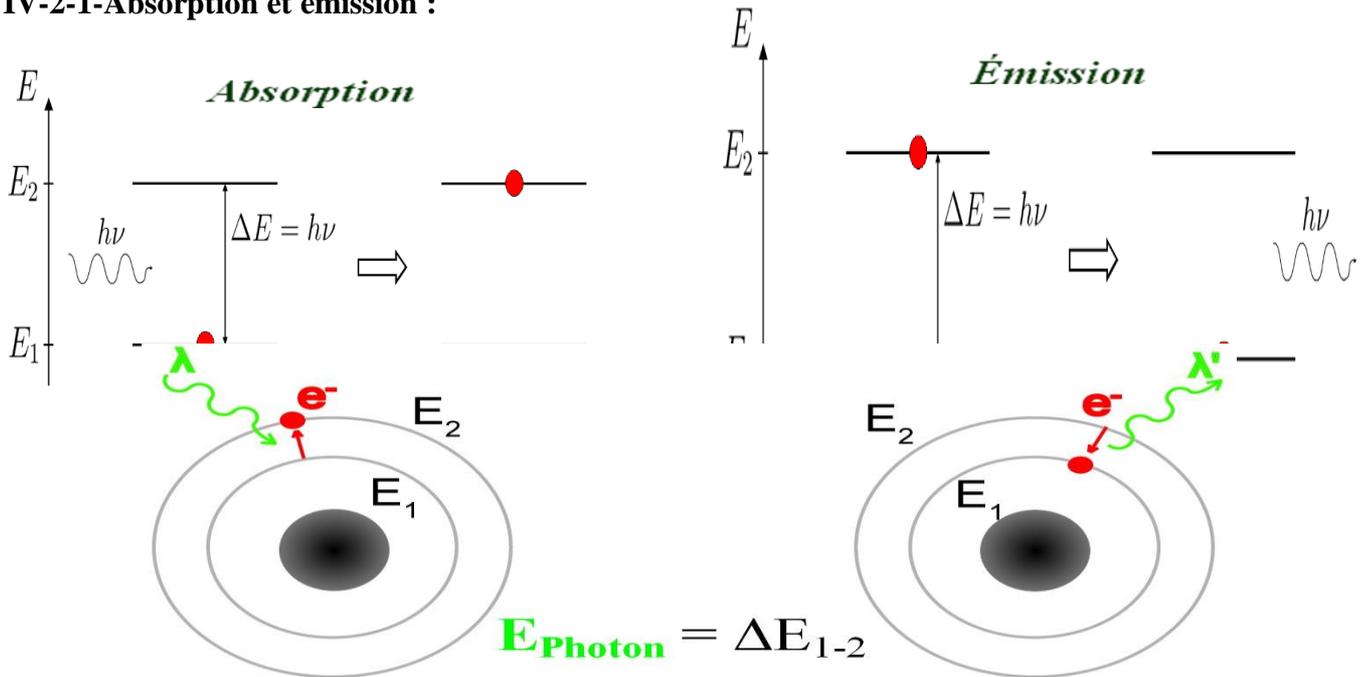
$$E_c = \frac{1}{2} mV^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon r}$$

Donc :  $E = E_p + E_c$

On a :  $E = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon r}$  E dépend de r ça correspond pas à la réalité expérimentale

## IV-2-Échec du modèle de Rutherford :

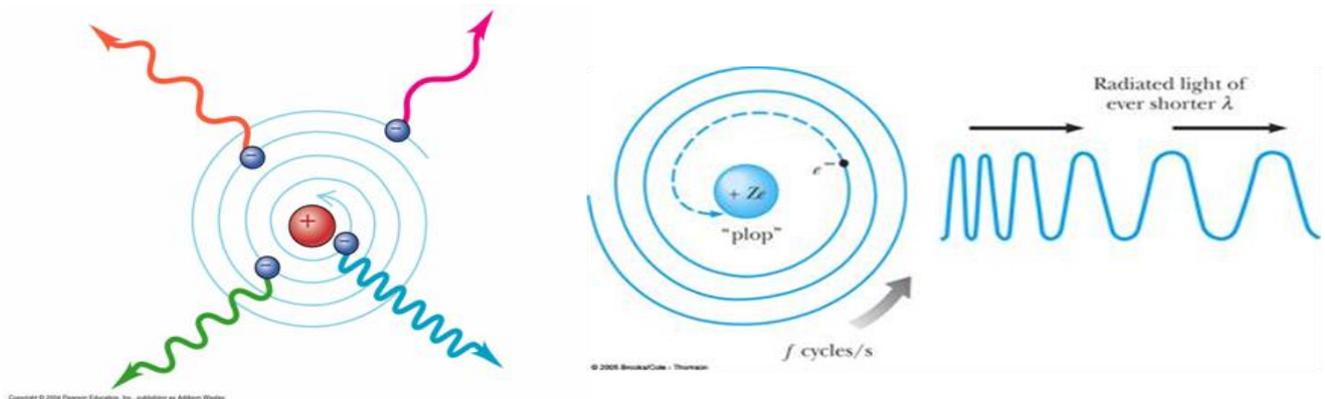
### IV-2-1-Absorption et émission :



Le modèle planétaire de Rutherford (classique) est incapable d'expliquer la présence d'un spectre discontinu, il prévoit que l'énergie lumineuse émise varie de façon continue, mais le spectre de l'hydrogène est discontinu.

Dans le domaine de la lumière visible, ce spectre est constitué de 4 raies

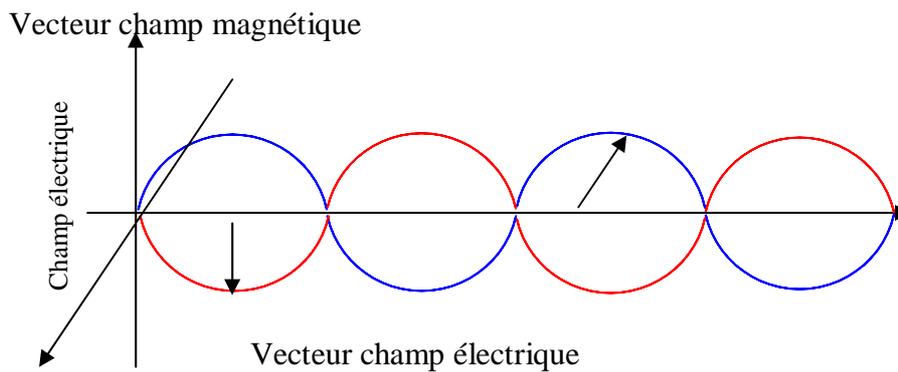
D'après la physique classique, un « modèle planétaire » dans lequel les électrons sont en orbites autour du noyau est mécaniquement stable mais selon la théorie de Maxwell, un électron en accélération (même centripète) émet un rayonnement. À cause de la perte d'énergie correspondante, l'électron devrait tomber sur le noyau en  $10^{-8}$  s, suivant une spirale.



### IV-3-Spectre de radiations électromagnétiques « Dualité onde – Corpuscule » :

La physique classique qui nous permet de connaître l'évolution au cours du temps d'un système à l'échelle macroscopique, révèle insuffisante pour rendre compte des phénomènes à l'échelle atomique. Il a fallu créer une nouvelle mécanique, la mécanique quantique (mécanique ondulatoire). Nous indiquerons les principes de bases et nous montrons comment elle a permis d'élucider la structure électronique des atomes.

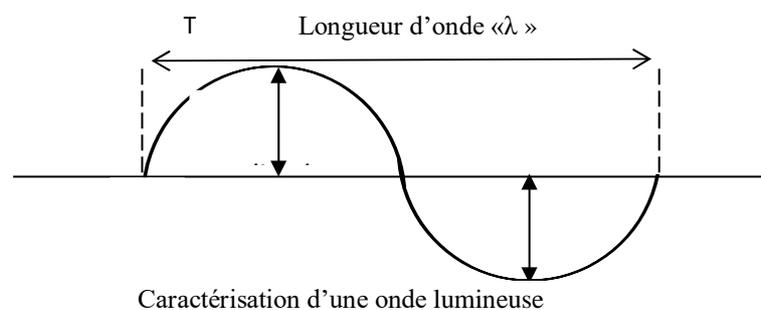
Bien avant 1960, on admettait que la lumière était une association de champs électrique et magnétique se propageant dans l'espace avec un mouvement ondulatoire.



Onde électromagnétique ou lumineuse

Ces ondes électromagnétiques ou lumineuses se propagent dans l'espace à une vitesse constante et égale à  $2.9979 \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1} = C$  (célérité de la lumière). Chacune de ces ondes est caractérisée par sa longueur d'onde  $\lambda$ . Le nombre de longueur d'onde parcourue par seconde est la fréquence  $\nu$  de la lumière de telle sorte que :  $c = \lambda \cdot \nu \Rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda}$ .

On constate que si  $\lambda$  diminue,  $\nu$  augmente puisque  $C$  est une constante. Comme  $C$  est une constante, une onde lumineuse sera entièrement décrite par  $\lambda$ ,  $\nu$  et son amplitude comme l'indique la figure ci-dessous.



Caractérisation d'une onde lumineuse

La période  $T$  est le temps au bout duquel le vecteur vibrant ( $E$  et  $B$ ) retrouve même module, même direction et même sens.

Le spectre électromagnétique se compose de l'ensemble des ondes lumineuses où la fréquence  $\nu$  peut prendre toutes les valeurs de façon continue.

Spectre visible de la lumière

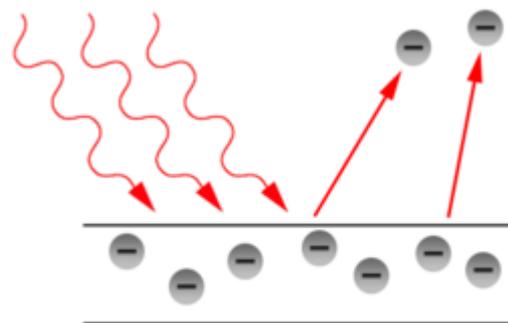
Le spectre visible, n'est qu'une petite partie du spectre complet des radiations électromagnétique. Aussi il est la partie du spectre complet à laquelle l'œil humain est sensible, la couleur de la lumière observée dépend de la fréquence ou de l'intervalle de fréquence. Le spectre visible va du rouge au violet. Le schéma suivant mettra en évidence les relations entre couleur,  $\lambda$  et  $\nu$ .

Chaque composante de la lumière blanche est une radiation lumineuse caractérisée par une couleur bien précise (constituée d'une infinité de couleurs ; rouge, bleu, violette .....etc) et à chaque couleur correspond une énergie, une fréquence et une longueur d'onde. Sous son aspect **corpusculaire** une radiation lumineuse peut être considérée comme constituée de très petites particules appelées photons transportant une énergie lumineuse  $E$  suivant la relation :  $E=h\nu$ .

Avec :  $h=6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s (constante de Planck),  $E$  : énergie lumineuse transportée par la radiation en Joule et  $\nu$  : fréquence de la radiation en  $s^{-1}$ .

#### IV-4-Effet photoélectrique :

Cet effet a été découvert par le physicien allemand HERTZ vers 1885. On irradie par une lumière monochromatique, de fréquence croissante, une plaque métallique reliée à un électromètre à cadran déchargé à l'instant initial. L'électromètre commence à se charger au – delà d'une fréquence  $\nu_0$ . Les deux branches de l'électromètre s'écartent, signe de la présence d'électricité. Que s'est-il passé ? Lorsque on éclaire une plaque métallique et qu'on procède à un balayage en fréquence pour la lumière on obtient une émission d'électrons à partir d'une fréquence – seuil  $\nu_0$  qui est caractéristique du métal utilisé. C'est ALBERT EINSTEIN qui a apporté cette explication à l'expérience de HERTZ.



