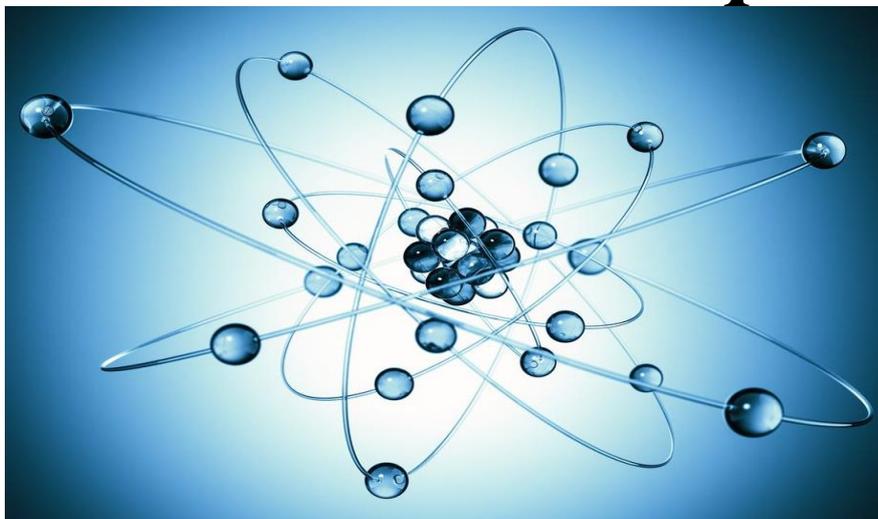




Université Mohammed V  
Faculté des Sciences  
Rabat

*Département de Chimie  
Filière SMPC – Semestre 1  
Module 3*

# *Cours d'Atomistique*



*Professeurs : Asmaa HAKAM  
Souad FERFRA  
Saloua SEBBAHI*

*Année Universitaire 2022 - 2023*

## Remerciements

Le contenu de ce polycopié est élaboré sur la base des documents suivants :

- Module Atomistique, Filière SMPC – Semestre 1, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Rabat, **F. Cherkaoui, K. Nabih & K. Marakchi**.
- Chimie : Atome, Liaison et Molécule. Licence 1 portails MIPC-BGC – Module S11C010. Année 2008 – 2009. Université de Nantes. Rédacteurs : **X. Rocquefelte, Y. Filali, E. Blart**. Responsable du module : C. Thobie.
- Chimie générale, Licence – PCEM 1 – PH1. **Pr. Elisabeth Bardez**.
- ED Chimie-Physique 1<sup>ère</sup> année – 2009/2010, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris Descartes. Enseignants : **B. Nicolai & N. Mahé**.
- Support de Cours Chimie Générale, Chapitre I – Atomistique, Université Pierre et Marie Curie, Faculté de Médecine, Pierre et Marie Curie, PCEM 1, **Prs. A. Gedeon et A. de Kozak**.
- UE1 : Chimie – Chimie Physique, Chapitre 1 : Modèles pour l'atome, Université Joseph Fourier de Grenoble, **P.-A. Gauchard**.
- Chimie, Chapitre 2 : Atomes polyélectroniques, Université Joseph Fourier, Faculté de Médecine de Grenoble, **C. Routaboul**.
- Chimie Générale, Cours 1 – Atomistique : Structure de l'atome (1/2), **Pr. F. Maurel**.
- Cours de Chimie. Chimie générale. Etude des structures. Vuibert, Paris, 4<sup>ème</sup> édition (1980) **G. Dévoré**.
- Cours de Chimie Physique. Dunod. 4<sup>ème</sup> tirage 1990. Bordas Paris 1988. ISBN 2-04-018602-6. **Paul Arnaud**.
- Chimie Générale. Introduction à la Chimie Descriptive et à la Chimie Théorique Moderne. 2<sup>ème</sup> édition Paris. Dunod 1956. **Linus Pauling**.
- Eléments de Chimie Générale. 3<sup>ème</sup> édition. Paris 1977. **Michel Suard, Brigitte Praud, Lionel Praud**.
- Principes de Chimie. Edition Française dirigée par Jacques R. Chrétien. 1988. **Harry B. Gray et Gilbert P. Haight**.

# **Plan du cours**

## **Chapitre I**

Notions sur la structure microscopique de la matière

## **Chapitre II**

Modèle quantique de l'atome - Modèle de Bohr

## **Chapitre III**

Modèle ondulatoire de l'atome - Notions de mécanique quantique

## **Chapitre IV**

Classification périodique des éléments

# CHAPITRE I :

## NOTIONS SUR LA STRUCTURE MICROSCOPIQUE DE LA MATIERE

### I- Structure atomique et nucléaire de la matière

#### I.1- Découverte de l'électron

*I.1.1- Expérience de W. Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques*

*I.1.2- Expérience de J. Perrin : les particules ont une masse et portent une charge négative*

*I.1.3- Expérience de J.J. Thomson : Détermination du rapport  $|e|/m$*

*I.1.4- Expérience de R. Millikan : Détermination de la charge  $|e|$  de l'électron et déduction de sa masse*

#### I.2- Découverte des protons et des neutrons

#### I.3- Caractéristiques de l'électron, du proton et du neutron

### II- Constitution de l'atome : modèle de Rutherford

#### II.1- Notation symbolique des nucléides

#### II.2- Notion d'ions

#### II.3- Notions de mole, masse molaire, unité de masse atomique

*II.3.1- Notion de mole – Nombre d'Avogadro*

*II.3.2- Notion de masse molaire*

*II.3.3- Calcul du nombre de moles ( $n$ )*

*II.3.4- Unité de masse atomique ( $u$ )*

### III- Notion d'isotopie

#### III.1- L'abondance relative des différents isotopes

#### III.2- Isotopes radioactifs

### IV- Radioactivité : réactions nucléaires

#### IV.1- Etude de la stabilité des isotopes

#### IV.2- Définition de la radioactivité

*IV.2.1- Radioactivité naturelle*

*IV.2.2- Radioactivité artificielle*

#### IV.3- Lois de conservation : Lois de SODDY

#### IV.4- Types de rayonnements radioactifs

*IV.4.1- Radioactivité  $\alpha$  (alpha)*

*IV.4.2- Radioactivité  $\beta^-$  (bêta  $^-$ )*

*IV.4.3- Radioactivité  $\beta^+$  (bêta  $^+$ )*

*IV.4.4- Radioactivité  $\gamma$  (gamma)*

#### IV.5- Fission et fusion nucléaires

*IV.5.1- Fission des noyaux lourds*

*IV.5.2- Fusion des noyaux légers*

#### IV.6- Loi de décroissance radioactive

*IV.6.1- Décroissance exponentielle*

*IV.6.2- Demi-vie d'un radioélément*

*IV.6.3- Activité d'une source radioactive*

#### IV.7- Application : Datation au carbone 14

#### IV.8- Noyau, masse, énergie

*IV.8.1- Équivalence masse-énergie*

*IV.8.1.1- Unité de masse atomique*

*IV.8.1.2- Unité d'énergie*

*IV.8.1.3- Relation d'équivalence masse-énergie / Relation d'Einstein*

***IV.8.2- Défaut de masse - Énergie de liaison***

*IV.8.2.1- Défaut de masse*

*IV.8.2.2- Énergie de liaison ( $E_l$ )*

*IV.8.2.3- Énergie de liaison par nucléons ( $E_l/A$ ) – Courbe d'Aston*

***IV.8.3- Bilan de masse et Énergie libérée par une réaction nucléaire***

# CHAPITRE I :

## NOTIONS SUR LA STRUCTURE MICROSCOPIQUE DE LA MATIERE

### I- Structure atomique et nucléaire de la matière

La matière est formée à partir de grains élémentaires appelés atomes. Le mot atome étant la plus petite particule possible d'un élément selon **John DALTON** (*Chimiste Physicien Britannique 1766-1844*). Il vient du Grec « *atomos* » qui signifie insécable (indivisible) et du latin « *atomus* ». Les atomes diffèrent par leurs structures et leurs masses. Ils sont eux-mêmes fragmentés en particules élémentaires de très petites dimensions : les **électrons**, les **protons** et les **neutrons**. Ces deux derniers, appelés **nucléons**, forment le **noyau** de l'atome. La découverte de ces trois particules se situe entre 1875 et 1910.

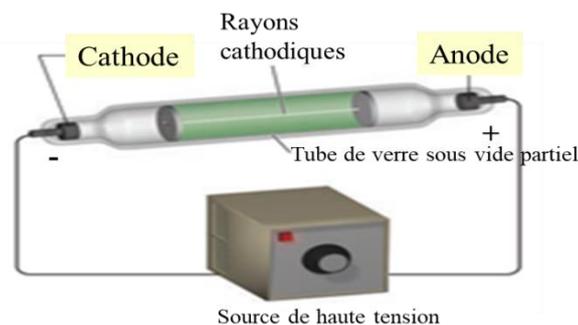
#### I.1- Découverte de l'électron

La mise en évidence de l'électron a été faite par **Joseph John THOMSON** (*Physicien Anglais 1856-1940 Prix Nobel 1906*) et son équipe de physiciens britanniques en 1897. Cette découverte est le résultat d'une **série d'expériences** sur les rayons cathodiques menées avec les tubes de **Crookes** (*William CROOKES, Chimiste Physicien Britannique 1832-1919*) et a été prédite par **George Johnstone STONEY** (*Physicien Irlandais 1826-1911*) en 1874.

##### I.1.1- Expérience de W. Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques

Cette expérience fût réalisée en 1879 dans un tube à décharge (figure I.1). En effet, lorsqu'on établit une forte différence de potentiel (environ 1000 volts par cm) entre les deux électrodes métalliques placées aux extrémités d'une ampoule de verre (tube de Crookes) contenant un gaz et dans laquelle on peut progressivement réduire la pression, on observe divers phénomènes :

- ✓ A pression atmosphérique, le courant ne passe pas. Le gaz n'est donc pas conducteur d'électricité.
- ✓ Pour une pression comprise entre 0,1 et 0,01 atmosphère, le gaz devient luminescent.
- ✓ Pour une pression inférieure à 0,01 atmosphère, le verre de l'ampoule opposé à l'électrode négative (cathode) devient fluorescent. Cette fluorescence est due, selon Crookes, à l'impact sur le verre de « rayons » invisibles issus de la cathode. Ce sont les **rayons cathodiques**.



**Figure I.1** : Expérience des rayons cathodiques (Crookes, 1879)

Thomson a démontré que ces rayons étaient en fait des faisceaux de particules dont les propriétés sont les suivantes : ils se propagent de façon rectiligne et perpendiculaire à la cathode ; ils sont constitués de particules qui transportent de l'énergie et ils sont indépendants de la composition du matériau qui les émet (la cathode).

### ***1.1.2- Expérience de J. Perrin : les particules ont une masse et portent une charge négative***

**Jean Baptiste PERRIN** (*Physicien Chimiste Français 1870-1942 Prix Nobel 1926*) a mis en évidence en 1895, qu'il s'agit non d'un rayonnement, mais d'un flux de particules capables par leur impact de communiquer un mouvement à un objet. **Ces particules ont donc une masse.**

Jean Perrin a montré de plus, en observant les déviations subies par la trajectoire de ces particules sous l'action d'un champ électrique ou d'un champ magnétique, qu'elles portent **une charge électrique négative.**

Toutes ces observations montrent clairement qu'il y a présence d'une nouvelle particule, constituant universel de la matière, émise par la cathode. Stoney, en 1891, a donné le nom **d'électron** à cette particule.

### ***1.1.3- Expérience de J.J. Thomson : Détermination du rapport $|e|/m$***

Grâce aux lois de l'électromagnétisme, **Thomson** a pu déterminer en 1898, la valeur du rapport entre la charge et la masse de l'électron, et montrer qu'il est le même quels que soient le gaz de l'ampoule ou le métal de la cathode.

Ainsi, 
$$\frac{|e|}{m} = 1,759 \cdot 10^{11} \text{ Coulomb/kg}$$

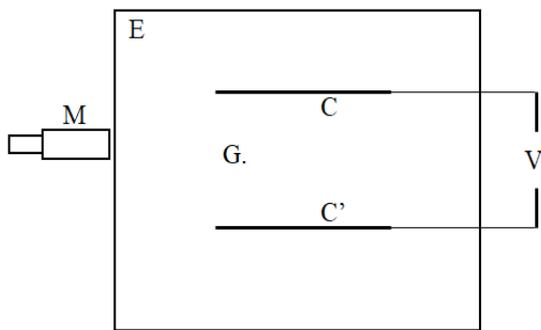
### ***1.1.4- Expérience de R. Millikan : Détermination de la charge $|e|$ de l'électron et déduction de sa masse***

Quelques années plus tard, en 1908, **Robert Andrews MILLIKAN** (*Physicien Américain 1868-1953 Prix Nobel 1923*) a pu calculer la valeur de la charge de l'électron en étudiant les mouvements de fines gouttelettes d'huiles électrisées entre les armatures d'un condensateur horizontal (figure I.2). La valeur absolue de cette charge représente la plus petite charge électrique qui puisse exister. Toute charge électrique ne peut donc être, en valeur absolue, qu'un multiple entier de celle de l'électron. Les chimistes l'utilisent souvent comme **charge-unité** et la désignent par le symbole 'e'.