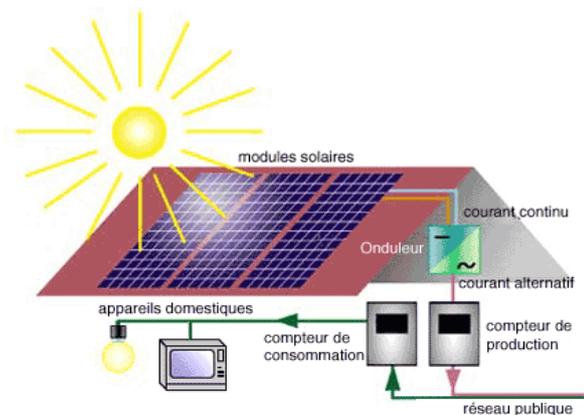
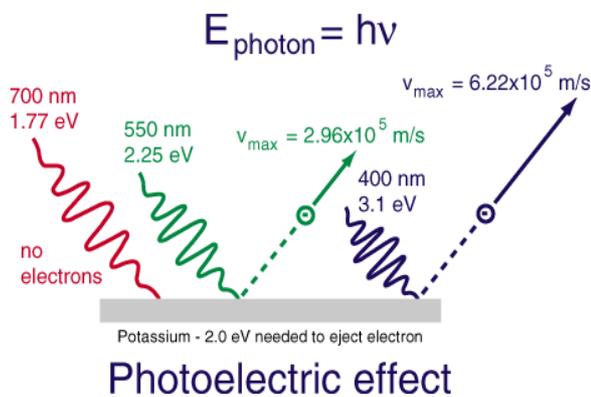
#### IV-4-1-Explication de l'effet photoélectrique (Einstein 1905)

Si le photon est une particule il entre en collision avec les électrons dans le métal. Si son énergie est suffisamment forte pour surpasser l'énergie de liaison de l'électron, celui ci sera arraché (effet de seuil).

Comme l'énergie du photon dépend de sa fréquence d'après la formule de Planck, il est normal que l'énergie cinétique de l'électron arraché augmente avec la fréquence

On obtient l'équation simple pour l'énergie cinétique de l'électron :

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_{\text{extraction}}$$



#### IV-5-Hypothèse de Planck « Quantification de l'énergie » :

L'atome est formé d'un noyau chargé positivement et d'un nuage d'électrons chargé négativement. Il y a une interaction entre les particules : le système formé possède une énergie  $E_1$ . Si, à la suite d'un apport extérieur, l'énergie de l'atome augmente, on dit que l'atome se trouve dans un état excité. Cet état est instable, c'est – à – dire que sa durée d'existence est très brève : l'atome excité revient dans l'état stable d'énergie la plus basse, appelé état fondamental. La majeure partie d'énergie reçue au cours de l'excitation sera réémise, sous forme d'une radiation lumineuse (rayonnement électromagnétique). La fréquence de ce rayonnement est liée à l'énergie fournie par le système revenant dans un état plus stable par la relation d'EINSTEIN :  $E - E_1 = h\nu$ .

Avec  $E$  : l'énergie de l'atome dans l'état excité,  $E_1$  : l'énergie de l'atome dans l'état fondamental.

Selon Max Planck l'énergie d'un rayonnement ne peut varier de façon continue mais répartie de façon discontinue en quantité élémentaires finies ou quanta. Chaque variation énergétique est définie ; elle correspond à la différence des énergies des deux états du système. Le produit  $h\nu$  constitue la plus

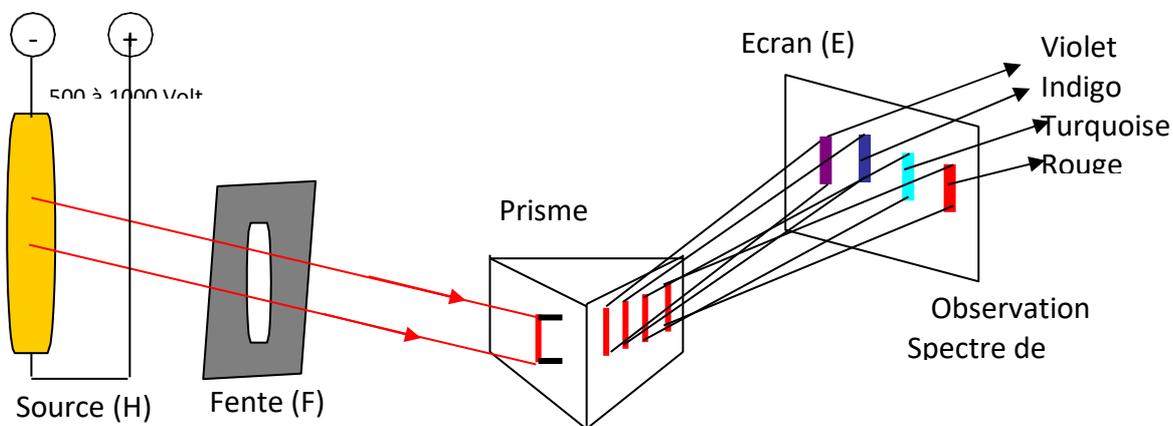
petite quantité d'énergie qui puisse être transportée par une radiation de fréquence  $\nu$ , c'est ce qu'on appelle un quantum d'énergie.

#### IV-6-Spectre d'émission d'atome d'hydrogène :

**IV-6-1- Expérience :** Expérimentalement, le spectre de l'atome d'hydrogène est obtenu en plaçant devant la fente d'un spectrographe un tube scellé contenant de l'Hydrogène sous faible pression et dans le quel on provoque une décharge électrique. Cette décharge dissocie les molécules et excite les atomes d'Hydrogène. Lors du retour des atomes des divers états excités vers les états d'énergie inférieure, il y a émission de rayonnement électromagnétique. Ces spectres ont été découverts par LYMAN (UV), BALMER (visible), PASCHEN, BRACKETT, PFUND (IR). Ils ont montré que les longueurs d'ondes des raies émises vérifiaient la relation de RITZ.

Anode

cathode



#### IV-6-2- Interprétation du phénomène :

Les électrons émis par la cathode vont choquer les molécules d'Hydrogène gazeux. Sous l'action de ces chocs il y a d'abord dissociation des molécules :

$H_2 \longrightarrow H + H$ , en suite excitation des atomes :  $H + \text{énergie} \longrightarrow H^* (\text{excité})$ , de l'état excité les atomes  $H^* (\text{excité})$  retournent spontanément vers l'état fondamentale :

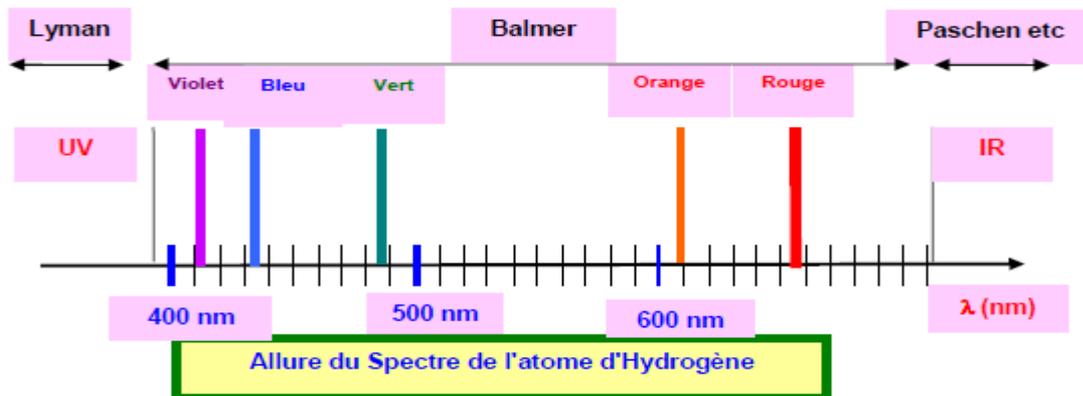
$H^* (\text{excité}) \longrightarrow H + \text{énergie} (\text{état fondamental})$ .

Ce retour à l'état fondamental recède au milieu extérieur l'énergie absorbée sous forme d'énergie lumineuse, c'est le principe des lampes à Néon (Ne) et au Sodium (Na).

La lumière rosée émise par l'hydrogène est constituée de plusieurs composantes, techniquement on décompose cette couleur à l'aide d'un prisme en 4 composantes monochromatique différentes (rouge, turquoise, indigo et violet).

On conclut que la lumière émise par l'hydrogène est polychromatique et les 4 radiations obtenues constituent le spectre visible de l'atome d'Hydrogène et en plus de ces radiations les atomes

d'hydrogène émettent des radiations invisible (Ultraviolet (UV), Infrarouge (IR)). L'ensemble de ces radiations constitue le spectre complet de l'hydrogène.



#### IV-6-3-Formule de Balmer et Ritz :

A la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, Balmer parvint à établir une formule empirique qui fournissait la longueur d'onde  $\lambda$  des raies du spectre de l'atome d'hydrogène connues à l'époque.

\* Balmer (1885) établit la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$R_H$  : constante de Rydberg =  $109677,6 \text{ cm}^{-1}$

$m$  : entier naturel  $m = 3, 4, 5 \dots$

$\sigma$  : nombre d'onde

\* Ritz a généralisé la formule de Balmer :

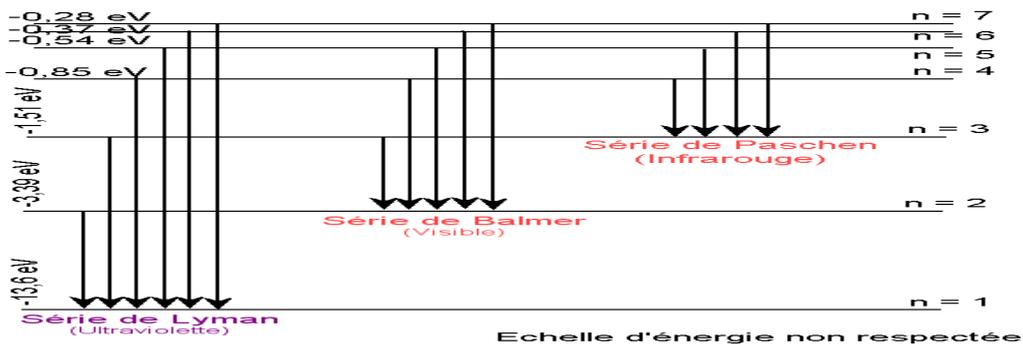
$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ avec } m > n$$

#### IV-6-3-1-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 :

Découverte de la série	Nom de la série	Niveau final $n$	Raie limite
1 906	Lyman ( UV)	1	91
1 885	Balmer ( Visible)	2	364,3 nm
1 908	Paschen ( IR)	3	820

1 922	Brackett ( IR)	4	1 460
-------	----------------	---	-------



Spectre de raies

- ▶ Série de Lyman :  $n = 1$  et  $p > 1$  ( $p = 2, 3, \dots, \infty$ )
- ▶ Série de Balmer :  $n = 2$  et  $p > 2$  ( $p = 3, 4, \dots, \infty$ )
- ▶ Série de Paschen :  $n = 3$  et  $p > 3$  ( $p = 4, 5, \dots, \infty$ )
- ▶ Série de Brackett :  $n = 4$  et  $p > 4$  ( $p = 5, 6, \dots, \infty$ )

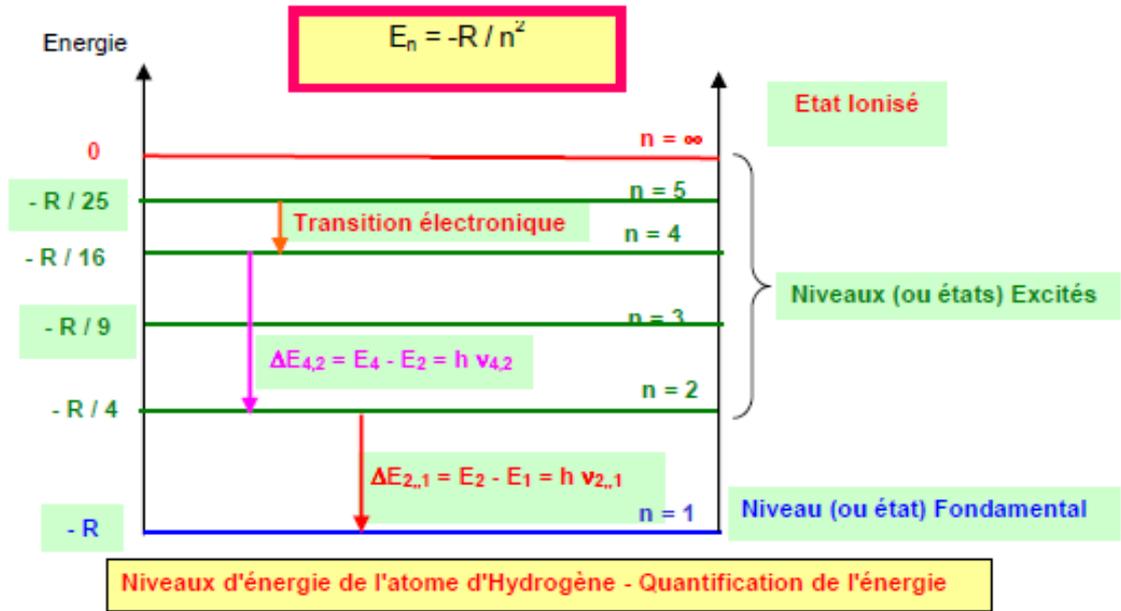
#### IV-6-4-L' interprétation du spectre :

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).

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 :  $E = h \cdot \nu$ .



### Remarque : $\lambda$ max et $\lambda$ min

On a :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda_{n,m}} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \Rightarrow \lambda_{n,m} = \frac{1}{R_H} \times \frac{1}{\left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)}$$

$\lambda$  max correspond à la raie max ( $n=n$  et  $m= n+1$ ) :

$$\lambda_{\max} = \frac{1}{R_H} \times \frac{n^2(n+1)^2}{(n+1)^2 - n^2} \Rightarrow \lambda_{\max} = \frac{n^2(n+1)^2}{(2n+1)R_H}$$

$\lambda$  min correspond à la raie limite ( $n=n$  et  $m \longrightarrow \infty$ ) :

$$\lambda_{\min} = \frac{1}{R_H} \times \frac{1}{\left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)} \Rightarrow \lambda_{\min} = \frac{n^2}{R_H}$$

### IV-7-Niels Bohr (1885-1962) : Neils Bohr à la rescousse

► Neils Bohr (1885-1962) est sans doute l'un des savants les plus influents du XXe siècle, surtout en physique quantique. En 1922, il se voyait décerner le prix Nobel de physique pour ses travaux sur la structure de l'atome.

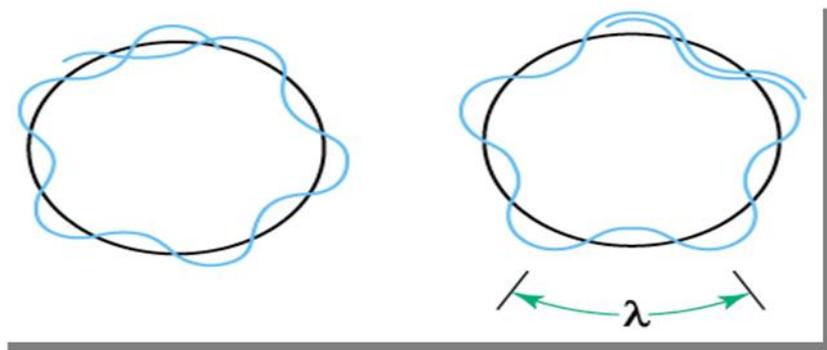


► 1923 : Niels Bohr réunit les concepts de Planck et de Rutherford: les orbites des électrons ont des rayons définis. L'énergie que peut prendre les électrons est quantifiée.

#### IV-7-1-Postulats de Bohr

##### IV-7-1-1-Le premier postulat de Bohr :

► Dans l'atome, le noyau est immobile, l'électron de masse  $m$  ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie ; on les appelle "orbites stationnaires".



#### IV-7-1-2-Le second postulat de Bohr :

Émission d'un rayonnement seulement si l'électron passe d'une orbite permise supérieure à une orbite permise inférieure.

$$h\nu = E_i - E_f$$

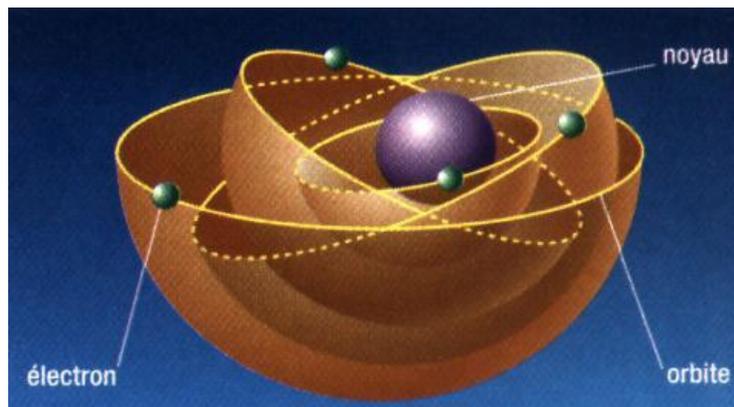
où,  $h$  est la constante de Planck et  $E_i$  et  $E_f$  représentent l'énergie initiale ( $i$ ) et l'énergie finale ( $f$ ).

#### IV-7-1-3-Le troisième postulat de Bohr : *Quantification du moment cinétique*

Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières multiples de  $\hbar$

$$l = mvr = n\hbar = \frac{nh}{2\pi}$$

Le modèle planétaire selon Bohr :



#### IV-8-Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène :

**Conservation du moment de la quantité de mouvement:**

Moment angulaire :  $m.v.r = \text{constant}$

**Hypothèse de Bohr :**  $m.v.r = \frac{n.h}{2\pi}$  où  $n=1, 2, 3 \dots \infty$

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \Rightarrow (mvr)^2 = \left(n \frac{h}{2\pi}\right)^2$$

Donc :

$$mv^2 = \frac{n^2}{mr^2} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \quad (\text{Eq.1}),$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon^2}$$

$\frac{mv^2}{r}$  En égalant (1) et (2) on aura :  $r = \frac{n^2 h^2 \epsilon}{m \pi e^2}$  (Eq.3), C'est la rayon de l'orbite ou circule l'électron; Il est quantifié.

Si on remplace l'équation 3 dans la relation d'énergie :

$$E = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon}$$

$$E = \frac{-me^4}{8\epsilon^2 h^2 n^2}$$

L'énergie totale d'un électron est donc discrète ou quantifiée.

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

$$r_1 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,529 \text{ \AA} \quad (1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m})$$

$$E_1 = -21,78 \cdot 10^{-19} \text{ j} = -13,6 \text{ eV} \quad (1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ j})$$

► Pour  $n = 2$  (Premier état excité)

$$r_2 = 4r_1 = 2,116 \text{ \AA} \text{ et } E_2 = E_1/4 = -3,4 \text{ eV}$$

► Pour  $n = 3$  (Deuxième état excité)

$$r_3 = 9r_1 = 4,761 \text{ \AA} \text{ et } E_3 = -1,51 \text{ eV}$$

#### IV-9-Energie d'ionisation :

Le potentiel d'ionisation ou énergie d'ionisation d'un atome est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher un électron (le moins lié) à l'état gazeux et former un ion positif.

► Pour  $n = \infty \Rightarrow E_\infty = 0 \text{ eV}$

$\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + 1e^-$  ionisation de l'atome d'hydrogène

$$\Delta E = E_\infty - E_1 = 13,6 \text{ eV} \text{ avec } E_\infty = 0$$

**En conclusion:**

$$r_n = n^2 \cdot r_1 = n^2 \cdot 0,5297 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$E_n = \frac{-E_0}{n^2} = \frac{-21,757}{n^2} 10^{-19} \text{ j}$$

Avec  $n=1, 2, 3, \dots, \infty$

#### IV-9-1-Spectre de rayonnement de l'atome d'hydrogène :

Le passage de l'électron d'un niveau  $n_1$  à un niveau  $n_2$  s'accompagne d'une variation de l'énergie de l'atome ;

Si  $n_2 > n_1$ , l'atome absorbe de l'énergie et  $\Delta E = E_2 - E_1 > 0$

Si  $n_2 < n_1$ , l'atome émet de l'énergie et  $\Delta E = E_2 - E_1 < 0$

Et dans les deux cas :

$$\Delta E_{n_1 \rightarrow n_2} = \frac{m_e e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Mais la fréquence de la lumière absorbée ou émise est liée la variation de l'énergie. D'après la relation de Planck et d'Einstein, on a :

$$|\Delta E| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{m_e e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Le nombre d'onde  $\sigma = 1/\lambda$  (cm<sup>-1</sup>), on obtient la formule de Ritz :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{m_e e^4}{8 h^3 \epsilon_0^2 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

#### IV-9-2-Généralisation aux ions hydrogènoïdes :

Ce sont des ions qui ne possèdent qu'un seul électron.

Exemple : He (Z=2) -----> He<sup>+</sup> (1e<sup>-</sup> et 2p)

Li (Z=3) -----> Li<sup>2+</sup>(1e<sup>-</sup> et 3p)

He<sup>+</sup> et Li<sup>2+</sup> sont des ions hydrogènoïdes. Leurs énergie totale s'écrit :

$$E_T = \frac{Z^2}{n^2} \frac{-me^4}{8\epsilon^2 h^2 n^2}$$

$$E_T = E_1 \frac{Z^2}{n^2}$$

Avec  $E_1 = -13,6$  eV , l'énergie de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

Le rayon d'une orbite de rang n d'un ion hydrogènoïde est :

$$r = \frac{n^2}{Z} \frac{h^2 \epsilon_0}{m \pi e^2}$$

ou encore

$$r = r_1 \frac{n^2}{Z}$$

avec  $r_1 = 0,529$  Å ,

étant le rayon de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma = \frac{Z^2 m_e e^4}{8 c h^3 \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = Z^2 R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

**Exercices :**

**Exercice 1 :** Quelle est la longueur d'onde émise lorsqu'un électron passe du niveau initial  $n_i = 3$  au niveau final  $n_f = 2$  ?

**Exercice 2 :**

1-Quelle est l'énergie libérée par un atome d'hydrogène initialement à l'état  $n = 4$ , lorsqu'il se désexcite selon la série de Balmer ? (à exprimer en eV en en J)

$R_H$  : constante de Rydberg =  $109677,6 \text{ cm}^{-1}$

2-Quelle est alors la longueur d'onde de la lumière émise ? (à exprimer en m ,  $\mu\text{m}$ ,  $\text{Å}$ )

## Chapitre 5 : Modèle quantique

### V- Insuffisance de la théorie de Bohr :

Lorsqu'on place l'atome de l'hydrogène excité dans un champ magnétique, de nouvelles raies non prévues par la théorie de Bohr apparaissent sur le spectre.