Connaissant le rapport  $|e|/m$  et la charge élémentaire  $|e|$ , il est aisé de déduire la masse de l'électron. Cette masse est très faible. Elle est 1835 fois plus petite que celle du plus léger des atomes, celui de l'hydrogène.

$$q_e = -e = -1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$m_e = 9,1093897 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$



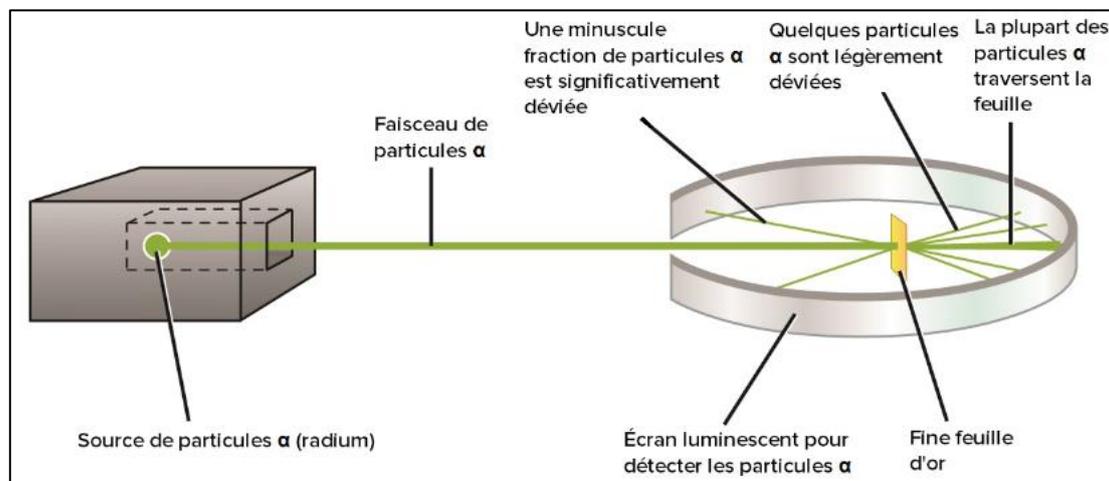
\* C et C': plaques métalliques entre lesquelles existe un champ électrique variable  
 \* G: gouttelette d'huile électrisée  
 \* E: enceinte vide d'air pour éviter les perturbations par les chocs des molécules de l'air sur la gouttelette d'huile  
 \* M: microscope d'observation  
 Le mouvement naturel de chute libre de la gouttelette d'huile est modifié (accélééré, ralenti, stoppé ou inversé) selon la valeur et le signe de la charge qu'elle porte et selon le sens de l'intensité du champ électrique.

**Figure I.2 :** Expérience de la goutte d'huile de Millikan (1908)

## I.2- Découverte des protons et des neutrons

La découverte des électrons, particules négatives et très légères, conduit à se poser deux questions. D'où vient sa neutralité ? et où réside la masse de l'atome ?

En 1911, **Lord Ernest RUTHERFORD** (*Physicien Anglais 1871-1937 Prix Nobel 1911*) montra expérimentalement la structure lacunaire de la matière et proposa un schéma de l'atome. Pour cela, il bombarde une mince feuille d'or, d'épaisseur voisine du micromètre, par un faisceau de particule alpha ( $\alpha$ ) (noyaux d'hélium, particules chargées positivement,  $\text{He}^{2+}$ ) provenant de la désintégration du radium, corps radioactif (figure I.3).



**Figure I.3 :** Schéma de l'expérience de Rutherford

Rutherford observa que la majorité des particules  $\alpha$  passe à travers la feuille sans être déviée et frappent un écran fluorescent placé parallèlement à la feuille d'or. Toutefois, certaines particules sont violemment déviées et retournent du côté de la source en produisant des scintillations sur l'écran, loin de l'axe. A partir de ces deux constatations, deux conclusions ont été tirées :

- ✓ L'atome est essentiellement constitué de vide ; d'où le fort taux de passage des particules alpha à travers la feuille d'or.

- ✓ L'atome, électriquement neutre, est constitué d'une partie chargée positivement qui repousse les particules alpha.

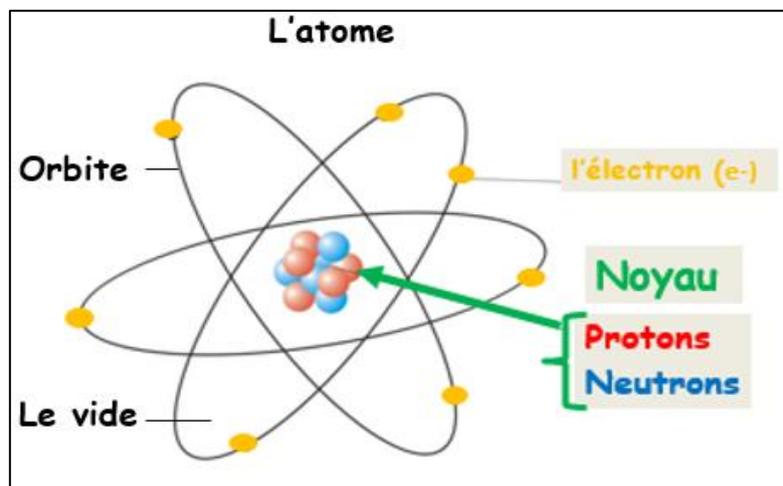
L'interprétation complète des résultats de cette expérience amena Rutherford à conclure que dans la matière (en l'occurrence, dans la feuille d'or) la masse est concentrée dans des particules très distantes les unes des autres par rapport à leurs dimensions, et chargées positivement : ce sont les **noyaux des atomes**.

Après la mise en évidence des noyaux atomiques, on s'est aperçu que ceux-ci ne sont pas des particules simples. Ils sont eux-mêmes constitués de deux types de particules étroitement liées, appelées **nucléons** et présentes en nombre variable. Ce sont les **protons** et les **neutrons**.

Tous ces phénomènes ont conduit Rutherford à proposer la structure suivante pour l'atome. Ainsi, dans l'atome, il y a un "**noyau**", positif de masse élevée, tout petit, de diamètre  $\approx 10^{-4}$  Å, environ 10 000 fois plus petit que l'atome lui-même, autour duquel gravitaient des électrons sur des trajectoires circulaires chargés négativement, de masse très faible (figure I.4). Cette expérience permet de définir le **numéro atomique Z** de l'atome : c'est le nombre de charges élémentaires du noyau soit :

$$Z = \frac{Q}{e}$$

Où **Q** est la charge du noyau et **e** la charge élémentaire ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  coulomb).



**Figure I.4** : Description schématique de l'atome selon Rutherford

### I.3- Caractéristiques de l'électron, du proton et du neutron

**De point de vue masse**, le proton et le neutron sont deux types de particules lourdes (hadrons). L'électron est une particule légère (lepton). Sa masse est **négligeable** par rapport à celles des protons et des neutrons. Elle est 1836 fois plus faible que celle du proton et 1839 fois plus faible que celle du neutron. A titre approximatif, nous pouvons retenir que la masse d'un atome, appelée **masse atomique**, est **pratiquement égale** à celle du noyau.

$$\begin{aligned}
& M \text{ (atome) (en kg)} \\
& = (\text{nombre d'électrons} \times m_e) + (\text{nombre de protons} \times m_p) + (\text{nombre de neutrons} \times m_n) \\
& \approx (\text{nombre de protons} \times m_p) + (\text{nombre de neutrons} \times m_n) \\
& \approx \text{masse du noyau}
\end{aligned}$$

$m_e$ ,  $m_p$  et  $m_n$  sont respectivement les masses de l'électron, du proton et du neutron.

**De point de vue charge**, le noyau d'un élément de numéro atomique  $Z$ , renfermant  $Z$  protons et un nombre variable de neutrons, possède une charge  $+Ze$ . Etant donné que le proton a une charge  $+e$  et le neutron, une particule non chargée.

Nous retenons alors, au niveau de l'atome, que l'électron et le proton ont des charges égales en valeur absolue. Alors que le proton et le neutron possèdent des masses pratiquement égales. Ces principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1** : Les principales caractéristiques de l'électron, du proton et du neutron

Particule	Symbole	Charge (en C)	Masse (en kg)
Electron	$e^-$	$-e = -1,60219 \cdot 10^{-19}$	$9,1094 \cdot 10^{-31}$
Proton	P	$+e = +1,60219 \cdot 10^{-19}$	$1,672614 \cdot 10^{-27}$
Neutron	N	0	$1,674920 \cdot 10^{-27}$

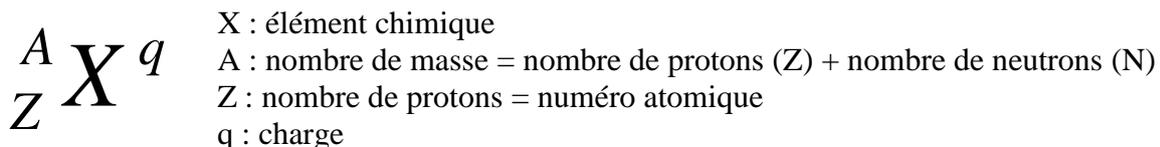
## II- Constitution de l'atome : modèle de Rutherford

Avec ces trois particules fondamentales, électron, proton et neutron, on peut construire un nouveau modèle de l'atome (modèle de Rutherford) dont l'interprétation sera illustrée dans le chapitre II.

### II.1- Notation symbolique des nucléides

Un **nucléide** est un type d'atome (ou de noyau atomique) caractérisé par le nombre de protons et de neutrons qu'il contient ainsi que par l'état d'énergie nucléaire dans lequel il se trouve. Environ 300 nucléides naturels existent dans l'univers pour 92 éléments chimiques. D'autres ont été fabriqués artificiellement par des réactions nucléaires.

La notation symbolique des nucléides est donnée comme suit :



## II.2- Notion d'ions

L'atome dans son état fondamental est électriquement neutre : le proton et l'électron portent des charges électriques égales en valeur absolue ( $1,60219 \cdot 10^{-19} \text{C}$ ). Le nombre d'électrons est donc égal au nombre de protons ( $Z$ ). Cependant, un atome peut gagner (ex.  $\text{Br}^-$  ;  $\text{Cl}^- \dots \text{O}^{2-} \dots$ ) ou perdre (ex.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} \dots$ ) un ou plusieurs électrons, notamment au cours de réactions chimiques. Dans ce cas, il n'est plus neutre et devient un ion (**cation  $\text{X}^{n+}$  ou anion  $\text{X}^{n-}$** ).

Les cations sont chargés positivement (perte d'électrons) alors que les anions sont chargés négativement (gain d'électrons).

## II.3- Notions de mole, masse molaire, unité de masse atomique

### II.3.1- Notion de mole – Nombre d'Avogadro

La taille minuscule des atomes et leur masse extrêmement faible fait qu'il y a toujours un grand nombre d'atomes dans le moindre échantillon de matières. Il fallait introduire une nouvelle échelle pour manipuler des entités très petites. Les chimistes ont donc introduit la **mole** qui correspond à la **quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a dans 12 g de carbone-12**.

Or la masse d'un atome de carbone-12 est la somme des masses de ses divers constituants.

$$\begin{aligned} m(^{12}\text{C}) &= 6 \times m(\text{proton}) + 6 \times m(\text{neutron}) + 6 \times m(\text{électron}) \\ &= 1,992672 \cdot 10^{-26} \text{ kg} = 1,992672 \cdot 10^{-23} \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{cases} 1 \text{ atome } ^{12}\text{C} & \xrightarrow{\text{pèse}} & 1,992672 \cdot 10^{-23} \text{ g} \\ x \text{ atomes } ^{12}\text{C} & \xrightarrow{\text{pèsent}} & 12,0000000 \text{ g} \end{cases} \Rightarrow x \text{ atomes} = \frac{12,0000000}{1,992672 \cdot 10^{-23}} = 6,022045 \cdot 10^{23}$$

La mole est définie alors par la quantité de matière contenant  **$6,022045 \cdot 10^{23}$**  entités (entité : atome, molécule, ion, électron, ...). Ce nombre, noté  $N_A$  ou  $N$ , est connu sous le nom du **nombre d'Avogadro** (*Amedeo AVOGADRO, Physicien Chimiste Italien 1776-1856*).

$$N_A = \frac{12,000}{1,992672 \cdot 10^{-23}} = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

La définition de la mole nous permet alors de calculer soit le nombre de particules (entités :  $x$ ) soit le nombre de moles ( $n$ ) selon :

$$\begin{cases} 1 \text{ mole} & \rightarrow N_A \text{ particules} \\ n \text{ moles} & \rightarrow x \text{ particules} \end{cases} \Rightarrow n = \frac{x}{N_A} \quad \text{ou} \quad x = n \times N_A$$

Le symbole de la mole est '**mol**' et le nombre de moles est représenté par la lettre '**n**'.

### II.3.2- Notion de masse molaire

La **masse molaire atomique** d'un élément ou la masse d'une **mole d'atomes** est la masse atomique relative exprimée en gramme par mole. On définit de même pour une molécule, une **masse molaire moléculaire** ou la masse d'une **mole de molécules**. Elle est calculée en effectuant la somme des masses molaires atomiques des atomes qui constituent la molécule. Le symbole de la masse molaire est '**M**' et son unité est le gramme/mole (**g/mol**).

### II.3.3- Calcul du nombre de moles (n)

Selon les données, en **nombre de particules** ou en **masse** ou encore en **volume**, trois formules permettent de calculer le nombre de moles '**n**'.

	nombre de particules (x)	Masse (m en g)	Volume (V en L)
nombre de moles (n en mol)	$n = \frac{x}{N_A} \Rightarrow x = n \times N_A$	$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = n \times M$	$n = \frac{V}{V_M} \Rightarrow V = n \times V_M$

Avec **M** : masse molaire en grammes/mol et **V<sub>M</sub>** : volume molaire en litre/mol.