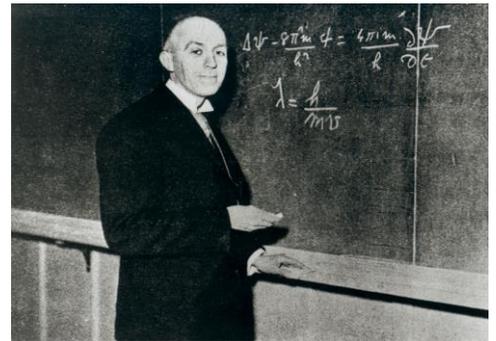
Pour interpréter ce phénomène, Sommerfeld introduit un nombre quantique secondaire, appelé  $l$ , lié au nombre quantique principal  $n$  par la relation  $l \leq n-1$ .

Toutefois, le modèle de Bohr, Sommerfeld ne pouvait pas décrire les spectres d'atomes autres que l'hydrogène. Ce modèle est remplacé par la théorie fondamentale de la physique atomique formulée par De Broglie, Heisenberg et Schrödinger : c'est la mécanique quantique ( ou ondulatoire) qui a conduit à la conception actuelle de la structure atomique.

### V-1-Principes généraux de la mécanique quantique :

#### V-1-1- Expérience de Louis-Victor de Broglie (1892-1987) :

Il a montré par Les expériences de diffraction, réfraction et réflexion que l'électron possède les caractéristiques d'une onde.



✓ L'électron est une particule aux caractéristiques ondulatoires.

✓ L'Onde Electromagnétiques est une onde aux caractéristiques corpusculaires: effet photoélectrique.

Puisque la lumière que l'on prenait pour une onde est aussi une particule, pourquoi les particules connues n'auraient elles pas des comportements d'onde ?

Le photon doit obéir simultanément à deux lois :

$$E = h \nu$$

(Planck)

$$E = m C^2$$

(Einstein)

$$h \nu = m C^2 \quad \longrightarrow \quad \nu = m C^2 / h$$

$$v = C/\lambda = m C^2 / \hbar$$

$$\lambda = h / m C = h / p$$

### V-1-2-Postulat de Broglie :

A toute particule (corpuscule) de masse  $m$  et de vitesse  $v$  est associée une onde de longueur d'onde  $\lambda$ . On applique ainsi à la matière (exemple : un électron) le caractère combiné d'onde et de particule.

La longueur d'onde est déterminée par la relation de De Broglie s'écrit :

$\lambda$  : longueur d'onde

$h$  : constante de Planck

$mv$  : quantité de mouvement

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

Aspect corpusculaire  
de la matière

A l'échelle macroscopique ces ondes de Broglie n'interviennent pas.

En revanche les particules de très petites dimensions électrons - protons - atomes – molécules etc présentent bien un comportement ondulatoire.

### V-2-Principe d'incertitude d'Heisenberg :

Si en mécanique classique, il est possible de déterminer simultanément la vitesse et la position d'une particule en mouvement, ceci n'est pas possible en mécanique ondulatoire.

Il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule.

Cela se traduit par la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}$$

$\Delta x$  : incertitude sur la position

$\Delta p_x = m \Delta v$  : incertitude sur la quantité de mouvement

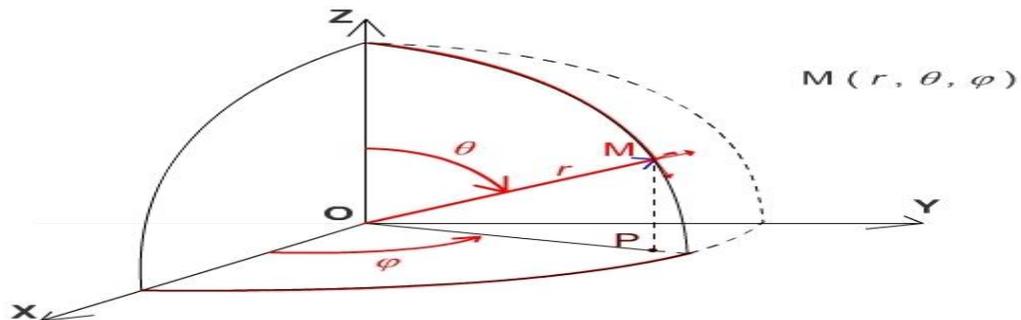
Cette relation établie par Heisenberg est connue sous le nom de principe d'incertitude, elle justifie l'utilisation de fonctions d'onde pour décrire la structure électronique de l'atome.

**Exercice** : Calculer pour deux particules l'incertitude sur l'abscisse  $\Delta x$ . l'erreur relative sur la vitesse étant supposée égale à  $10^{-5}$ , l'incertitude  $\Delta v$  sera  $10^{-5} v$  et  $\Delta p$  sera  $10^{-5} m v$ .

### V-3-Fonctions d'onde :

Le caractère ondulatoire de l'électron se décrit par une **fonction d'onde  $\Psi$**

A toute particule se trouvant à l'instant  $t$  au point  $M$  de coordonnées  $(x,y,z)$ , on associe une fonction d'onde  $\Psi(x,y,z,t)$  qui est une fonction réelle, complexe, positive, négative ou nulle,

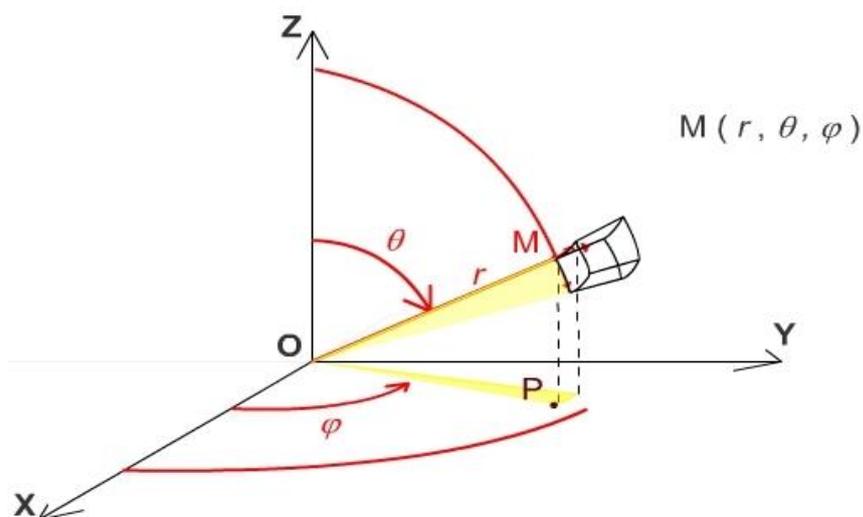


#### V-3-1-Notion de la probabilité de présence :

A toute particule se trouvant à l'instant  $t$  au point  $M$  de coordonnées  $(x,y,z)$ , on associe une fonction d'onde  $\Psi(x,y,z,t)$  qui est une fonction réelle, complexe, positive, négative ou nulle,

**L'électron ne possède pas de trajectoire**, Seule sa probabilité de présence  $\Psi^2$  est mesurable.

Le carré de son module  $(|\Psi(r,t)|)^2$  représente la probabilité de présence de la particule dans un élément de volume  $dy = dx.dy.dz$  :



$$dP = \Psi(x, y, z)^2 dV$$

#### V-4- Equation d'Erwin Schrödinger (1887-1961)

► En mécanique classique (conception de Bohr), l'étude du mouvement d'un électron consiste à rechercher sa trajectoire avec précision, par contre en mécanique quantique on parle de la probabilité de trouver l'électron en un certain point de l'espace. Cette délocalisation dans l'espace est donnée par une fonction des coordonnées de l'électron appelée fonction d'onde  $\Psi$ .



En mécanique quantique, l'électron n'est plus décrit par les vecteurs positions et vitesse. Il est décrit par une **fonction d'onde, notée  $\Psi$**

$$H\Psi = E.\Psi$$

#### Conclusion :

- ✓ 1926 : Schrödinger modélise l'électron comme une onde, l'électron dans l'atome n'est donc plus un corpuscule classique mais est décrite par une fonction d'onde.
- ✓ Les électrons sont comme des papillons autour d'une lampe. Ils sont confinés dans une zone de l'espace qu'on appelle orbitale.

#### V-4-1-Calcul de $\Psi$ : L'équation de Schrödinger :

On dispose de la définition de  $\Psi$ , et de sa propriété d'être normée.

Il reste à en calculer l'expression mathématique.

Cela se fait grâce à l'équation de Schrödinger (1926), dont la résolution et le détail n'est pas au programme.

$$H(\Psi) = E.\Psi$$

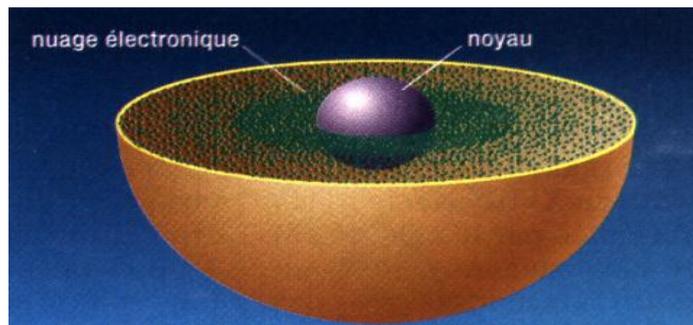
Les termes en bleu sont les inconnues :

- la fonction d'onde  $\Psi$
- et son énergie  $E$  associée

Ce qui est connu est l'**hamiltonien**  $H$  du système, qui est l'équivalent en mécanique quantique de l'**énergie mécanique** (somme de l'énergie cinétique + énergie potentielle du système:  $V$ ) utilisée en mécanique classique.

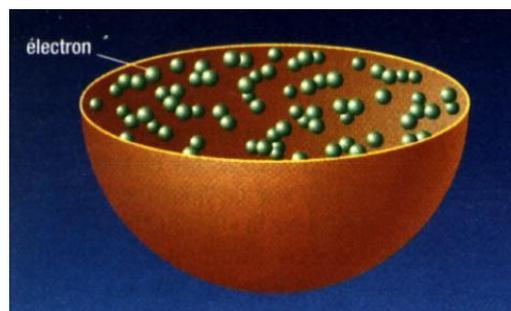
$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$
$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + V$$

**V-4-2-L'atome selon Schrödinger :**

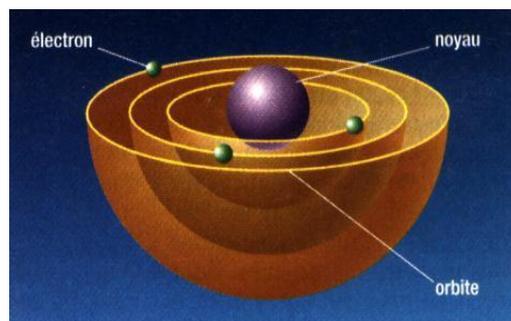


En générale :

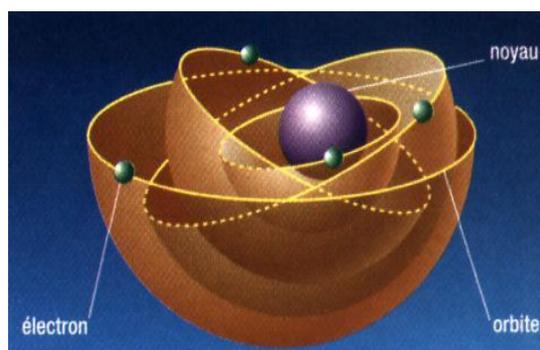
**L'atome selon Thomson:**



**L'atome selon Rutherford:**



**L'atome selon Niels Bohr :**



### V-5-Modèle quantique (ondulatoire) de l'atome et Orbitales atomiques :

➤ La localisation des électrons d'un atome par rapport au noyau est décrite par des fonctions d'onde nommées également orbitales atomiques OA

➤ (OA) : région de l'espace, définie par la fonction mathématique  $\Psi$ , où la particule a une probabilité de présence

La fonction d'onde  $\Psi(r)$ , solution de l'équation de Schrödinger, est aussi appelée fonction propre.