### II.3.4- Unité de masse atomique (uma)

Par définition, une unité de masse atomique (uma) est égale à  $\frac{1}{12}$  de la masse d'un atome de carbone-12 ( $^{12}\text{C}$ ).

$$1 \text{ uma} = \frac{\text{masse de l'atome de } ^{12}_6\text{C}}{12}$$

### Détermination de la masse de l'atome de carbone-12

Par convention, la masse d'une mole d'atome de  $^{12}\text{C}$  est fixée à 12,00000 g exactement.

$$\Rightarrow \begin{cases} N_A \text{ atomes (1 mole)} & \rightarrow 12,00000 \text{ g} \\ 1 \text{ atome de } ^{12}_6\text{C} & \rightarrow m \text{ g} \end{cases} \Rightarrow m = \frac{12}{N_A}$$

$$1 \text{ uma} = \left( \frac{\text{masse d'un atome de } ^{12}\text{C}}{12} \right) = \frac{12}{N_A} = \frac{1}{N_A} = 1,6605654 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} 1 \text{ uma} & \rightarrow 1,6605654 \cdot 10^{-24} \text{ grammes} \\ \text{masse (uma)} & \rightarrow \text{masse (grammes)} \end{cases}$$

### Masses des particules élémentaires :

\* masse du proton :  $m_p = 1,007277 \text{ uma} = 1,672614 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

\* masse du neutron :  $m_n = 1,008665 \text{ uma} = 1,674920 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

\* masse de l'électron :  $m_e = 0,0005486 \text{ uma} = 9,108 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

**Masse du Proton  $\approx$  Masse du Neutron  $\approx$  1 uma**

### III- Notion d'isotopie

Le noyau d'un élément de numéro atomique  $Z$  renferme  $Z$  protons et un nombre variable de neutrons. D'où la notion d'isotopie. Le terme isotope vient du grec 'isos topos' signifiant même place dans la classification périodique des éléments.

Les isotopes sont donc des éléments possédant le même nombre de protons ( $Z$ ) (donc même numéro atomique  $Z$ , donc même place dans la classification) mais un nombre de neutrons ( $N$ ) différent et par conséquent des nombres de masse ( $A$ ) différents et des masses atomiques différentes.

Exemple : les isotopes de l'hydrogène :



Dans la nature, un élément peut avoir un ou plusieurs isotopes. Pour la majorité des atomes, un seul des isotopes existant est présent en quantité appréciable, les autres isotopes étant seulement présents à l'état de traces.

#### III.1- L'abondance relative des différents isotopes

On désigne par **abondance naturelle** le pourcentage en nombre d'atomes de chacun des isotopes présents dans le mélange naturel. Cette abondance est équivalente à la fraction molaire de chaque isotope stable. Dans la nature, l'**abondance** des isotopes est fixe. Nous parlons également de **prépondérance** ou de **pourcentage isotopique**.

La masse molaire atomique d'un élément est la moyenne des différentes masses en tenant compte de leur prépondérance. Elle est calculée à partir du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} M = \frac{\sum (P_i \times M_i)}{100} \\ \sum P_i = 100 \end{cases} \quad \text{Avec} \quad \begin{array}{l} M_i : \text{la masse molaire atomique de l'isotope } i \\ P_i : \text{son abondance exprimée en \%} . \end{array}$$

#### III.2- Isotopes radioactifs

Pour certains éléments, il existe des isotopes naturels ou artificiels instables appelés radioactifs. En raison de leur instabilité, leur abondance varie au cours du temps et n'est donc jamais précisée. Ainsi à titre d'exemple, deux isotopes radioactifs du carbone existent, le carbone 14 (6 protons, 8 neutrons) et le carbone 11 (6 protons, 5 neutrons). Cela nous amène à discuter la stabilité des atomes et particulièrement de celle de leur noyau. C'est la notion de la radioactivité. On utilise les isotopes radioactifs dans diverses applications. En médecine, par exemple, le rayonnement qu'émettent ces isotopes permet de les suivre et de vérifier leur localisation dans les organes. Nous n'entrerons pas ici dans le détail, mais nous énoncerons simplement les principaux résultats concernant cette branche importante de la physique.

## IV- Radioactivité : réactions nucléaires

La radioactivité n'a pas été inventée par l'homme. C'est un phénomène naturel qui a été découvert à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. La radioactivité est un terme utilisé par **Marie CURIE** (*Physicienne Chimiste Polonaise 1867-1934 Prix Nobel 1903*) pour décrire le mystérieux effet de l'uranium. C'est un déséquilibre des forces internes du noyau entraînant l'émission de rayonnement ionisant.

C'est par hasard qu'en 1896, quinze ans avant que Rutherford ne conclue à l'existence du noyau, qu'**Antoine Henri BECQUEREL** (*Physicien Français 1852-1908 Prix Nobel 1903*) observa pour la première fois, un phénomène purement nucléaire.

Il constata que des composés d'uranium émettent des rayons invisibles capables de traverser un cache opaque à la lumière et d'impressionner une plaque photographique.

Peu après, **Pierre CURIE** (*Physicien Français 1859-1906 Prix Nobel 1903*) et **Marie CURIE** montrèrent que des minerais d'uranium contiennent également des traces de polonium ( $Z = 84$ ) et de radium ( $Z = 88$ ), éléments beaucoup plus radioactifs que l'uranium ( $Z = 92$ ).

On découvrit par la suite maintes autres espèces nucléaires radioactives ou radio-isotopes. Une désintégration radioactive est due à la fission d'un noyau en parties avec émission de rayonnements  $\alpha$  (noyaux d'hélium),  $\beta$  (électrons) et  $\gamma$  (rayonnement électromagnétique). On distingue les radioactivités naturelle et artificielle.

### IV.1- Etude de la stabilité des isotopes

La stabilité des isotopes est représentée par une courbe dont les axes sont le **nombre de protons Z** en abscisse et le **nombre de neutrons N** en ordonnée. On obtient une répartition des noyaux stables le long d'une ligne qui s'écarte de la bissectrice ( $N=Z$ ) (figure I.5). En principe, les noyaux stables (environ 300) entourent la courbe de près alors que les noyaux instables (environ 3000) comme les noyaux radioactifs ou radionucléides s'en écartent d'avantage. En s'intégrant, les noyaux radioactifs se rapprochent de la courbe de stabilité par l'émission de rayonnements radioactifs énergétiques.

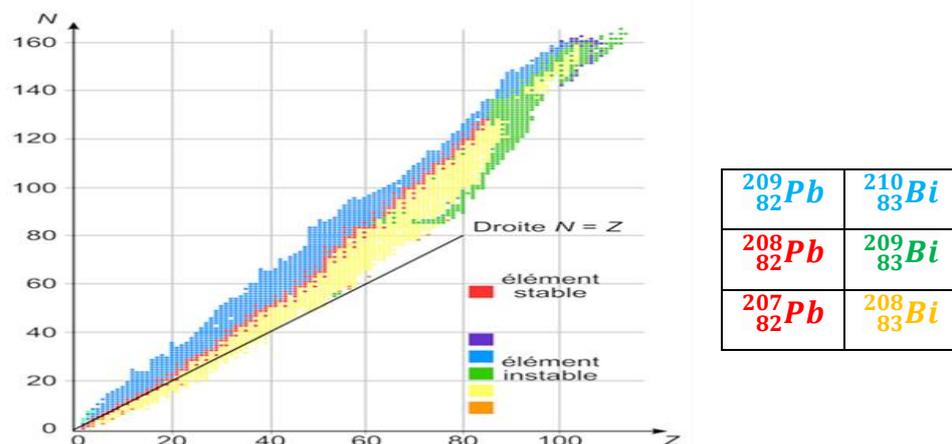


Figure I.5 : Diagramme de stabilité des isotopes

La stabilité des noyaux dépend du **rapport N/Z**

- Pour les noyaux légers (excepté H) ( $Z < 30$ ), le nombre de neutrons est à peu près égal à celui des protons. Les isotopes stables suivent à peu près la droite  $Z = N$  (figure I.5).

- Lorsque  $Z$  augmente ( $Z > 30$ ), les isotopes stables contiennent un nombre de neutrons plus élevé que celui des protons ( $N > Z$ ). Ceci pourrait être expliqué simplement en considérant que les protons chargés positivement se repoussent. L'ajout de neutrons stabilise les nucléides par un effet de "dilution" des charges positives qui en étant plus éloignées les unes des autres auront tendance à moins se repousser. Plus le nombre de protons augmente et plus le nombre de neutrons devra augmenter pour que le nucléide soit stable. Si le nombre de protons devient trop élevé ( $Z > 83$ ), l'effet de dilution des charges devient **inefficace** et il n'existe plus de noyaux stables. Notons également que le fait que les noyaux des atomes soient stables implique obligatoirement l'existence de forces d'intensité plus grande que celle de la force électrostatique de Coulomb qui, si elle était seule, détruirait le noyau.

## IV.2- Définition de la radioactivité

La **radioactivité** est le phénomène nucléaire **spontané, aléatoire** au cours duquel un noyau père  ${}^A_ZX$  instable se désintègre en un noyau fils  ${}^{A'}_{Z'}Y$  stable accompagné d'une émission de particules  ${}^a_zp$  et de rayonnement électromagnétique selon l'équation :



La radioactivité d'un corps peut être détectée par des **compteurs Geiger**. Elle se mesure en becquerels (**1 Bq = 1 désintégration / seconde**). On utilise aussi le curie (**Ci**) comme unité de radioactivité :

$$1\text{Bq} = 27 \times 10^{-12} \text{ Curies} \quad \text{ou} \quad 1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

La radioactivité nucléaire peut être naturelle ou artificielle.

### IV.2.1- Radioactivité naturelle

La **radioactivité naturelle**, découverte en 1896 par Becquerel, Pierre et Marie Curie, est celle qui existe naturellement dans la nature. Ils existent 330 isotopes naturels, 270 environ sont stables, les autres se désintègrent spontanément.

Lorsque  $Z > 83$ , les isotopes naturels sont radioactifs. Lorsque  $Z < 83$ , il existe au moins par élément un isotope stable sauf pour le technétium (**Tc** ;  $Z=43$ ) et le prométhium (**Pm** ;  $Z=61$ ).

Le rapport entre le nombre de neutron ( $A-Z$ ) et le nombre de proton ( $Z$ ) est le facteur principal qui fixe la stabilité ou l'instabilité d'un nucléide donné. En effet, lorsque la valeur de ce rapport est supérieure ou égale à 1,5 ( $\frac{A-Z}{Z} \geq 1,5$ ), on peut prévoir que l'élément manifestera une radioactivité naturelle. Cette relation n'est applicable que pour les éléments non artificiels.

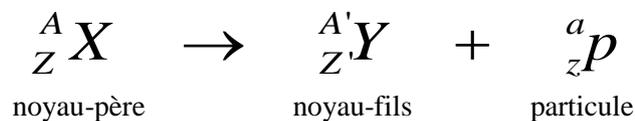
#### IV.2.2- Radioactivité artificielle

La radioactivité artificielle est celle obtenue par bombardement des noyaux atomiques par des particules (neutrons, protons, électrons, positrons, ...). Il s'agit donc d'éléments fabriqués par l'homme. Elle a été découverte en 1934 par **Irène Joliot-CURIE** (*Physicienne Chimiste Française 1897-1956*) et **Frédéric Joliot-CURIE** (*Physicien Chimiste Français 1900-1958*).

#### IV.3- Lois de conservation : Lois de SODDY

Une réaction nucléaire, en particulier une désintégration radioactive, obéit aux lois de conservation suivantes :

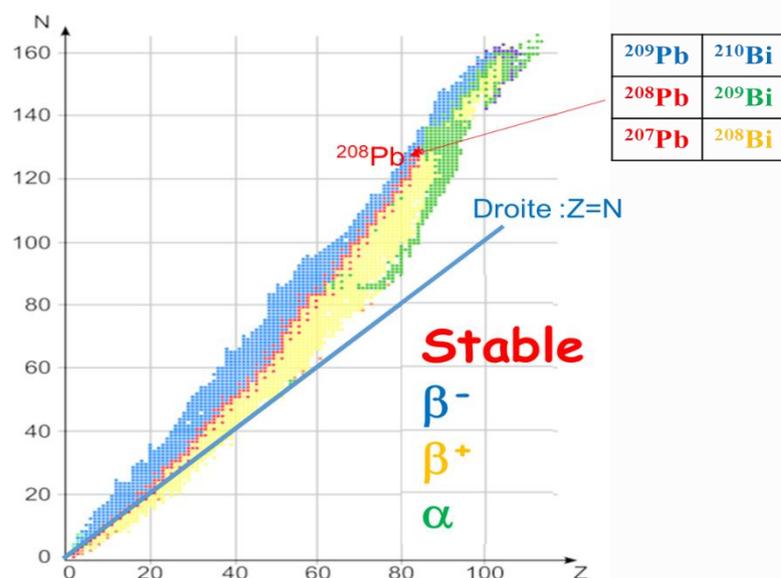
- Conservation de la charge électrique :  $Z = Z' + z$
- Conservation du nombre total de nucléons :  $A = A' + a$
- Conservation de l'énergie



Ces lois de conservation sont dites lois de **SODDY** (*Frederick SODDY Radio-Chimiste Britannique 1877-1956*).

#### IV.4- Types de rayonnements radioactifs

La courbe de stabilité des nucléides indique l'emplacement approximatif des isotopes stables ou radioactifs et fournit le type d'émission radioactive (figure I.6).

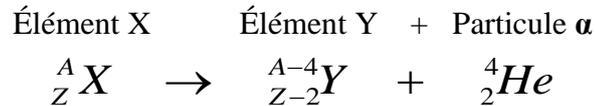


**Figure I.6** : Courbe de stabilité des nucléides

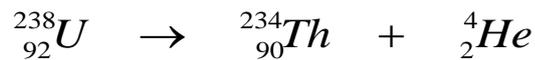
Il existe trois formes de radioactivité différentes,  $\alpha$  (alpha),  $\beta$  (bêta) et  $\gamma$  (gamma).

#### IV.4.1- Radioactivité $\alpha$ (alpha)

Cette forme de radioactivité concerne essentiellement les éléments lourds de numéro atomique  $Z > 83$  (figure I.6). Ici, le nombre des protons et celui des neutrons sont modifiés simultanément par émission de particules  $\alpha$  (noyaux d'hélium-4).



**Exemple** : l'uranium-238 est émetteur de la particule  $\alpha$  :



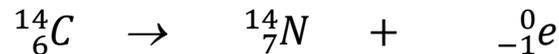
Les particules  $\alpha$  ne sont pas dangereuses pour la peau, mais dangereuses par absorption interne : inhalation, ingestion.

#### IV.4.2- Radioactivité $\beta^-$ (bêta $^-$ )

La radioactivité  $\beta^-$  concerne les atomes instables à cause d'un excès de neutrons (figure I.6). Elle se traduit par l'émission d'un électron noté  ${}^0_{-1}e$ . Pour rejoindre la vallée de stabilité, il faut que le nombre de neutrons diminue et le nombre de protons augmente.



Exemple : le carbone-14 est émetteur du rayonnement  $\beta^-$



**Remarque** : Il n'y a pas d'électrons dans le noyau, mais le noyau peut en émettre en transformant un neutron excédentaire en un proton et un électron suivant le bilan :



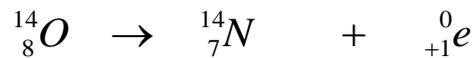
Les particules  $\beta^-$  sont assez peu pénétrantes. Elles sont arrêtées par quelques millimètres d'aluminium.

#### IV.4.3- Radioactivité $\beta^+$ (bêta $^+$ )

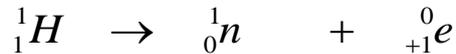
La radioactivité  $\beta^+$  concerne les atomes instables à cause d'un excès de protons (figure I.6). Elle se traduit par l'émission d'un positon noté  ${}^0_{+1}e$ . Pour rejoindre la vallée de stabilité, il faut que le nombre de protons diminue et le nombre de neutrons augmente.



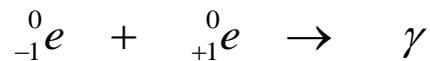
Exemple : l'oxygène-14 est émetteur du rayonnement  $\beta^+$  :



Remarque : Un positron n'existe pas dans le noyau et ne peut provenir que de la transformation d'un nucléon (proton) suivant le bilan :



Les particules  $\beta^+$  ont une durée de vie très courte. La réaction avec un électron donne de l'énergie sous forme d'un rayonnement électromagnétique  $\gamma$  suivant le bilan :



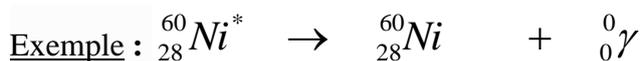
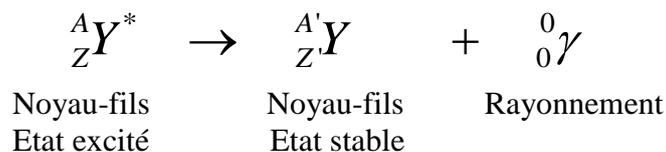
La **radioactivité  $\beta^+$**  se produit avec des nucléides obtenus artificiellement au laboratoire. C'est pourquoi on la qualifie de **radioactivité artificielle**. Les **particules  $\beta^+$**  sont plus pénétrantes et donc plus dangereuses pour la peau.

#### IV.4.4- Radioactivité $\gamma$ (gamma)

La radioactivité gamma se traduit par l'émission d'une onde électromagnétique à haute énergie sans qu'il y ait émission de particules comme c'est le cas pour la radioactivité  $\alpha$  et  $\beta$ .

Lors d'une désintégration  $\alpha$  ou  $\beta$ , le noyau fils est émis le plus souvent dans un état instable appelé état excité. Il devient stable en libérant son excédent d'énergie sous forme d'un rayonnement électromagnétique de très faible longueur d'onde  $\lambda$  (donc très énergétique) : les rayons gamma.

Il n'y a ni changement de nombre de masse **A** ni de numéro atomique **Z**. On parle souvent de désexcitation du noyau.



Les rayonnements  $\gamma$  ne sont pas directement ionisants, mais ils sont très pénétrants. Ils peuvent traverser jusqu'à 20 cm de plomb.

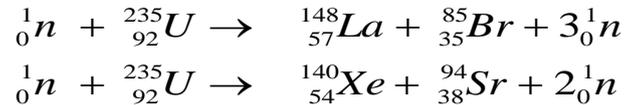
### IV.5- Fission et fusion nucléaires

La transformation des noyaux atomiques s'appelle une réaction nucléaire dont deux exemples : fission et fusion nucléaires.

#### IV.5.1- Fission des noyaux lourds

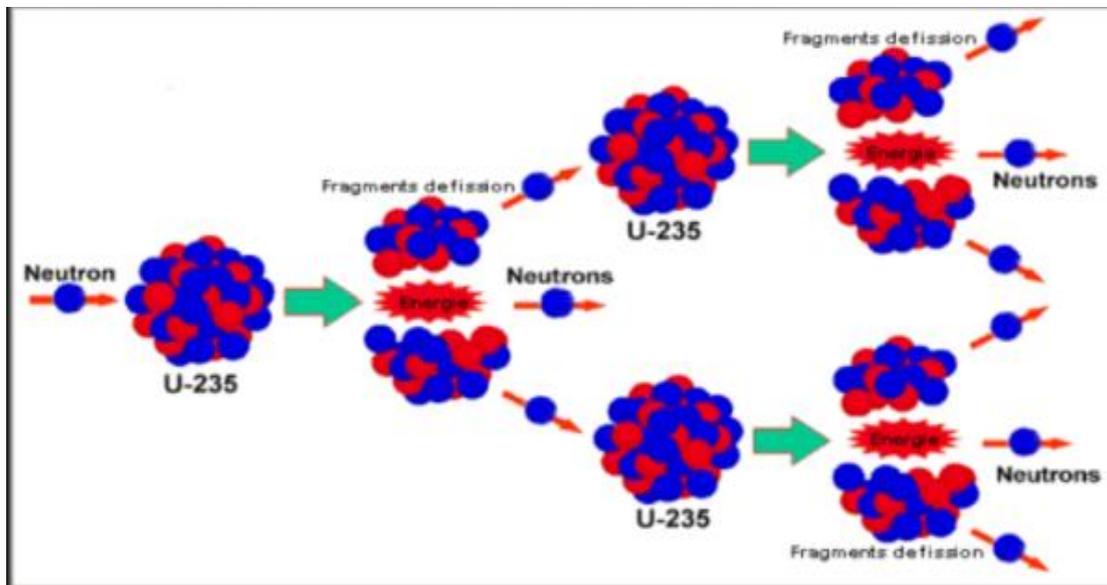
La fission est une réaction nucléaire au cours de laquelle **un noyau atomique lourd** ( $35 < Z < 60$ ) se brise pour former deux noyaux plus légers en produisant de l'énergie, du rayonnement et quelques neutrons. L'amorçage nécessite l'utilisation de neutrons comme projectile.

**Exemple** : un **neutron lent** peut s'introduire dans un noyau d'uranium-235 et y rester. Le noyau excité se scinde en deux fragments suivant une multitude de possibilités dont deux sont :



Les neutrons sortants de ces réactions sont des **neutrons rapides** et peuvent, à leur tour, donner lieu à d'autres fissions nucléaires lorsqu'on est en présence d'un nombre de noyaux  ${}^{235}\text{U}$  assez important (figure I.7). Il s'ensuit une réaction en chaîne où le nombre de fissions augmente rapidement en fonction du temps. Si la réaction en chaîne a lieu et diverge de façon incontrôlée, elle produit **une explosion de type bombe A** (testée à Hiroshima). Si, par contre, la réaction est contrôlée dans une centrale nucléaire, elle **produit de l'énergie** qui actionnera une turbine électrique.

Un neutron thermalisé est dit **neutron thermique** ou **neutron lent**. Il a une énergie cinétique inférieure à 0,025 eV et une vitesse inférieure à 2 190 m/s. On le distingue ainsi des neutrons dits **neutrons rapides** dont l'énergie est supérieure à 0,907 MeV et la vitesse supérieure à 13 170 km/s.

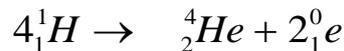


**Figure I.7** : Exemple de fission des noyaux lourds

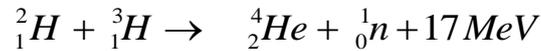
#### IV.5.2- Fusion des noyaux légers

Lors d'une réaction de fusion, deux noyaux légers s'associent pour former un noyau plus lourd. L'amorçage nécessite des températures de l'ordre de cents millions de degrés, d'où le nom de réactions thermonucléaires.

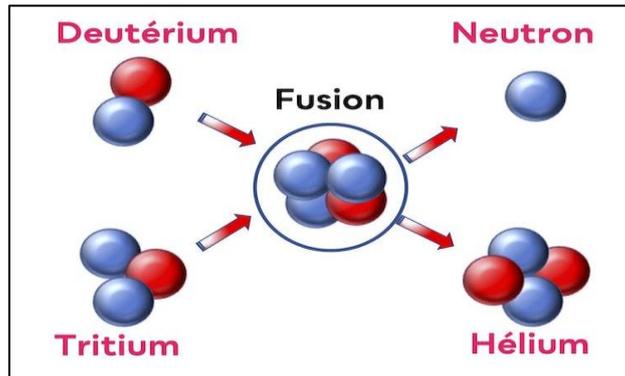
**Exemple** : L'énergie solaire a pour origine la fusion de l'hydrogène (4 **noyaux d'hydrogène**) en hélium (figure I.8) selon le **cycle de Bethe** dont le bilan est :



Dans les réacteurs de fusion thermonucléaires, la réaction est la suivante :



Cette réaction non contrôlée est utilisée dans la bombe à hydrogène.



**Figure I.8** : Exemple de fusion des noyaux légers

## IV.6- Loi de décroissance radioactive

### IV.6.1- Décroissance exponentielle

Dans un échantillon de matière radioactive constitué de noyaux radioactifs d'une espèce donnée, le nombre de noyaux  $N(t)$  décroît au cours du temps (figure I.9) et il est donné par **la loi de décroissance radioactive** :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad \text{Avec } N_0 : \text{nombre de noyaux radioactifs initialement présents}$$

$\lambda$  : constante radioactive en  $s^{-1}$

La constante radioactive  $\lambda$  est la probabilité de désintégration d'un noyau par unité de temps. Elle est caractéristique de chaque nucléide. Elle est indépendante du temps et des conditions physiques et chimiques.

L'inverse de la constante radioactive est homogène à une durée appelée **constante de temps** et notée  $\tau$  (en s).

$$\tau = \frac{1}{\lambda}$$

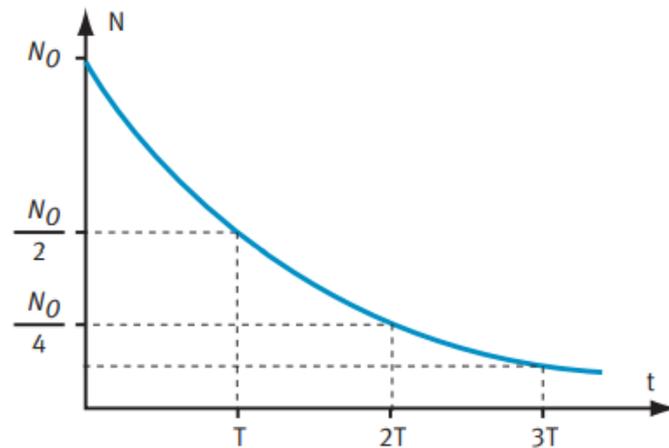
**Remarque** : La désintégration radioactive est un phénomène aléatoire. On ne peut pas, à l'échelle "microscopique", dire quand un noyau va se désintégrer. Néanmoins, à l'échelle macroscopique, on a pu établir cette loi d'évolution.

$N$  n'est pas connu exactement mais l'incertitude sur sa valeur est tout à fait raisonnable.

#### IV.6.2- Demi-vie d'un radioélément

Considérons une source radioactive contenant initialement  $N_0$  noyaux radioactifs. Pour un type de noyaux radioactifs, la **période T** ou la **demi-vie  $t_{1/2}$**  est la durée au bout de laquelle la moitié des noyaux radioactifs initialement présents dans l'échantillon s'est désintégrée (figure I.9, tableau I.2).

$$N(t_{1/2}) = \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}} \quad \Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-\lambda t_{1/2}} \quad \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{\lambda} = \tau \cdot \text{Ln}2$$



**Figure I.9 :** Loi de décroissance radioactive

**Tableau I.2 :** Relation entre N et  $t_{1/2}$

T	0	$t_{1/2}$	$2t_{1/2}$	$nt_{1/2}$
N	$N_0$	$N_0/2$	$N_0/4$	$N_0/2^n$

Selon les atomes radioactifs concernés, cette période ou demi-vie est très variable : quelques secondes, quelques heures, plusieurs jours, des centaines d'années ou des milliards d'années.

#### IV.6.3- Activité d'une source radioactive

L'activité « **A** » d'une source radioactive se mesure en becquerels. Elle est définie par le nombre moyen de désintégrations par unité de temps qui se produisent dans l'échantillon.

On calcule l'activité en multipliant la probabilité, qu'a un noyau à se désintégrer par unité de temps  $\lambda$ , par le nombre de noyaux  $N(t)$ .

$$A(t) = \frac{N_{\text{désintégration}}}{\Delta t} = -\frac{\Delta N}{\Delta t} = \lambda \cdot N(t)$$

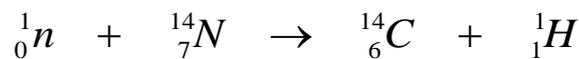
$$A(t) = \lambda \cdot N(t) = \lambda \cdot N_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-t/\tau} \quad \text{Avec} \quad A_0 = \lambda \cdot N_0$$

## IV.7- Application : Datation au carbone-14

La plus connue des techniques de datation est la datation au carbone-14. Le carbone-14 est un isotope radioactif du carbone présent en infime quantité dans l'atmosphère.

Les végétaux et les animaux assimilent en permanence du gaz carbonique formé à partir de cet isotope de la même façon qu'ils absorbent le gaz carbonique formé à partir du carbone-12 le plus abondant.