➤ C'est une fonction mathématique qui définit la région propre C'est une fonction mathématique qui définit la région de l'espace dans laquelle évolue l'électron autour du noyau (OA). Chaque fonction d'onde est caractérisée par 3 paramètres  $n, l$  et  $m$ , appelés nombre quantiques

#### V-5-1-Nombres quantiques :

Au cours de la résolution de l'équation apparaissent 3 nombres quantiques entiers, plus un 4<sup>ème</sup>, lié au spin de l'électron.

- ✓ le nombre quantique principal :  $n$  (entier)  $n > 0$
- ✓ le nombre quantique orbital :  $l$  (entier)  $l \in [0, n-1]$
- ✓ le nombre quantique magnétique :  $m$  (entier)  $m \in [-l, +l]$
- ✓ le nombre quantique magnétique de spin  $m_s = +1/2$  (notation  $\uparrow$ ) ou  $-1/2$  ( $\downarrow$ )

Les solutions  $\Psi$  de l'équation sont appelées **orbitales atomiques** (OA), dépendent des 3 premiers nombres quantiques et sont notées  $\Psi_{n,l,m}$

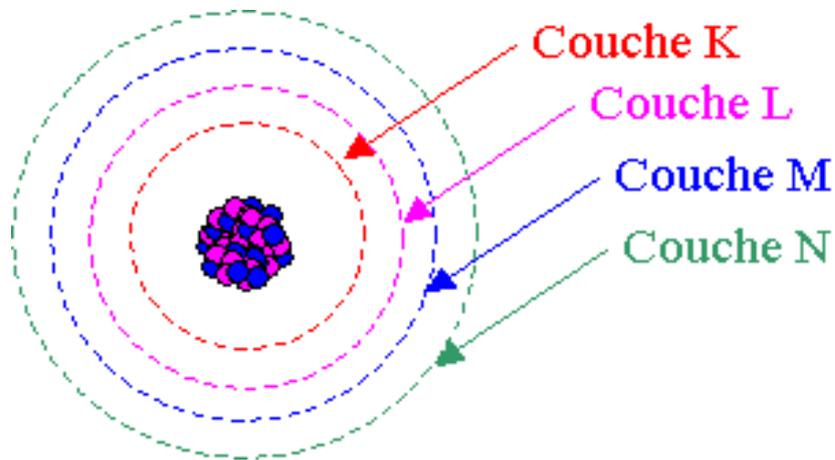
Les énergies  $E$  associées **ne dépendent que de  $n$** , et on retrouve l'expression obtenue par l'exploitation des spectres d'émission.

Une notation couramment utilisée pour nommer les OA se sert du tableau

1	0	1	2	3	4...
Notation	s	p	d	F	g...
origine spectroscopique	sharp	principal	diffus	fondamental	

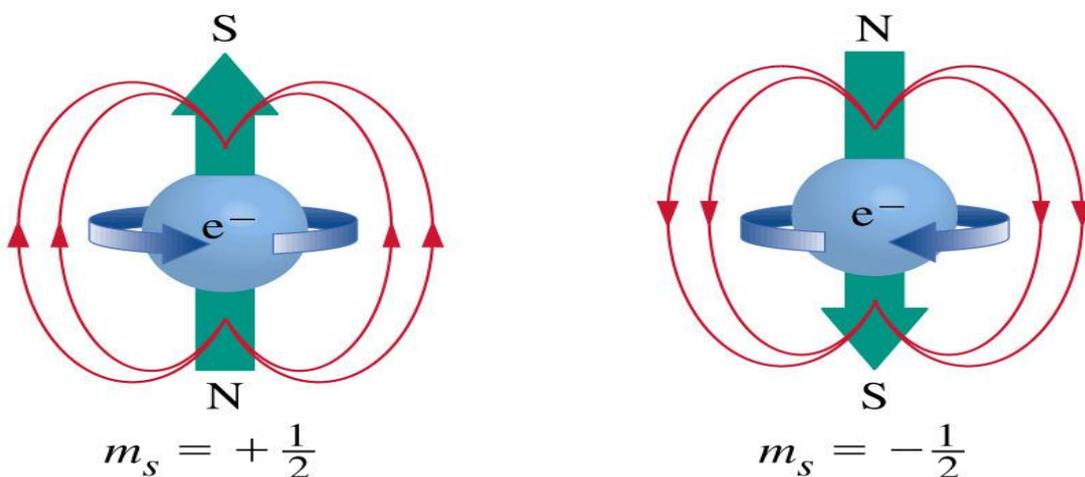
Chaque électron d'un atome doit être caractérisé par une combinaison des quatre nombres quantiques  **$n, l, m, m_s$**

n: nombre quantique principal (entier positif et différent de 0). Il définit le niveau d'énergie ou la couche électronique. Il est d'usage de désigner ces couches par les lettres K,L,M,N lorsque n prend respectivement les valeurs 1,2,3,4,.....



Sachant que le nombre quantique principal, n prend les valeurs allant de 1 à l'infini, on en déduit que:

- Pour un nombre quantique principal, **n**, les valeurs permises du nombre quantique secondaire ou azimutal **l** qui définit la sous-couche électronique et la symétrie de cette sous couche, sont comprises entre 0 et n-1;
- Pour ce nombre quantique secondaire l, le nombre quantique magnétique, **ml**, qui définit l'orbitale atomique (OA) ou la case quantique (représentée par un carré), ne peut valoir que  $-l \leq m_l \leq +l$ , soit  $(2l+1)$  valeurs différentes pour chaque valeur de l;
- Pour un nombre quantique magnétique, **ml**, le nombre quantique de spin, **ms** ne peut avoir que soit  $-1/2$  et  $+1/2$ .



## V-6-Orbitales atomiques :OA

On appelle orbitales atomiques, les fonctions propres de  $H\psi=E\psi$ . Chaque fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger est appelée habituellement orbitales atomique. Nous avons vu que  $Y_{n, l, m}$  est le produit de deux (2) fonctions. Une radiale, ne dépend que de  $n$  et  $l$  et l'autre  $Y$ , fonction angulaire, dépend des nombres quantiques  $l$  et  $m$ .

Une orbitale définit à la fois un niveau d'énergie et la géométrie de la région de l'espace dans laquelle l'e- se trouve le plus souvent.  $\psi^2$  représente la densité de probabilité de présence de l'e- en un point ou densité électronique.

			(n,l,m)	Nom
• n = 1	l = 0	m = 0	(1,0,0)	1s
• n = 2	l = 0	m = 0	(2,0,0)	2s
	l = 1	m = -1	(2,1,-1)	2p-1
		m = 0	(2,1,0)	2p0
		m = +1	(2,0,+1)	2p+1

### V-6-1-Organisation du nuage électronique en couches, sous couches et orbitales atomiques :

n (couche)	l (sous-couche)	m	Notation	Cases quantiques
1 (K)	0 (s)	0	1s	□ 1s
2 (L)	0 (s)	0	2s	2s 2p
	1 (p)	-1	3p <sub>x</sub>	
		0	2p <sub>y</sub>	
	1	2p <sub>z</sub>		
3 (M)	0 (s)	0	3s	3s 3p 3d
	1 (p)	-1	2p <sub>x</sub>	
		0	2p <sub>y</sub>	
1		2p <sub>z</sub>		
	2 (d)	-2	3d <sub>xy</sub>	
		-1	3d <sub>yz</sub>	
		0	3d <sub>zx</sub>	
		1	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	
		2	3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	

### V-6-2- Représentation des orbitales atomiques $Y_{n,l,m}$ :

L'électron se déplaçant à grande vitesse sans trajectoire bien définie, on peut schématiser sa présence par un nuage de points dont la densité n'est pas uniforme, le noircissement plus ou moins intense traduit la plus ou moins grande probabilité de trouver l'électron.

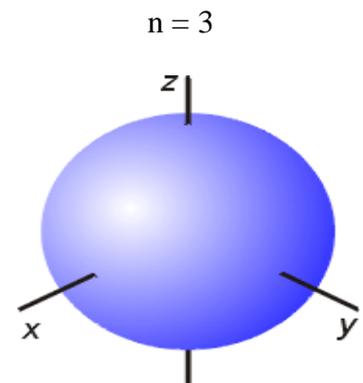
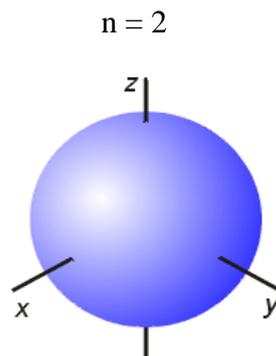
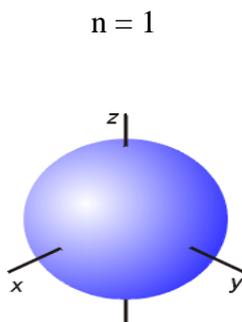
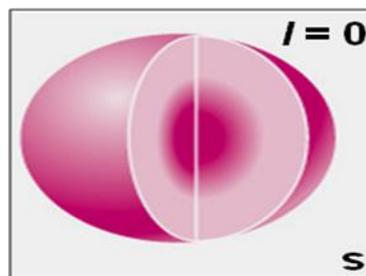
La représentation angulaire est la plus importante car elle consiste à représenter la surface formée par l'ensemble des

points M tel que  $OM = Y_{n,l}(q, j)$ . Pour chaque direction de l'espace, définie par  $q$  et  $j$  on porte un segment OM de longueur  $Y_{n,l}(q, j)$ . Cette représentation permet de préciser la direction de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est forte.

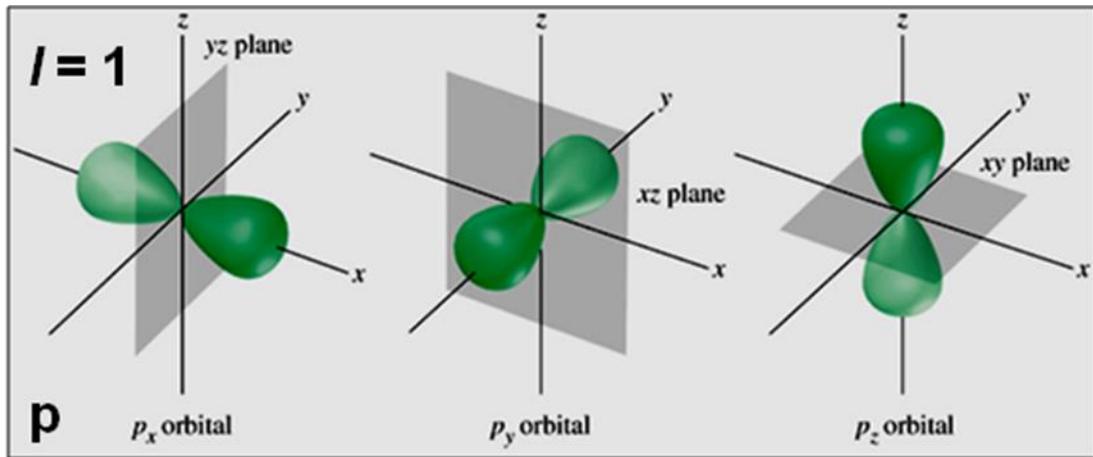
#### V-6-2-1. Orbitales s : $l=m=0$

Indépendance par rapport à  $q$  et  $j$  donc quelque soit la valeur de  $q$  et de  $j$   $OM = \text{constante}$ .

Ceci définit une sphère de rayon  $r$  et centrée sur le noyau.