Notons que la proportion de carbone-14 par rapport au carbone-12 le plus abondant, est de l'ordre de  $10^{-12}$ . Cette proportion est à peu près constante car le carbone-14 est régénéré dans l'atmosphère selon la réaction :



En effet, le carbone-14 est constamment renouvelé. Il a pour origine des particules cosmiques provenant principalement du soleil (figure I.10). Ces particules, quand elles pénètrent dans la haute atmosphère, brisent les noyaux qu'elles rencontrent. Dans la collision, des neutrons sont libérés. Ces neutrons rencontrent, à leur tour, un noyau d'azote de l'air. Ils s'introduisent dans ce noyau, provoquant l'expulsion d'un proton et une transmutation en carbone-14.

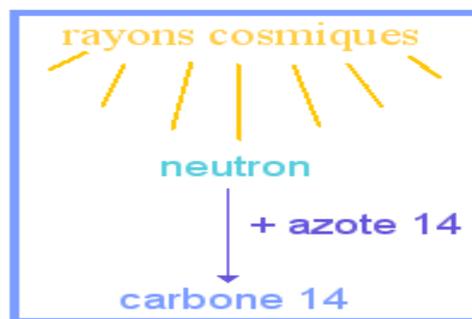


Figure I.10 : Formation du carbone-14

La désintégration du carbone-14 s'effectue sur plusieurs milliers d'années. En mesurant le taux de C-14 contenu dans un échantillon, on peut alors évaluer son âge précisément car la teneur en carbone-14 diminue de moitié tous les 5730 ans. Cet intervalle de temps est nommé période ou demi-vie.

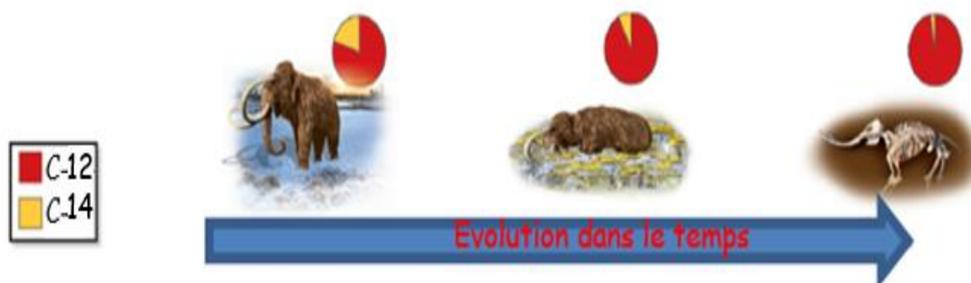


Figure I.11 : La décroissance du carbone-14

Tous les organismes vivants échangent du CO<sub>2</sub> avec l'atmosphère (les tissus fixent l'élément carbone) : **photosynthèse, respiration, alimentation...**

La proportion de **carbone-14** dans les tissus est donc **identique** à celle de l'atmosphère tant **que l'organisme est en vie**.

A leur mort, les organismes cessent de fixer l'élément carbone et la quantité de carbone-14 non régénéré diminue selon la loi de décroissance radioactive  $A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$ .



En mesurant à un instant  $t$  l'activité  $A(t)$  d'un échantillon organique mort, de masse connue, on peut déterminer son âge.

Au temps  $t_0$ ,  $A_0 = \lambda \cdot N_0$  et au temps  $t$ ,  $A = \lambda \cdot N_t$

Par conséquent,  $\frac{A}{A_0} = \frac{N_t}{N_0}$

Et comme  $N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow \frac{A}{A_0}$  devient  $\frac{A}{A_0} = \frac{N_t}{N_0} = \frac{N_0 e^{-\lambda t}}{N_0} = e^{-\lambda t}$

$$\frac{A}{A_0} = e^{-\lambda t} \Rightarrow -\lambda t = \text{Ln}\left(\frac{A}{A_0}\right) \Rightarrow \lambda t = \text{Ln}\left(\frac{A_0}{A}\right) \Rightarrow t = \frac{1}{\lambda} \text{Ln}\left(\frac{A_0}{A}\right)$$

Et comme  $\lambda = \frac{\text{Ln}2}{T}$  on obtient  $t = \frac{T}{\text{Ln}2} \text{Ln}\left(\frac{A_0}{A}\right)$

La quantité de carbone-14 restant dans un échantillon est encore mesurable jusqu'à 50 000 ans environ.

## IV.8- Noyau, masse, énergie

### IV.8.1- Équivalence masse-énergie

#### IV.8.1.1- Unité de masse atomique

Pour travailler à l'échelle de l'atome, le kilogramme est une unité inadaptée en physique nucléaire. On définit pour cela l'unité de masse atomique de symbole *uma*. Sa description est illustrée dans le paragraphe II.3.4.

**Remarque :** la masse atomique et la masse molaire d'un élément ont la même valeur avec l'**uma** comme unité de la **masse atomique** et le **gramme/mol** comme unité de la **masse molaire**.

Les relations entre la masse atomique et la masse molaire de l'élément carbone à titre d'exemple sont données comme suit :

Masse molaire atomique de  $^{12}_6\text{C} = N_A \times \text{masse de l'atome de } ^{12}_6\text{C}$

$\Rightarrow$  Masse du noyau de  $^{12}_6\text{C} = \text{Masse molaire atomique de } ^{12}_6\text{C} / N_A$

$\Rightarrow$  Masse d'un nucléon = Masse molaire atomique de  $^{12}_6\text{C} / 12N_A$

#### IV.8.1.2- Unité d'énergie

Dans le domaine de la physique nucléaire, l'unité d'énergie joule n'est pas adaptée. On préfère utiliser l'électron-volt. Un électron-volt (1eV) est l'énergie acquise par un électron sous une différence de potentiel de 1V. (**1eV = 1,60218.10<sup>-19</sup> J**). Les multiples de l'électron-volt sont indiqués dans le tableau I.3.

**Tableau I.3** : Multiples de l'électron-Volt

1 keV	10 <sup>3</sup> eV	1,6.10 <sup>-16</sup> J
1 MeV	10 <sup>6</sup> eV	1,6.10 <sup>-13</sup> J
1 GeV	10 <sup>9</sup> eV	1,6.10 <sup>-10</sup> J

#### IV.8.1.3- Relation d'équivalence masse-énergie / Relation d'Einstein

En 1905, **Albert EINSTEIN** (*Physicien Théoricien Américain d'origine Allemande 1879-1955 Prix Nobel 1921*) postula l'équivalence masse-énergie : un système au repos, de masse **m** possède une énergie **E** appelée énergie de masse telle que : **E = m.c<sup>2</sup>**.

E : énergie de masse (en Joule) ;

m : masse (en kg) ;

c : célérité (vitesse) de la lumière dans le vide, ( $c = 2,997925 \approx 3.10^8$  m/s).

L'énergie de l'unité de masse atomique (1 uma) est égale à :

$$E = mc^2 = \frac{1,66054.10^{-27} \times (2,9979.10^8)^2}{1,60218.10^{-19}} = 931,5 \text{ MeV}$$

$$\Rightarrow \mathbf{1 \text{ uma} = 931,5 \text{ MeV}/c^2 : \text{Correspondance Masse / Energie}}$$

Cette correspondance permet le calcul direct entre la masse et l'énergie.

#### IV.8.2- Défaut de masse - Énergie de liaison

##### IV.8.2.1- Défaut de masse

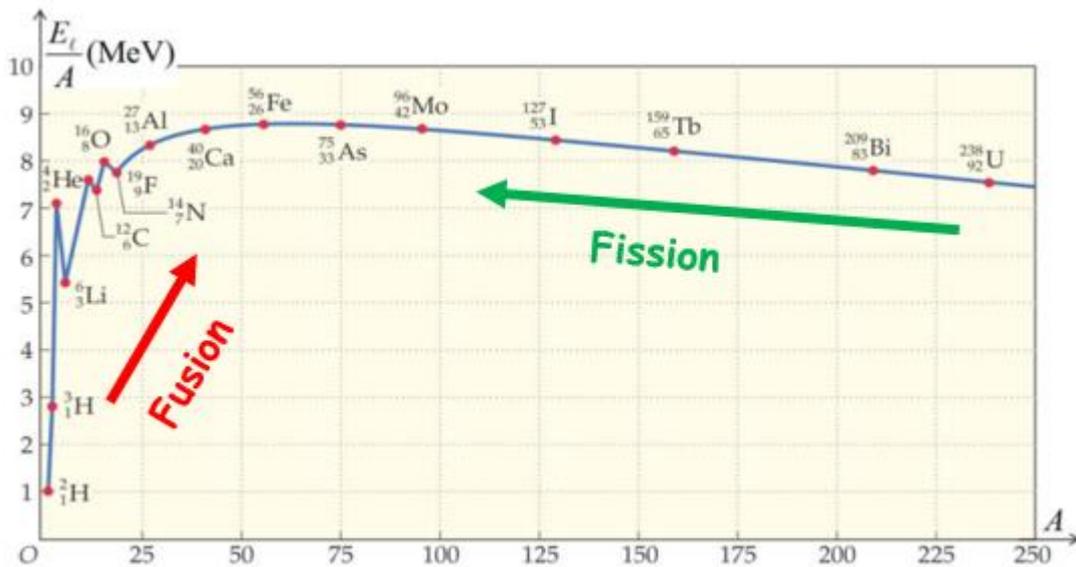
La masse d'un noyau est inférieure à la somme des masses des nucléons qui le constituent (figure I.12). On appelle **défaut de masse** la différence entre la masse des nucléons séparés et la masse du noyau (nucléons liés).

$$m\left(\frac{A}{Z}\text{X}\right) < Zm_p + (A-Z)m_n$$

Pour un noyau  $\frac{A}{Z}\text{X}$ , le défaut de masse est :  $\Delta m = [Zm_p + (A-Z)m_n] - m\left(\frac{A}{Z}\text{X}\right)$  où  $m_p$  et  $m_n$  sont respectivement la masse du proton et du neutron.



La notion de stabilité est bien décrite par une courbe appelée **courbe d'Aston** (figure I.13) obtenue lors d'une étude systématique des différents noyaux et qui représente l'énergie de liaison par nucléon des noyaux atomiques, en fonction de leur nombre de masse  $A$ . Cette courbe a été publiée pour la première fois en 1927 par **Francis William ASTON** (*Physicien Britannique 1877-1945*).



**Figure I.13** : Energie de liaison moyenne par nucléon

L'examen de cette courbe montre que pour les noyaux dont leur nombre de masse est compris entre 20 et 190 ( $20 < A < 190$ ), ont une énergie de liaison par nucléon d'environ **8 MeV / nucléon**. Ce sont les plus **stables**. Alors que pour les noyaux avec ( $A > 195$ ) et ( $A < 20$ ) ont une énergie de liaison par nucléon faible donc **instables** et peuvent se transformer en d'autres noyaux plus stables selon deux processus différents (fission et fusion) :

\* Les noyaux lourds ( $A > 195$ ),  $^{235}\text{U}$  à titre d'exemple, peuvent se dissocier en deux noyaux légers appartenant au domaine de stabilité. Ils subissent alors une réaction nucléaire de **fission**.

\* Certains noyaux légers ( $A < 20$ ), exemple de  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ , peuvent fusionner pour former un noyau plus lourd. Ce sont des réactions nucléaires de **fusion**.

Ces deux réactions nucléaires, **fission et fusion**, ne sont pas spontanées mais provoquées. Dans les deux cas, il y a libération de l'énergie.

**Exemple d'application :** Le noyau  $^{16}_8\text{O}$  a une masse  $m_{\text{noyau}} = 2,656 \cdot 10^{-26}$  kg.

En prenant  $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$  kg et  $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27}$  kg, calculons le défaut de masse  $\Delta m$ , l'énergie de liaison ( $El$ ) de ce noyau en joule puis en MeV et l'énergie de liaison par nucléon ( $El/A$ ) en MeV/nucléon.

Sachant que la masse d'un noyau est inférieure à la somme des masses des nucléons qui le constituent, on a  $\Delta m = [Z \cdot m_p + (A-Z) \cdot m_n] - m_{\text{noyau}}$ .

\* **Défaut de masse :**  $\Delta m = [8 \times 1,673 \cdot 10^{-27} + (16-8) \times 1,675 \cdot 10^{-27}] - 2,656 \cdot 10^{-26} = 2,240 \cdot 10^{-28}$  kg.

\* **Energie de liaison**  $El = \Delta m \cdot c^2 = 2,240 \cdot 10^{-28} \times (3 \cdot 10^8)^2 = 2,016 \cdot 10^{-11}$  J

En divisant par  $1,6 \cdot 10^{-19}$ , on trouve :  $El = 1,260 \cdot 10^8$  eV, soit  $El = 126$  MeV.

\* **Energie de liaison par nucléon**  $\frac{El}{A} = \frac{\Delta m \cdot c^2}{A} = \frac{126}{16} \approx 7,88$  MeV/nucléon.

#### IV.8.3- Bilan de masse et Énergie libérée par une réaction nucléaire

On considère l'équation d'une transformation nucléaire :



La somme des masses des éléments formés (produits) est très inférieure à celle des masses des éléments de départ (réactifs). Cette diminution de masse est accompagnée d'une libération de l'énergie. D'après la relation d'Einstein, l'énergie correspondante est égale à :  $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$ .

Il y a deux façons pour calculer l'énergie libérée par la transformation nucléaire :

\* Soit en utilisant la **variation de masse** :

$$\Delta E = (\sum m_{\text{réactifs}} - \sum m_{\text{produits}}) \times c^2$$

$$\Delta E = [(m(X_1) + m(X_2)) - (m(X_3) + m(X_4))] \times c^2$$

\* Soit en utilisant les **énergies de liaison des noyaux** :

$$\Delta E = (\sum El_{\text{noyaux finaux}} - \sum El_{\text{noyaux initiaux}})$$

$$\Delta E = [(El(X_3) + El(X_4)) - (El(X_1) + El(X_2))]$$

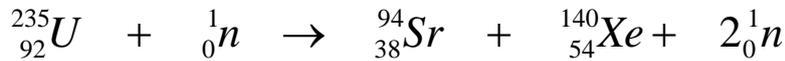
Cette énergie est libérée sous forme :

- ✓ d'énergie cinétique communiquée aux particules créées ;
- ✓ d'énergie de rayonnement  $\gamma$  (rayonnement électromagnétique de très grande fréquence et donc de grande énergie).