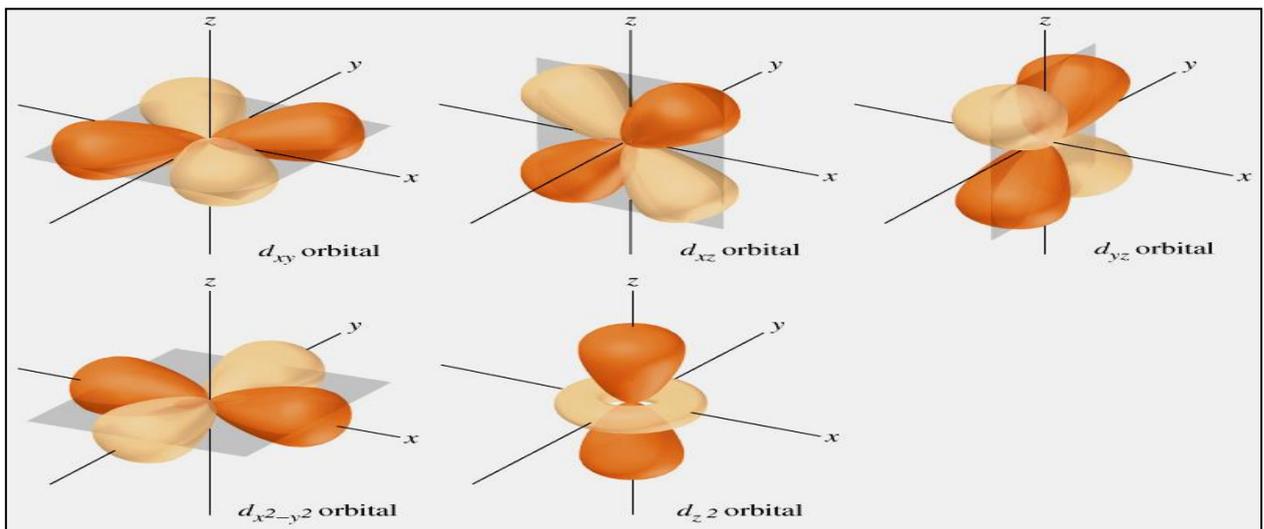


**V-6-2-2. Orbitales p :  $l=1, m= -1, 0, +1$  ( $P_{-1}, P_0, P_{+1}$ ) :**



**Nb :**  $P_x$  présente une symétrie de révolution autour de l'axe OX. Le plan YOZ et un plan d'antisymétrie (plan nodal), c'est-à-dire que  $P_x$  s'annule en O. pour un électron dans un état décrit par l'orbitale  $P_x$  : la probabilité est maximale selon l'axe X, nulle selon les axes y et z et sur le noyau.

**V-6-2-3. orbitales atomique d :  $l=2, m=-2, -1, 0, +1, +2$  ( $d_{-2}, d_{-1}, d_0, d_{+1}, d_{+2} = d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{yx}, d_{xz}, d_{yz}$ )**



La Solution de l'équation : forme et symétrie des premières OA est données comme suit :

<b>Symétrie</b>	<b>s</b> : sphérique	<b>p<sub>x</sub></b> : axiale (axe x)	<b>p<sub>y</sub></b> : axiale (axe y)	<b>p<sub>z</sub></b> : axiale (axe z)	
<b>Symétrie</b>	<b>d<sub>xy</sub></b> : plane (plan xy)	<b>d<sub>xz</sub></b> : plane (plan xz)	<b>d<sub>yz</sub></b> : plane (plan yz)	<b>d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub></b> : plane (plan xy)	<b>d<sub>z<sup>2</sup></sub></b> : axiale (axe z)

	s (l=0)	p (l=1)	d (l=2)	f (l=3)
n=1				
n=2				
n=3				
n=4				
n=5				...
n=6			...	...
n=7		...	...	...

## Exercices :

### Exercices 1 :

Donner les désignations des orbitales atomiques qui correspondent aux électrons caractérisés par les ensembles suivants de nombres quantiques.

a)  $n=3$  ;  $l=0$ ,  $m_l=0$ ;  $m_s=+1/2$ .

b)  $n=4$  ;  $l=2$ ;  $m_l=2$ ;  $m_s=-1/2$ .

**Exercices 2** : Soit les quatre électrons (A,B,C,D) d'un même atome dans son état fondamental caractérisés par les nombres quantiques ci-après:

A:  $n=4$ ;  $l=1$ ;  $m_l=0$ ;  $m_s=+1/2$

B:  $n=3; l=2; m_l=+1; m_s=+1/2$

C:  $n=3; l=0; m_l=-1; m_s=-1/2$

D:  $n=2; l=2; m_l=+1; m_s=+1/2$

Préciser pour chaque électron le nom de l'orbitale atomique qui l'abrite. Laquelle (lesquelles) des combinaisons des nombres quantiques n'est (ne sont) pas permises?

## V-7-Configuration électronique des atomes

L'écriture de la configuration électronique d'un atome est fondée sur un ensemble de règles et notation

### V-7-1. Le principe d'exclusion de Pauli 1925

Les quatre nombres quantiques constituent "les papiers d'identité" des électrons. Un jeu de 4 valeurs ( $n; l; m; s$ ) 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.

#### Conséquence pratique :

Dans une même case quantique ( $n, l$  et  $m$  sont donc fixés) on ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre de quantique de spin opposés.

#### Exemples :

${}_1\text{H} : 1s^1$   un électron célibataire

${}_2\text{He} : 1s^2$   deux électrons appariés (doublet d'électrons)

Une couche électronique de rang  $n$  comprend  $n^2$  orbitales atomiques et contient au maximum  $2n^2$  électrons. Ainsi, la capacité d'accueil maximale des sous couches  $ns, np, nd$  et  $nf$  est de **2, 6, 10 et 14** électrons, respectivement.

#### 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.

$n = 1, 0 \leq \lambda \leq n - 1 \Rightarrow \lambda = 0$ , Sous-couche  $s$ .

$l = 0, -\lambda \leq m \leq \lambda \Rightarrow m = 0$ , 1 case quantique.

Cette sous-couche  $1s$  est composée d'une seule case puisque  $m$  ne peut prendre que la valeur 0.

Cette première couche pourra contenir au maximum deux électrons a spins anti-parallèles.

**Couche L (n = 2) :**

$n = 2, 0 \leq \lambda \leq n - 1 \Rightarrow \lambda = 0$  sous couche s

$\lambda = 1$  sous couche p

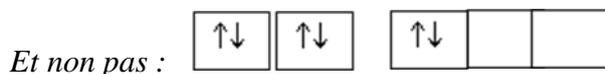
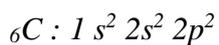
$\lambda = 0, -\lambda \leq m \leq \lambda \Rightarrow m = 0$ , une case quantique  $\longrightarrow$  deux (2) électrons au maximum

$\lambda = 1, -\lambda \leq m \leq \lambda \Rightarrow m = -1; 0; +1$ , trois (3) cases quantiques  $\longrightarrow$  six (6) électrons au maximum

**V-7-2.Règle de Hund ou de la multiplicité maximale**

La règle de Hund préconise que si le nombre d'électrons est insuffisant pour remplir entièrement les orbitales atomiques d'une même sous couche, on procède comme suit: on occupe d'abord un nombre maximum d'orbitales vides par un électron de spin +1/2. Par la suite, dans la mesure des électrons restants disponibles, on ajoute dans chaque orbitale un second électron de spin opposé.

Exemple :



**V-7-3.Principe de stabilité ou règle de Kelechkowsky**

**V-7-3.1-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, ( $E = -R/n^2$ ) 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-couches n'ont pas exactement la même énergie ;
- l'ordre des niveaux ne 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)

L'ordre de remplissage des diverses couches et sous-couches se fait par valeurs croissantes du couple  $(n + \lambda)$ . Si deux ou plusieurs couples  $(n + l)$  conduisent à la même somme, ils seront classés par ordre de  $n$  croissant.

### V-7-3.2-Ordre de remplissage des niveaux : Règle de Klechkowski

Le tableau 1.représente le classement des sous niveaux en fonction d'énergie croissante

**Tableau 1.** Classement des sous niveaux en fonction d'énergie croissante

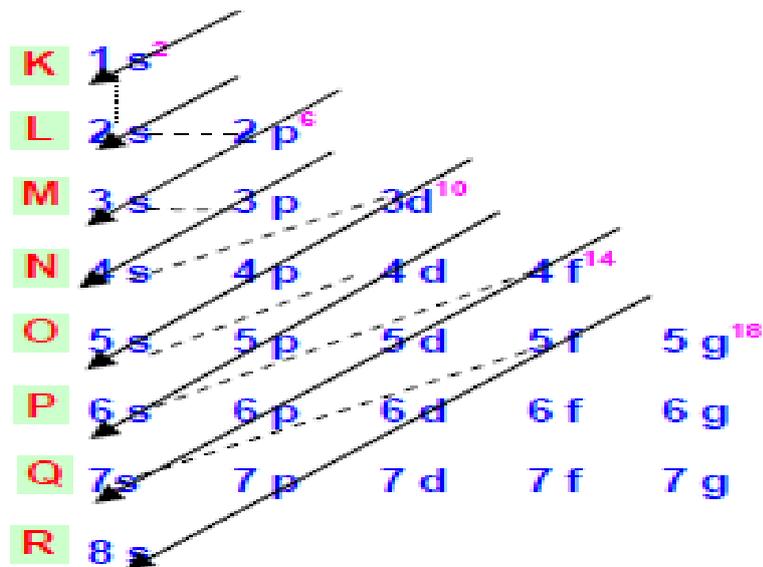
<i>sous – couche</i>	<i>n</i>	$\lambda$	$n + \lambda$	<i>ordre</i>
1s	1	0	1	1
2s	2	0	2	2
2p	2	1	3	3
3s	3	0	3	4
3p	3	1	4	5
4s	4	0	4	6
3d	3	2	5	7
4p	4	1	5	8
5s	5	0	5	9
4d	4	2	6	10
5p	5	1	6	11
6s	6	0	6	12
4f	4	3	7	13
5d	5	2	7	14
6p	6	1	7	15
7s	7	0	7	16
5f	5	3	8	17
6d	6	2	8	18

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

$$2 * (2 \lambda + 1) = 4 \lambda + 2.$$

### V-7-4.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.



**Exp1:** Soit à établir la configuration électronique de l'élément de  $Z = 53$

**Ordre de remplissage selon Klechkowski :**  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^5$ .

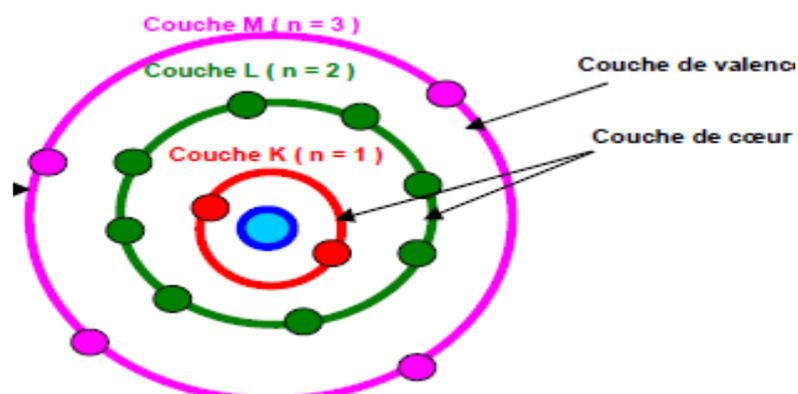
**Écriture simplifiée :**  $K^2, L^8, M^{18}, N^{18}, O^7$ .