Comme le nombre de nucléons ne varie pas lors d'une réaction nucléaire, il suffit que les énergies de liaison par nucléon des produits soient supérieures à celles des réactifs pour que la réaction soit exothermique.

**Exercices d'application :**

**Exemple de réaction de fission nucléaire**



❖ *1<sup>ère</sup> méthode : avec la variation de masse*

$$\Delta E = (\sum m_{\text{réactifs}} - \sum m_{\text{produits}}) \times c^2 = \Delta m \times c^2$$

$$\Delta E = [(m(\text{U}) + m(\text{n})) - (m(\text{Sr}) + m(\text{Xe}) + 2m(\text{n}))] \times c^2$$

$$\Delta E = [m(\text{U}) - m(\text{Sr}) - m(\text{Xe}) - m(\text{n})] \times c^2$$

Données :  $m(\text{U}) = 234,99427 \text{ uma}$  ;  $m(\text{Sr}) = 93,89461 \text{ uma}$  ;  $m(\text{Xe}) = 139,89223 \text{ uma}$  ;  $m(\text{n}) = 1,00866 \text{ uma}$

Calculons  $\Delta m$  en uma puis en kg et  $\Delta E$  en Joule et en MeV :

$$\Delta m = [(m(\text{U}) + m(\text{n})) - (m(\text{Sr}) + m(\text{Xe}) + 2m(\text{n}))] = [m(\text{U}) - m(\text{Sr}) - m(\text{Xe}) - m(\text{n})]$$

$$\Delta m = 234,99427 - 93,89461 - 139,89223 - 1,00866 = 0,19877 \text{ uma}$$

$$\text{Or } \Rightarrow \begin{cases} 1 \text{ uma} & \rightarrow 1,6605654 \cdot 10^{-24} \text{ grammes} \\ \text{masse (uma)} & \rightarrow \text{masse (grammes)} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \Delta m(\text{g}) = 0,19877 \times 1,6605654 \cdot 10^{-24} = 0,330070585 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

$$\Rightarrow \Delta m(\text{kg}) = 0,330070585 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\Rightarrow \Delta E(\text{J}) = \Delta m(\text{kg}) \times c^2 = 0,330070585 \cdot 10^{-27} \times (3 \cdot 10^8)^2 = 2,97063527 \cdot 10^{-11} \text{ Joule}$$

$$\Rightarrow \Delta E(\text{eV}) = 2,97063527 \cdot 10^{-11} / 1,60218 \cdot 10^{-19} = 1,85410923 \cdot 10^{-8} = 185,410923 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$$

Avec ( $1\text{eV} = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ )

$$\Rightarrow \Delta E(\text{MeV}) = 185 \text{ MeV}$$

❖ *2<sup>ème</sup> méthode : avec les énergies de liaison*

$${}_{92}^{235}\text{U} : E_{\text{U}} = 7,5877 \text{ MeV/nucléon}$$

$${}_{38}^{94}\text{Sr} : E_{\text{Sr}} = 8,5928 \text{ MeV/nucléon}$$

$${}_{54}^{140}\text{Xe} : E_{\text{Xe}} = 8,2895 \text{ MeV/nucléon}$$

$$\Delta E = [(E\ell(\text{X}_3) + E\ell(\text{X}_4)) - (E\ell(\text{X}_1) + E\ell(\text{X}_2))]$$

$$\Delta E = 94E_{Sr} + 140E_{Xe} - 235E_U = 94(8,5928) + 140(8,2895) - 235(7,5877) = 185 \text{ MeV}$$

La réaction de fission de l'uranium-235 libère 185 MeV

**Conclusion : Les deux méthodes aboutissent au même résultat**

### Exemple de réactions de fusion nucléaire

Fusion entre un noyau de deutérium et un noyau de tritium



$$\Delta E = [m({}^2\text{H}) + m({}^3\text{H}) - m(\text{He}) - m(\text{n})] \times c^2$$

$$\Delta E = 17,6 \text{ MeV par réaction}$$

Lors de la réaction de fusion, il y a libération d'énormes quantités d'énergie.

**CHAPITRE II :**  
**LE MODÈLE QUANTIQUE DE L'ATOME**  
**MODELE DE BOHR**

**I- Introduction**

**II- Mécanique classique / Modèle de Rutherford**

**II.1- Principe du modèle de Rutherford**

**II.2- Inconvénients du modèle de Rutherford**

**III- Mécanique quantique / Modèle de Bohr & Sommerfeld**

**III.1- Interaction matière-rayonnement**

*III.1.1- Rayonnement électromagnétique (Nature ondulatoire de la lumière)*

*III.1.2- Théorie des quanta (Nature corpusculaire de la lumière)*

*III.1.3- Emission et absorption du rayonnement par la matière / Transitions électroniques*

**III.2- Spectres atomiques**

*III.2.1- Production de spectres*

*III.2.2- Spectre continu et spectre discontinu*

**III.3- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène – Diagramme d'énergie**

**III.4- Modèle de Bohr**

*III.4.1- Postulats de Bohr*

*III.4.2- Expressions du rayon  $r_n$  et de l'énergie  $E_n$*

*III.4.3- Expressions de  $r_n$  en fonction de  $r_1$  et de  $E_n$  en fonction de  $E_1$*

*III.4.4- Confrontations avec l'expérience*

*III.4.5- Application du modèle de Bohr aux hydrogénoïdes*

*III.4.6- Limites du modèle de Bohr*

# CHAPITRE II : LE MODÈLE QUANTIQUE DE L'ATOME MODELE DE BOHR

## I- Introduction

Le modèle quantique de l'atome de Bohr, appelé également modèle en couches est le 4<sup>ème</sup> modèle après ceux de Dalton, de Thomson et de Rutherford. Il est d'ailleurs le dernier modèle obéissant à la physique classique. Il tend vers la physique quantique. Autrement dit, c'est un modèle à la frontière de deux âges : l'âge classique pré-quantique et le monde quantique.

Dans ce modèle, Bohr a pris comme base les théories de la mécanique classique tout en portant des améliorations. Mais avant de donner les fondements et les principes du modèle de Bohr, nous allons d'abord établir ceux de Rutherford.

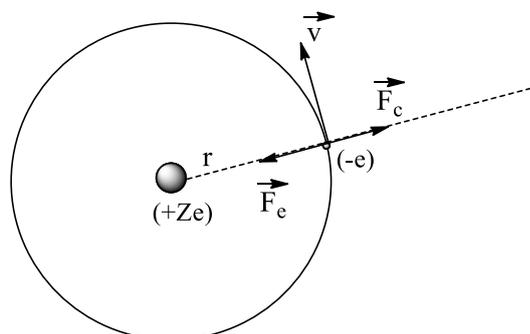
## II- Mécanique classique / Modèle de Rutherford

### II.1- Principe du modèle de Rutherford

Le modèle classique de Rutherford est appelé également modèle planétaire pour l'atome d'hydrogène ( $Z=1$ ). Les modèles planétaires sont des modèles qui considèrent le mouvement de l'électron autour du noyau de l'atome d'hydrogène comme étant analogue à celui des mouvements des planètes autour du soleil.

Selon ce modèle, l'électron de charge négative décrit une trajectoire circulaire à une distance  $r$  du noyau et animé avec une vitesse uniforme  $v$ . Le noyau supposé fixe est chargé positivement et dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome (figure II.1).

Ce modèle, qui est une théorie ancienne très solide a permis de mettre en évidence l'existence d'éléments différents et celle des isotopes.



**Figure II.1** : Traitement mécanique / Application du Principe Fondamental de la Dynamique

Sur l'électron, s'exercent deux forces colinéaires, de sens opposés et de même intensité : force électrostatique de Coulomb ou force d'attraction coulombienne ( $\vec{F}_e$ ) et force centrifuge due au mouvement circulaire de l'électron ( $\vec{F}_c$ ).

✓ L'expression de l'intensité de la force électrostatique de Coulomb est :

$$F_e = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)\left(\frac{qq'}{r^2}\right)$$

Avec  $q = +Ze$  et  $q' = -e$  ; on obtient :

$$F_e = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{Ze^2}{r^2}$$

avec  $\epsilon_0$  : la permittivité du vide ( $1/4\pi\epsilon_0 = 9.10^9$  SI)  
 $e$  : la charge élémentaire  
 $r$  : le rayon de l'atome

✓ L'expression de l'intensité de la force centrifuge due au mouvement est :

$$F_c = \frac{m_e v^2}{r}$$

avec  $v$  : la vitesse de l'électron  
 $m_e$  : la masse de l'électron

Pour que l'électron reste sur une orbite circulaire de rayon  $r$ , il faut que les intensités des deux forces  $\vec{F}_e$  et  $\vec{F}_c$  soient égales en valeur absolue.

$$\left|\vec{F}_e\right| = \left|\vec{F}_c\right| \quad \rightarrow \quad \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad (1)$$

Pour l'atome d'hydrogène, le nombre de protons  $Z$  est égal à 1, on obtient l'expression suivante :

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

L'énergie totale du système noyau-électron correspondant à un hydrogénoïde ( $E_T$ ) est donnée par :  $E_T = E_C + E_P$

$E_c$  : énergie cinétique due à la rotation des électrons autour du noyau.

$E_p$  : énergie potentielle due à l'attraction de l'électron par le noyau de l' $\infty$  à la distance  $r$ .

En tenant compte de la relation d'équilibre (1), les expressions des énergies cinétique et potentielle deviennent :

$$E_c = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad \rightarrow \quad E_c = \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0}\right) \frac{Ze^2}{r} \quad \rightarrow \quad E_c = f(r)$$

$$E_p = \int_{\infty}^r \left|\vec{F}_e\right| dr = \int_{\infty}^r \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} dr = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \rightarrow E_p = \left(\frac{-1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{Ze^2}{r} \rightarrow E_p = f(r)$$

L'énergie totale du système noyau – électron est :

$$E_T = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (2)$$

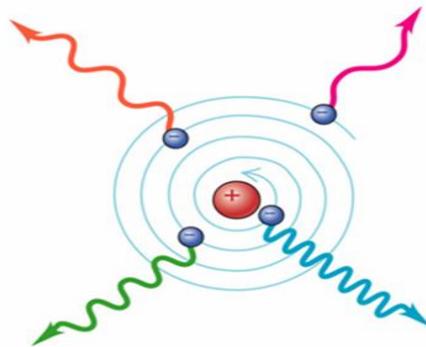
Pour l'atome d'hydrogène ( $Z=1$ ), l'expression de l'énergie totale devient :

$$E_i = -\left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0}\right) \frac{e^2}{r} \rightarrow E_T = f(r)$$

## II.2- Inconvénients du modèle de Rutherford

On constate que l'énergie totale de l'électron est égale à la moitié de son énergie potentielle. Le modèle de Rutherford s'avère donc insuffisant et présente des inconvénients :

**a-** d'après les lois de l'électromagnétisme, l'électron animé d'un mouvement circulaire devrait émettre des radiations électromagnétiques, c'est-à-dire rayonner. Cette émission entraîne donc une diminution de son énergie (une partie de l'énergie est transformée en énergie lumineuse) et au bout d'un certain temps, l'électron devrait décrire un mouvement spiral c'est-à-dire une trajectoire de plus en plus rapprochée du noyau et finit par s'écraser sur le noyau (chute rapide de l'électron) d'où l'impossibilité de l'existence d'un tel atome (figure II.2).

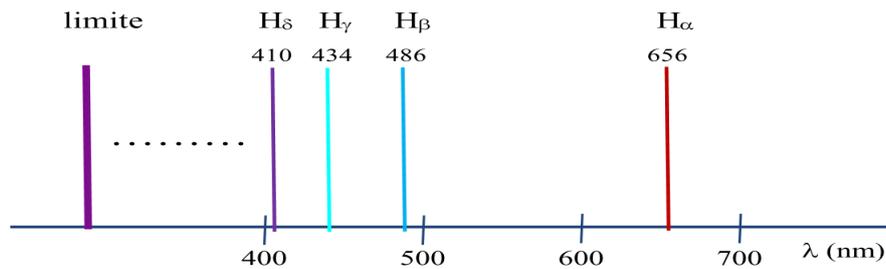


**Figure II.2 :** Mouvement spiral de l'électron

**b-** L'énergie lumineuse émise  $E_T$  est une **fonction continue de  $r$** . Ce traitement mécanique nous montre que toutes les énergies sont possibles, c'est à dire  $E_T$  peut prendre toutes les valeurs allant de zéro à l'infini (lorsque  $r \rightarrow \infty$  ;  $E=0$  et lorsque  $r =0$  ;  $E \rightarrow \infty$ ).

Ces deux résultats sont en contradiction avec l'expérience, en effet :

- L'atome d'hydrogène dans son état fondamental ne rayonne pas.
- L'atome est stable, l'électron ne tombe jamais sur le noyau.
- Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est un spectre discontinu ou spectre de raies. Il est formé de quatre raies principales dans le domaine du visible (figure II.3).



**Figure II.3 :** Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (série de Balmer)

**Conclusion :** L'avantage du modèle planétaire de Rutherford c'est qu'il ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique mais il ne donne pas de base d'interprétation des différentes propriétés des éléments et ne permet pas de justifier les caractéristiques des spectres d'émission des atomes. Le modèle de Rutherford permet donc de donner une représentation très simpliste de l'atome. D'où la nécessité d'affiner et d'améliorer ce modèle. Ceci a conduit à l'élaboration d'un nouveau modèle : **Modèle de Bohr** (*Niels Henrik David BOHR, Physicien Danois 1885-1962 Prix Nobel 1922*).