#### V-7-5. Electrons de coeur 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 :  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$  ou  $K^2, L^8, M^4$ .

On peut représenter symboliquement l'atome **Couche de coeur** 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





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  $2 < Z < 10$  ; Ne pour  $10 < Z < 18$  ; Ar pour  $18 < Z < 36$  ; Kr pour  $36 < Z < 54$  ; Xe pour  $54 < Z < 86$  ; Rn pour  $Z > 86$ .

**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 :

$36(\text{Kr}) 4d^{10}, 5s^2, 5p^5$ .

Pour  $Z = 88$  on écrira :  $88 = 86 + 2$  (Rn)  $7s^2$ ,

pour  $Z = 48$  on écrira :  $48 = 36 + 12$  (Kr)  $5s^2, 4d^{10}$ ,

pour  $Z = 33$  on écrira :  $33 = 18 + 15$  (Ar)  $4s^2, 3d^{10}, 4p^3$ .

#### V-7-7-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 ou 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  $n$  le plus élevé. (Néanmoins si une sous-couche interne n'est pas totalement remplie, on considérera cette sous-couche comme faisant partie de la couche de valence.).

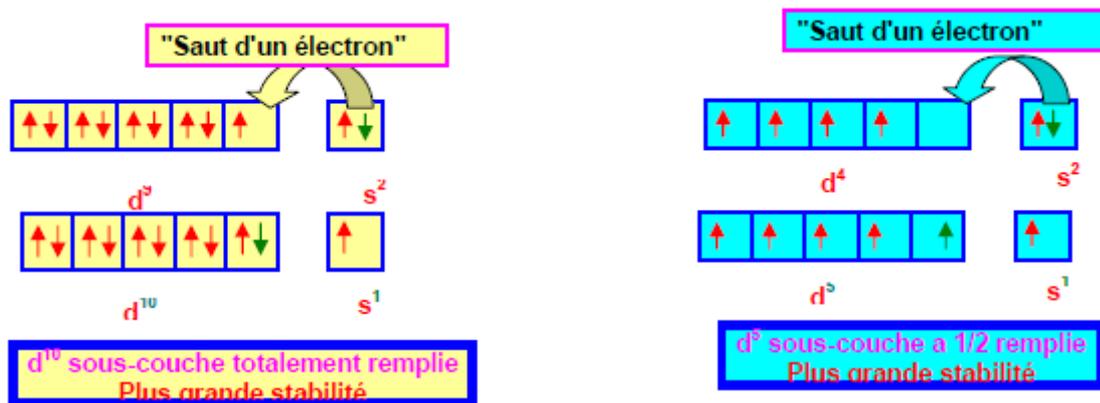
#### Exemples :

$Z = 32$  :  $32 = 18 + 14$  (Ar)  $4s^2, 3d^{10}, 4p^2 \Rightarrow$  (Ar)  $3d^{10}, 4s^2, 4p^2 \Rightarrow 4s^2, 4p^2$  :  $n = 4 \Rightarrow$  Valence et  $3d^{10}$  : Sous-couche complète = cœur.

$Z = 26$  :  $26 = 18 + 8$  (Ar)  $4s^2, 3d^6 \Rightarrow 4s^2$  :  $n = 4 \Rightarrow$  Valence et  $3d^6$  : Sous-couche incomplète = Valence.

$Z = 23$  :  $23 = 18 + 5$  (Ar)  $4s^2, 3d^3 ; 4s^2$  :  $n = 4 \Rightarrow$  Valence et  $d^3$  : Sous-couche incomplète = Valence.

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.

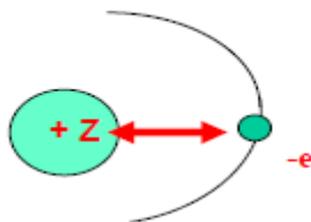
### V-8-Effet écran : Approximation de Slater :

#### V-8-1-Modèle de Bohr pour les Hydrogéoïdes :

$$E_n = E_1 \frac{Z^2}{n^2} \text{ Avec } E_1 = -13.6eV \text{ et } r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

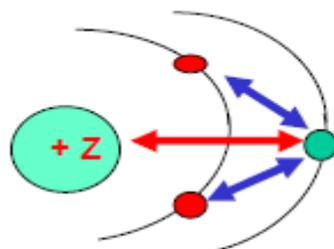
Ces résultats important ont été obtenus dans le cas des atomes hydrogéoïdes à 1 seul électron. Pour les atomes polyélectroniques, il faudrait pouvoir tenir compte des interactions supplémentaires électron-électron qui n'existaient pas dans le cas des hydrogéoïdes. Les règles de Slater permettent d'appliquer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

#### Atome Hydrogéoïde



Attraction

#### Atome polyélectronique

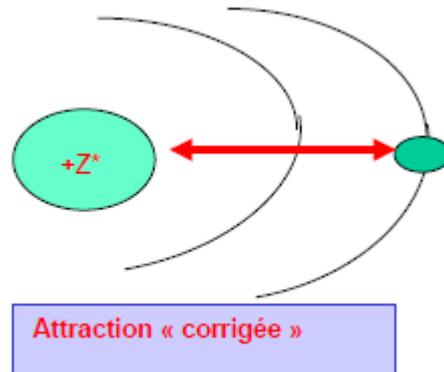


Attraction et répulsion

Les autres électrons font écran entre le noyau et l'électron étudié

### Modèle de Slater :

- ▶ La charge réelle  $Z$  est remplacée par une charge hypothétique
- ▶ La charge nucléaire effective  $Z^*$  tient compte à la fois de l'attraction noyau-électron et des répulsions électron-électron (effets d'écran).



### V-8-2-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 :  $Z^* = Z - \sum \sigma$ , Avec :  $\sigma =$  constante d'écran. Slater a énoncé les règles qui permettent d'exprimer ces effets d'écran s entre électrons.

### V-8-3-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

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

2.2. **Electron d'un groupe plus externe** : situé à droite du groupe étudié :  $\sigma = 0$

2.3. **Electrons d'un groupe plus interne** : situé à gauche du groupe étudié

#### Deux cas à distinguer :

2.3.1. **L'électron étudié appartient à un groupe [ns ; np]**

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

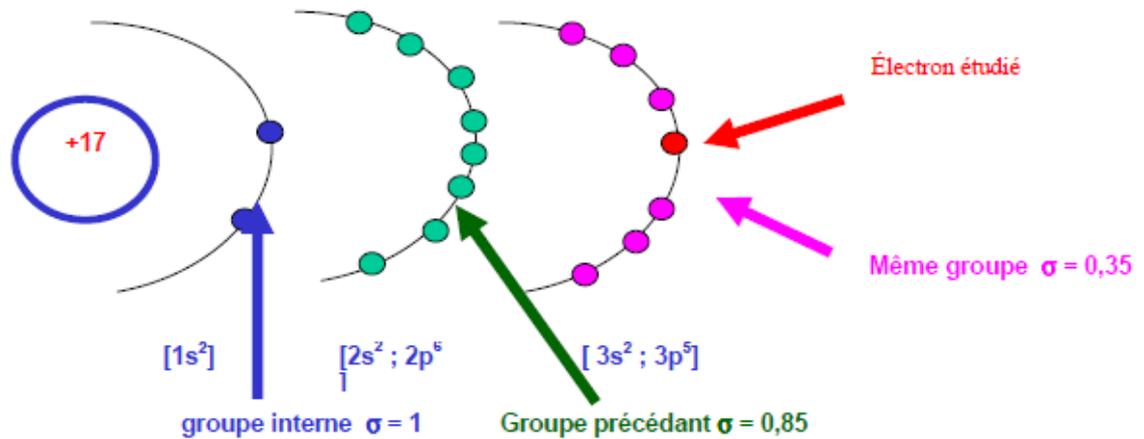
\* Les électrons des groupes plus internes (n-2) ; (n-3) etc.... ont un effet d'écran  $\sigma = 1$

### 2.3.2. L'électron étudié appartient à un groupe [n d] ou [n f]

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

#### Exemple 1 :

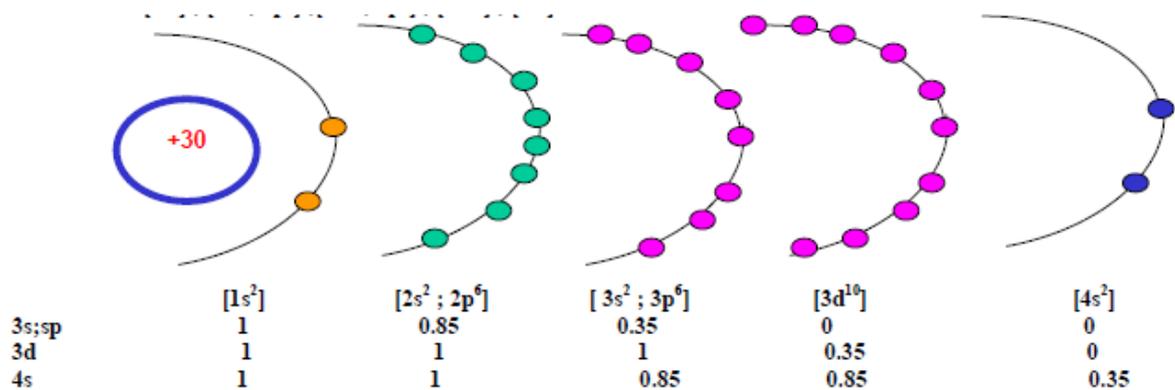
Cl : Z = 17 : [1s<sup>2</sup>] ; [2s<sup>2</sup> ; 2p<sup>6</sup>] ; [3s<sup>2</sup> ; 3p<sup>5</sup>]



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

#### Exemple 2 :

Zn : Z = 30 : [1s<sup>2</sup>] ; [2s<sup>2</sup> ; 2p<sup>6</sup>] ; [3s<sup>2</sup> ; 3p<sup>6</sup>] ; [3d<sup>10</sup>] ; [4s<sup>2</sup>]



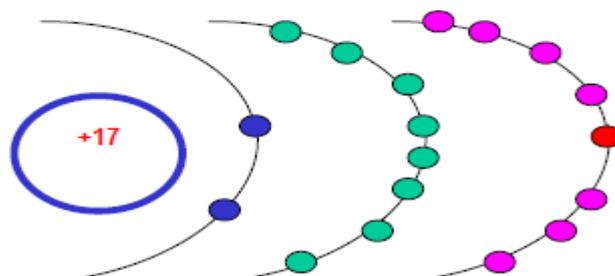
$$Z^*_{4s} = 30 - (1 * 0,35) - (18 * 0,85) - (8 * 1) - (2 * 1) = 4,35$$

$$Z^*_{3d} = 30 - (9 * 0,35) - (8 * 1) - (8 * 1) - (2 * 1) = 8,85$$

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

#### Calcul de Z\* pour les ions :

Exemple de Cl<sup>-</sup> :



$$Z^* = 17 - (7 \cdot 0,35) - (8 \cdot 0,85 - (2 \cdot 1)) = 5,75$$

### V-9-Calcul de rayon atomique :

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

hydrogénoïdes  $r = a_0 \frac{n^2}{Z}$ , avec  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ . Pour les atomes polyélectroniques on remplace  $Z$

par  $Z^*$ ,  $n$  par  $n^*$  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  $r = a_0 \frac{n^{*2}}{Z^*}$ ,  $r = a$ , avec  $n^*$  égal : 1

, pour  $n=1$ , 2 pour  $n=2$ , 3 pour  $n=3$ , 3.7 pour  $n=4$  et 4 pour  $n=5$  et 4.2 pour  $n=6$ .

### V-10- 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.

## Chapitre 6 : La classification périodique des éléments

### VI-Historique :

Au XIX<sup>e</sup> 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 masses atomiques. 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.