### III- Mécanique quantique / Modèle de Bohr & Sommerfeld

Le modèle de Bohr (spectre d'émission de l'atome d'hydrogène) est fondé sur la théorie des quanta qu'avaient imaginé auparavant **Max PLANCK** (*Physicien Allemand 1858-1947 Prix Nobel 1918*) et **Albert EINSTEIN** (*Physicien Théoricien Américain d'origine Allemande 1879-1955 Prix Nobel 1921*).

Le modèle de Bohr constitua une importante avancée théorique dans l'interprétation des spectres atomiques. Il ne s'applique qu'aux édifices atomiques les plus simples ne possédant qu'un seul électron. De tels édifices atomiques sont appelés **hydrogénéoïdes**.

Les **hydrogénéoïdes** ou **atomes hydrogénéoïdes** sont alors des **ions monoatomiques** qui possèdent un nombre de protons supérieur à 1 et qui ne renferment qu'un seul électron (**Z > 1** et **nombre d'électrons = 1**). Ils ont alors une structure semblable à celle de l'atome d'hydrogène, hormis la charge de leur noyau **Ze** où **Z** est le numéro atomique de l'élément chimique et **e** la charge élémentaire. Un hydrogénéoïde est donc un atome auquel on a arraché tous les électrons sauf 1. **Exemple :**  $\text{He}^+(\text{Z}=2 ; 1e^-)$  ;  $\text{Li}^{2+}(\text{Z}=3 ; 1e^-)$  ;  $\text{Be}^{3+}(\text{Z}=4 ; 1e^-)$ .

Les expériences à l'origine de ce nouveau modèle de l'atome font intervenir l'interaction entre la lumière (rayonnement) et la matière.

#### III.1- Interaction matière-rayonnement

C'est l'étude de l'interaction entre la matière et le rayonnement qui a permis d'élucider la structure électronique des atomes. Nous devons donc examiner ce qu'est un rayonnement et comment il interagit avec la matière. A cet effet, deux modèles, longtemps en opposition, interviennent et permettent de décrire la lumière : le modèle **ondulatoire** et le modèle **corpusculaire**.

### III.1.1- Rayonnement électromagnétique (Nature ondulatoire de la lumière)

La théorie ondulatoire de la lumière a fait son apparition à la fin du 17<sup>ème</sup> siècle. Selon cette théorie, la lumière est un rayonnement électromagnétique, un type d'énergie associée aux champs électrique et magnétique perpendiculaires entre eux et oscillant en phase (figure II.4). D'après **James Clerk MAXWELL** (*Physicien Mathématicien Ecossais 1831-1879*), tout rayonnement consiste en la propagation d'un champ électromagnétique dont la valeur varie périodiquement au cours du temps (figure II.4). Le rayonnement électromagnétique est une onde (un flux de photons) caractérisée par :

- \* une longueur d'onde  $\lambda$  (*distance parcourue pendant une vibration*) (exprimée en mètre),
- \* une période **T** (exprimée en s),
- \* une fréquence de l'onde  $\nu$ , lettre grecque nu (*nombre de vibrations par seconde*) (exprimée en hertz ou  $s^{-1}$ ),
- \* un nombre d'onde  $\sigma$  (ou  $\bar{\nu}$ ) (exprimé en  $m^{-1}$ ),
- \* une vitesse de propagation ou célérité  $c = 2,99792458.10^8 \approx 3.10^8$  (exprimée en m/s).

Ces grandeurs sont liées par les relations suivantes :

$$\lambda = c.T = \frac{c}{\nu} \qquad \sigma = \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

La vitesse de propagation est une constante universelle. La fréquence et la longueur d'onde peuvent donc prendre toutes les valeurs liées par la relation  $c = \nu\lambda$ . L'ensemble de ces valeurs constitue le spectre du rayonnement électromagnétique à l'intérieur duquel on distingue des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique : les ondes radio, les micro-ondes, l'infrarouge, la lumière visible, l'ultraviolet, les rayons x et les rayons gamma (figure II.5).

Une autre grandeur intéressante est l'amplitude de l'onde (**A**), valeur du maximum du champ électromagnétique (figure II.4). L'amplitude **A** est liée à l'intensité de l'onde **I** par la relation :

$$I \approx A^2$$

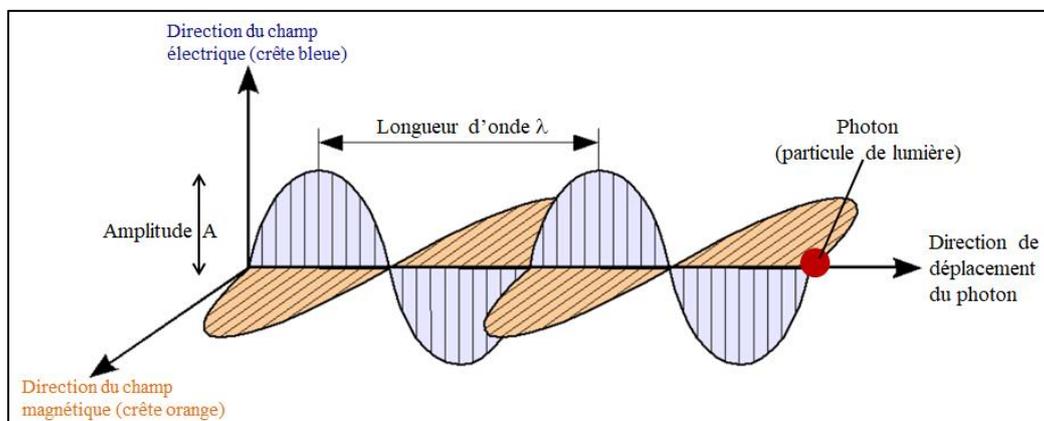
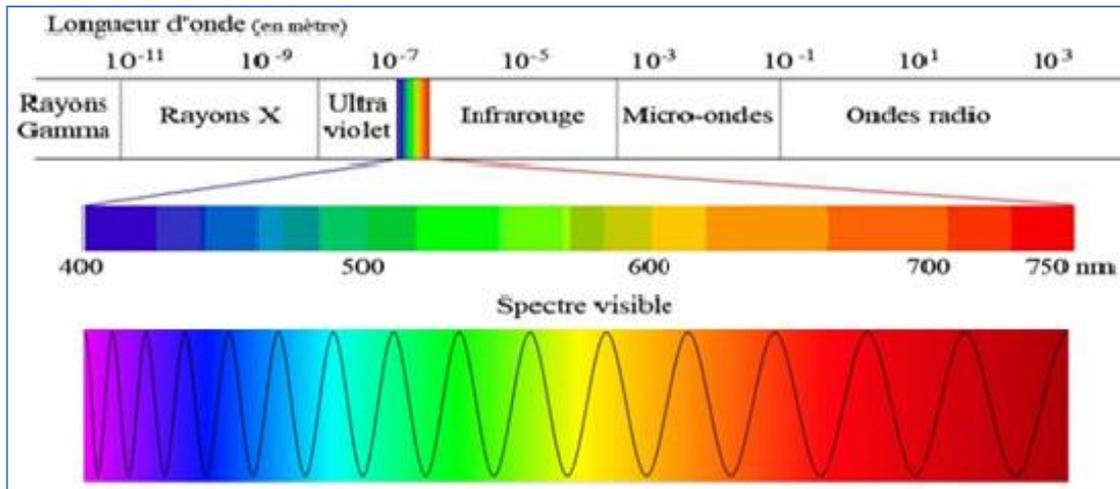


Figure II.4 : Description de l'onde électromagnétique

On distingue des **domaines particuliers du rayonnement électromagnétique** :



**Figure II.5 :** Spectre des ondes électromagnétiques

L'œil humain ne perçoit que le domaine du **visible**, domaine compris entre 400 nm (**violet**) et 800 nm (**rouge**). A l'intérieur de cet intervalle, la longueur d'onde détermine la couleur perçue. Le mot '**lumière**' s'applique à l'ensemble des radiations électromagnétiques dans ce domaine (la lumière est considérée comme un faisceau de photons).

### III.1.2- Théorie des quanta (Nature corpusculaire de la lumière)

En physique, **quanta**, pluriel latin de **quantum**, signifie *combien ou quantité*. **Quantum** représente la plus petite mesure indivisible de l'énergie. Cette notion en théorie des quanta, a donné naissance à la mécanique quantique.

La théorie des quanta, proposée en 1900 par **Max Planck**, énonce que certaines grandeurs physiques ne varient pas de façon continue mais passent par des valeurs discontinues (discrètes) correspondant chacune à un nombre entier de quanta.

Max Planck postula l'idée originale selon laquelle les échanges d'énergie entre la lumière et la matière ne peuvent se faire que par des multiples entiers d'une quantité minimale d'énergie égale à un quantum. Il ne peut pas exister d'échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement par quantités inférieures à un quantum.

$$1 \text{ Quantum (photon)} = h\nu \text{ (joules)} \quad h = \text{constante de Planck} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \text{ (m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\nu = \text{fréquence (hertz ou s}^{-1}\text{)}$$

La constante de Planck est utilisée pour décrire la taille des quanta. Elle exprime le seuil d'énergie minimum que l'on puisse mesurer sur une particule.

Après Max Planck, cette notion radicalement de « **lumière quantique** » fût reprise en 1905 par Albert Einstein qui soutiendrait que l'énergie de la lumière est en quelque sorte granuleuse. Ce grain d'énergie, appelé en 1926 « **photon** » est une particule immatérielle de masse nulle, de charge nulle et se propageant dans le vide à la célérité de la lumière « **c** ». Chaque photon d'un rayonnement (lumière, ondes radios, rayons X ....) est porteur d'un quantum d'énergie **E=hν** caractéristique de sa fréquence (fréquence de la lumière = couleur).

La physique quantique a donc associé une onde et une particule. Cette association est générale à toute particule et notamment l'électron. Mais comment concilier du continu (ondes) avec du discontinu (particules)? C'est tout le paradoxe de la dualité onde-corpuscule que nous aborderons dans le chapitre III.

La physique quantique permet de mieux comprendre comment la lumière est émise par la matière.

### **III.1.3- Emission et absorption du rayonnement par la matière / Transitions électroniques**

L'échange d'énergie entre la matière et le rayonnement se fait dans deux sens, **émission** et **absorption**.

- **Emission** : la matière peut émettre du rayonnement. Ex : soleil, ampoule à incandescence, lampes de bronzage UV, antennes télé ou de radio....

- **Absorption** : l'énergie d'un rayonnement peut être absorbée par la matière. Ex : un objet exposé au soleil chauffe, absorption des Rayons X par les os en radiologie...

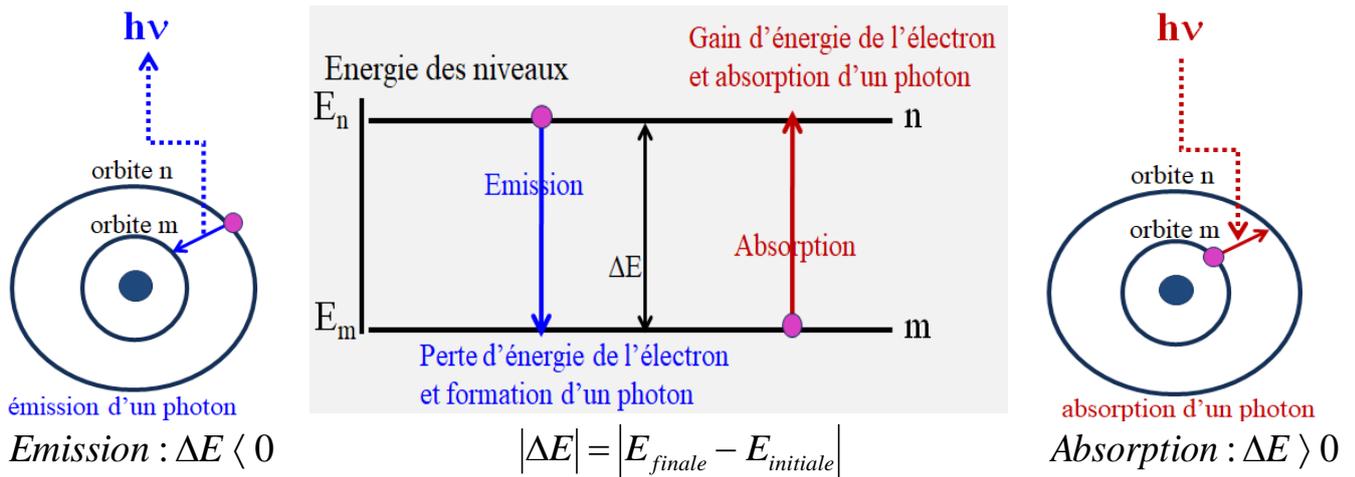
Quand un atome absorbe un rayonnement de fréquence  $\nu$ , son énergie augmente de  $h\nu$ . Quand il y a une émission de fréquence  $\nu$ , il perd une énergie égale à  $h\nu$  (figure II.6).

Plus la fréquence  $\nu$  de la lumière est élevée, plus son énergie est importante et plus la couleur tend vers le bleu et au-delà l'ultra-violet, les rayons X et Gamma (figure II.5). En effet, un électron faisant un grand saut d'une orbite atomique à une autre, émettra donc un photon d'autant plus énergétique et donc de fréquence d'autant plus élevée. Inversement, l'électron d'un atome pourra absorber un photon d'énergie donnée et ainsi sauter d'une orbite peu énergétique à une autre plus énergétique.

L'électron absorbe ou émet un photon lorsqu'il passe d'une orbite stationnaire à une autre par un saut d'énergie. A chaque orbite stationnaire, correspond pour l'électron, un niveau d'énergie déterminé.