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																

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

### VI-1-La Classification périodique moderne :

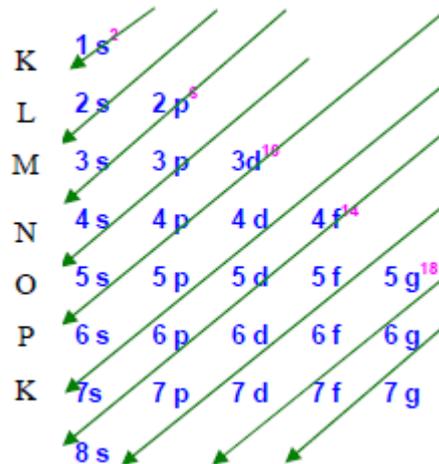
Le critère de classement des éléments n'est plus la masse atomique, mais le numéro atomique  $Z$ . On classe donc les éléments par ordre croissant de  $Z$  en respectant de plus la règle de Klechkowski.

## 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.

### VI-2-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  $1s^1$  et  $1s^2$ .

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 :  $3s^2, 3p^6$ .

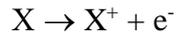
La quatrième ligne devrait contenir les éléments correspondant au remplissage de la couche N ( $n=4$ ) soit 32 au total :

$4s^2, 4p^6, 4d^{10}$  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 souscouches





L'électron unique de la couche de valence peut être perdu facilement, selon la réaction d'ionisation :



L'ion obtenu  $X^+$  est très stable car isoélectronique du gaz rare précédent

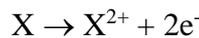
L'énergie d'ionisation  $E_i$  nécessaire pour arracher cet électron est très faible

✓ Les **alcalinos-terreux** (2ème colonne) : Mg , Ca ....

Configuration électronique  $ns^2$  avec  $n=2,3,\dots$

**Notation de Lewis  $x1$**

Les 2 électrons de la couche de valence peuvent être perdus facilement, selon la réaction :



L'ion obtenu  $X^{2+}$  est très stable car isoélectronique du gaz rare précédent.

✓ Les **halogènes** (avant dernière colonne) : F , Cl , Br , I ....

Configuration électronique  $ns^2np^5$  avec  $n=2,3,\dots$



**Notation de Lewis**

Il leur manque un électron pour avoir une couche de valence complète. Ils peuvent donc facilement capter un électron, selon la réaction :  $X + e^- \rightarrow X^-$

Leur affinité électronique est donc élevée.

✓ Les **chalcogènes** (colonne avant les halogènes) : O , S ....

Configuration électronique  $ns^2np^4$  avec  $n=2,3,\dots$



**Notation de Lewis**

Il leur manque deux électrons pour avoir une couche de valence complète. Ils peuvent donc facilement capter deux électrons, selon la réaction :  $X + 2e^- \rightarrow X^{2-}$

#### VI-4-Métaux et non métaux

H		Non métal (ou métalloïde)										Métal										He					
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
Fr	Ra	Ac																									
		Ce	Pr	Nd	P	S	Eu	Gd	Tb	Di	Ho	Er	T	Yb	Lu												
		Th	Pa	U	Np	Pu	A	C	Bk	Cf	Es	E	Md	No	Lr												

#### VI-4-1. Critères de reconnaissance chimique :

Les métaux donnent des Cations, leurs oxydes sont basiques. Exemple :  $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$  et  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Les non-métaux donnent des Anions, leurs oxydes sont acides. Exemple :  $\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-}$  et  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ . 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.

##### VI-4-1.1. Règle de Sanderson :

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

**Exemples :** Mg :  $Z = 12 = 10 + 2 \Rightarrow (\text{Ne}) 3s^2$ , 2 électrons sur  $n=3$  et appartient à la période 3  $\Rightarrow 2 < 3 \Rightarrow$  Mg est un métal.

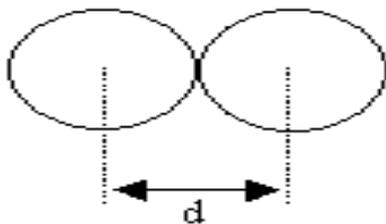
Bi :  $Z = 83 = 54 + 15 \Rightarrow (\text{Xe}) 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ , 5 électrons sur  $n= 6$  et appartient à la période 6  $\Rightarrow 5 < 6 \Rightarrow$  Bi est un métal.

#### VI-5-Périodicité de propriétés des éléments :

##### VI-5-1-Rayon atomique :

Le rayon atomique  $R_M$  d'un élément est défini comme la moitié de la distance entre deux atomes voisins de cet élément pris dans les conditions standard.

$R_M$  diminue en traversant une période de gauche à droite et augmente en descendant un groupe.



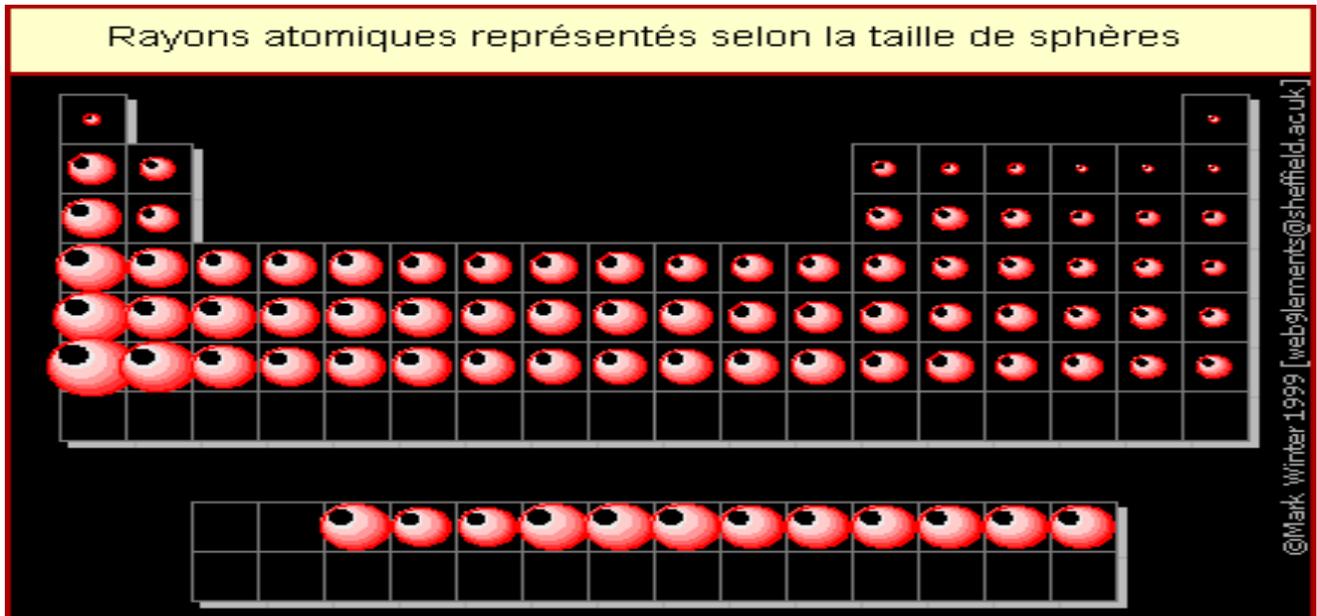
$$R_M = \frac{d}{2}$$

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

##### Explication :

Lorsque, dans une période, on évolue de gauche à droite, la charge nucléaire augmente de sorte que l'attraction nucléaire augmente elle aussi. Il s'ensuit que les rayons atomiques des éléments diminuent dans une période, de gauche à droite.

Lorsqu'on descend dans une colonne, la charge nucléaire augmente, de sorte que l'attraction nucléaire augmente elle aussi. Dès lors, on s'attend à ce que les rayons atomiques diminuent. Cela n'est pas le cas, puisque les électrons les plus externes se font abriter dans de couches nouvelles ce qui génère un effet qui l'emporte sur l'attraction nucléaire. Il s'ensuit alors que les rayons atomiques des éléments augmentent dans une colonne, de haut en bas.



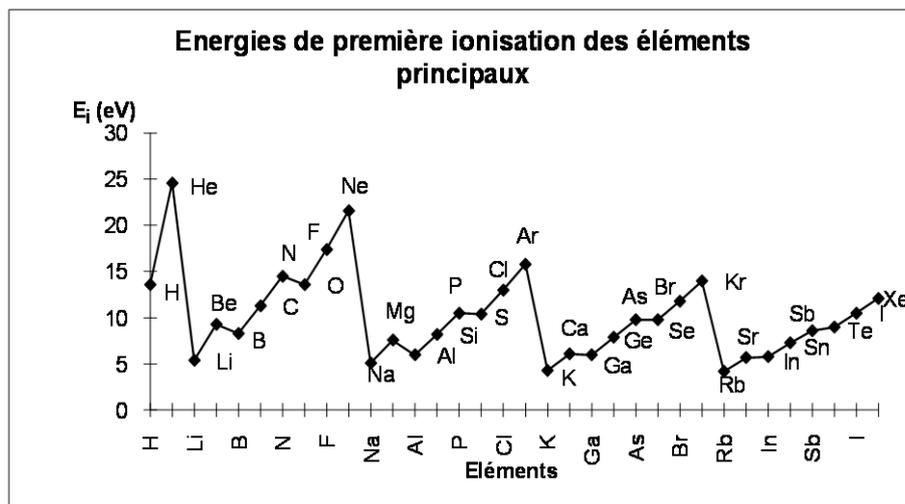
### VI-5-2-Potentiel d'ionisation :

Le potentiel d'ionisation  $I_1$  est l'énergie qu'il convient de fournir à un atome  $A$  pour lui arracher un électron.  $E_i$  est  $>0$  et est exprimée en eV ( $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ )



$I_1$  correspond au potentiel de première ionisation. Il existe, bien entendu, un potentiel de deuxième ionisation si on extrait un second électron, etc...

$I_1$  augmente en traversant une période de gauche à droite et diminue en descendant un groupe.



### Explication:

Lorsque, dans une période, on évolue de gauche à droite, le nombre d'électrons les plus externes augmente. Dès lors, l'attraction nucléaire vis-à-vis de ces électrons augmente elle aussi. Or plus cette attraction est élevée, moins facilement on arrache un de ces électrons. Il s'ensuit alors que, l'énergie de première ionisation augmente dans une période, de gauche à droite.

Lorsqu'on descend dans une colonne, l'électron à extraire est de plus en plus éloigné par rapport au noyau de l'atome. Dès lors, l'attraction nucléaire vis-à-vis de cet électron diminue. Or, plus cette attraction n'est faible, plus facilement on arrache l'électron. Il s'ensuit alors que, l'énergie de première ionisation diminue dans une colonne, de haut en bas.

### VI-5-3-Affinité électronique :

L'**affinité électronique**, parfois notée **AE** ou **A**, est la quantité d'énergie dégagée suite à la capture d'un électron par un atome en phase gazeuse.

Plus l'affinité électronique est grande plus la capture d'un électron par l'atome dégage de l'énergie et plus cette capture est stable. Une affinité électronique négative signifie au contraire qu'il faut fournir de l'énergie à l'atome pour lui arracher un électron

De façon générale pour un élément X la réaction associée à l'affinité électronique est :

(1<sup>re</sup> affinité électronique)

(2<sup>e</sup> affinité électronique)

$A_e$  est  $>0$  et est exprimée en eV ( $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ )

L'**affinité électronique** dépend à peu près des mêmes facteurs que l'énergie d'ionisation ( $Z_{\text{eff}}$ , distance noyau-électron) ; mais la symétrie sphérique est plus importante  $\rightarrow$  variation plus irrégulière de gauche à droite dans une rangée