Le saut de l'électron d'un niveau à un autre, absorption ou émission, correspond à une **raie du spectre** et s'appelle une **transition électronique** entre deux niveaux d'énergie. Autrement dit, chaque raie du spectre correspond à une transition entre deux niveaux d'énergie (figure II.6).

Les raies d'émission correspondent à des transitions de l'atome d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur :  $n \rightarrow m$ . La perte d'énergie correspondante est une **désexcitation**. Les raies d'absorption correspondent à une **excitation** :  $m \rightarrow n$  (figure II.6).



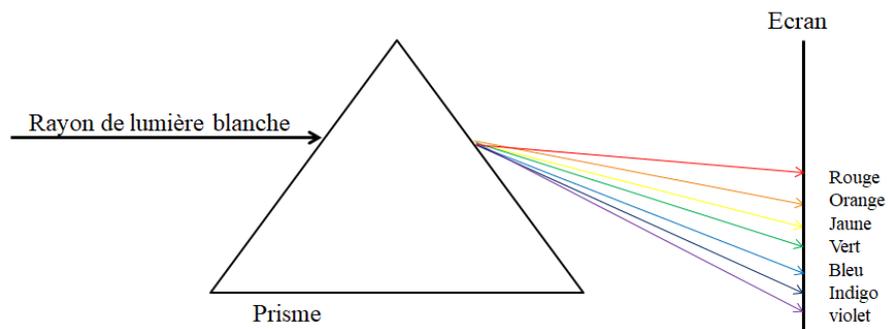
**Figure II.6 :** Emission / Absorption

L'énergie du photon est donnée par la relation de Planck :  $|\Delta E| = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

## III.2- Spectres atomiques

### III.2.1- Production de spectres

Dans son état normal, la matière n'émet aucun rayonnement. Mais lorsqu'elle est excitée, c'est à dire lorsqu'on lui fournit de l'énergie, elle peut émettre de l'énergie lumineuse. La lumière émise peut être étudiée à l'aide d'un spectroscopie à prisme (figure II.7).



**Figure II.7 :** Production de spectres

On éclaire un prisme avec un faisceau de lumière blanche. Le prisme décompose cette lumière blanche et la "transforme" en **lumières colorées**. Le résultat de cette décomposition apparaît sur l'écran et la figure colorée obtenue est appelée **spectre**. Sur l'écran, il y a autant de raies que de longueurs d'onde dans le rayonnement.

Un spectre est donc la figure que l'on obtient avec l'ensemble des raies correspondant aux différentes transitions électroniques (sauf des particules) entre des niveaux d'énergie. On distingue deux types de spectres, spectre continu (lumière d'une lampe électrique par exemple) ou spectre discontinu ou discret (spectre de l'atome d'hydrogène par exemple).

### III.2.2- Spectre continu et spectre discontinu

L'analyse spectrale consiste à identifier les longueurs d'onde et les intensités lumineuses correspondantes comme le montrent les figures II.8a et b.

Dans le cas d'un spectre continu (a), le rayonnement comporte toutes les fréquences dans un intervalle donné. Il y a l'exemple du spectre de la lumière solaire. La luminance énergétique  $I$  est donnée en fonction de la longueur d'onde pour un corps noir de température 3000K. Le maximum de rayonnement se situe dans l'infrarouge et l'intensité rayonnée dans le rouge est très supérieure à celle rayonnée dans le bleu.

Dans le cas d'un spectre discontinu (b) ou spectre de raies, le rayonnement ne comporte que certaines fréquences.

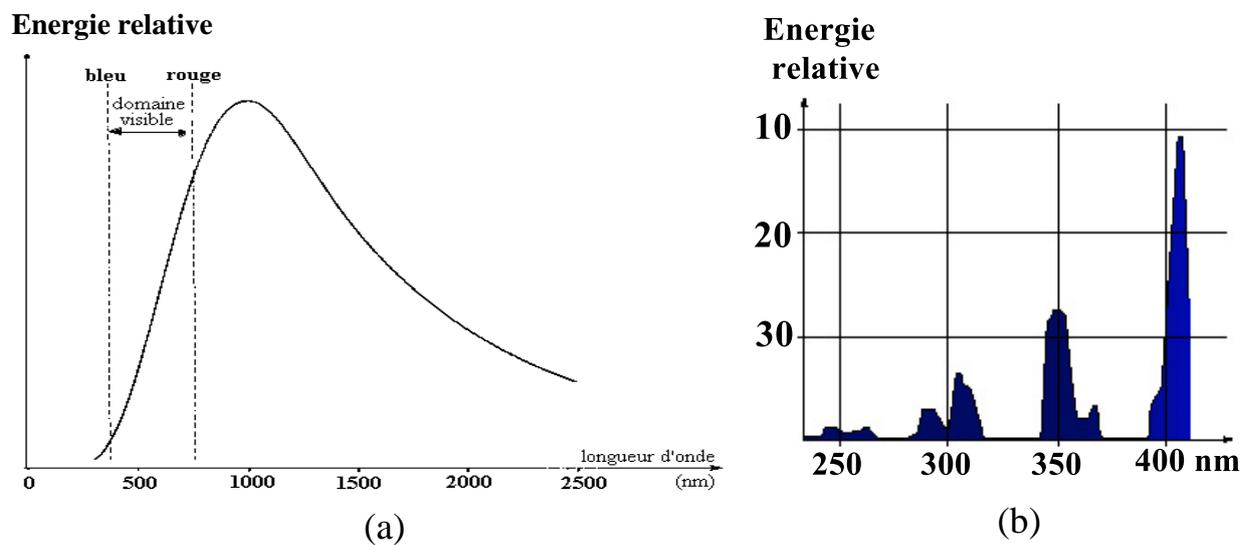


Figure II.8 : Spectre continu (a) et spectre discontinu (b)

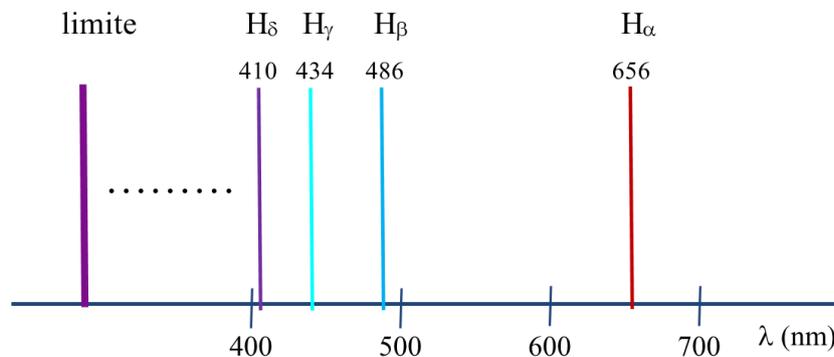
### III.3- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène – Diagramme d'énergie

L'atome d'hydrogène est l'atome le plus léger comportant 1 proton et 1 électron :  ${}^1_1\text{H}$ . Son spectre d'émission est le plus simple. Il est obtenu en plaçant devant la fente d'un spectrographe un tube scellé contenant de l'hydrogène sous faible pression et dans lequel on provoque une décharge électrique (tube de Geissler, figure II.9). Cette décharge dissocie les molécules et excite les atomes d'hydrogène. L'électron de chaque atome excité est plus faiblement lié au noyau et a un nombre quantique  $n$  supérieur. Lors du retour à l'état fondamental, il y a émission pour chaque atome, de radiations électromagnétiques caractéristiques des niveaux d'énergie atteints par l'électron.



Figure II.9 : Tube de Geissler

L'analyse du rayonnement électromagnétique émis par les atomes d'hydrogène excités, montre qu'il est constitué de quatre raies lumineuses, bien séparées : rouge (**R**), bleu (**B**), indigo (**I**) et violette (**V**) appelées respectivement **H $\alpha$**  (**656,3 nm**), **H $\beta$**  (**486,1 nm**), **H $\gamma$**  (**434,1 nm**) et **H $\delta$**  (**410,2 nm**) (figure II.10). C'est le spectre très simple de raies visibles de l'atome d'hydrogène, car il est composé d'un petit nombre de raies. Il constitue ce que l'on appelle la **série de Balmer** (*Johann Jakob BALMER, Physicien Mathématicien Suisse 1825-1898*).



**Figure II.10** : Spectres de raies de l'atome d'hydrogène

Le spectre de raies de l'atome d'hydrogène est un spectre discontinu ou spectre de raies : l'énergie des électrons est quantifiée. Elle ne peut prendre que certaines valeurs **En**, fonctions du nombre quantique **n**, entier  $\geq 1$ . Les valeurs successives **n = 1 ; 2 ; 3 ; etc.** définissent des niveaux d'énergie ou couches. Il n'y a pas d'énergie intermédiaire, c'est-à-dire que seules certaines valeurs de l'énergie sont permises (figure II.10).

L'analyse de la répartition des raies d'un spectre, repérées par leur nombre d'onde ( $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ) a permis de regrouper les raies en séries spectrales. Dans le cas du spectre d'émission de l'hydrogène, la formule empirique suivante a résulté des travaux de **Balmer** et de **Ritz** :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) : \text{Relation de Ritz (Walter RITZ Physicien Théoricien Suisse 1878-1909)}$$

$\bar{\nu}$  : nombre d'onde

$R_H$  : constante de Rhydberg (*Johannes Robert RHYDBERG Mathématicien Suédois 1854-1919*)

$n_1$  et  $n_2$  sont des nombres entiers avec  $n_1 \geq 1$  et  $n_2 > n_1$ .

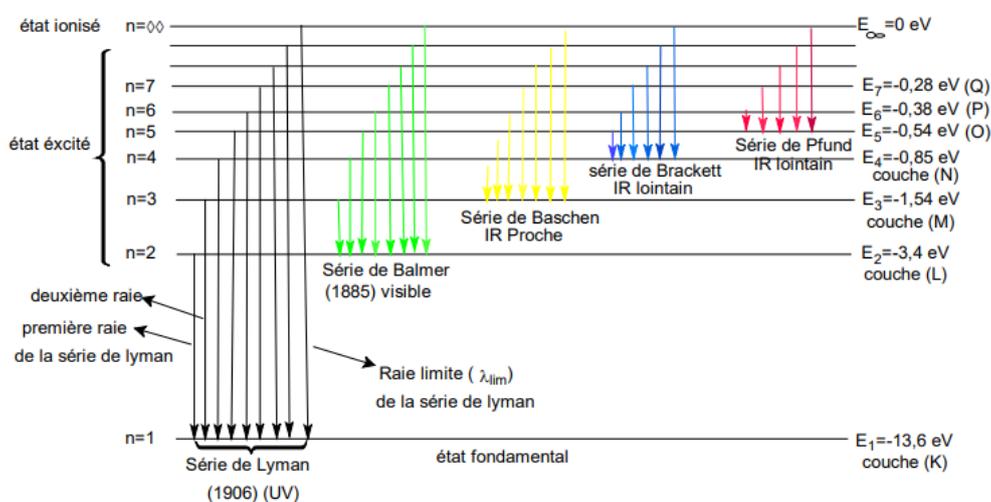
L'ensemble des raies correspondant à une même valeur de **n<sub>1</sub>** constitue une série; **n<sub>2</sub>** prenant la suite des valeurs (**n<sub>1</sub>+1**), (**n<sub>1</sub>+2**), (**n<sub>1</sub>+3**), .....

Suivant la valeur de **n<sub>1</sub>**, la formule de Ritz permet de trouver d'autres séries de raies. **Cinq séries de raies** ont été mises en évidence. Elles portent les noms des physiciens qui les ont étudiées, **Lyman, Balmer, Paschen, Brackett** et **Pfund**.

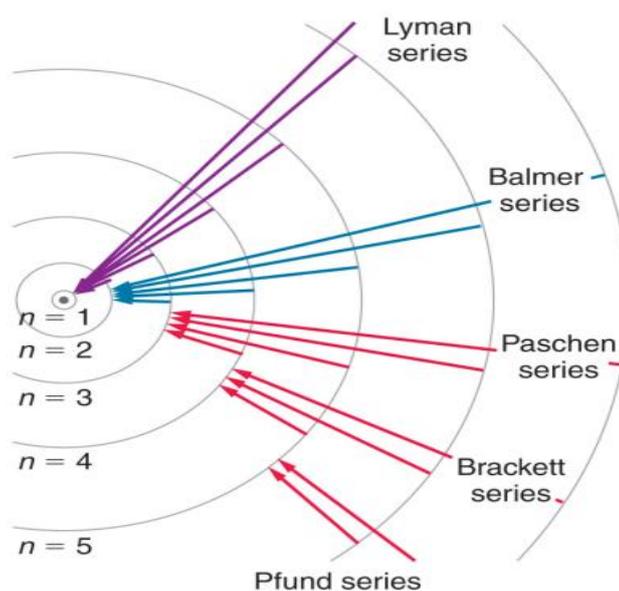
Chaque série de raies est limitée par deux raies : **1<sup>ère</sup> raie (n<sub>1</sub>+1 vers n<sub>1</sub>)** et **raie limite ( $\infty$  vers n<sub>1</sub>)** (tableau II.1, figures II.11-13). Pour une série donnée,  $\lambda_\infty < \lambda < \lambda_1$ .

**Tableau II.1 : Séries de raies de l'hydrogène**

Série	$n_1$	$n_2$	1 <sup>ère</sup> raie	Raie limite	Région
Lyman	1	2,3,4....	$2 \rightarrow 1$	$\infty \rightarrow 1$	UV 1000 à 4000 Å
Balmer	2	3,4,5....	$3 \rightarrow 2$	$\infty \rightarrow 2$	Visible 4000 à 7000 Å
Paschen	3	4,5,6...	$4 \rightarrow 3$	$\infty \rightarrow 3$	IR 7000 à 105 Å
Brackett	4	5,6,7...	$5 \rightarrow 4$	$\infty \rightarrow 4$	IR
Pfund	5	6,7,8...	$6 \rightarrow 5$	$\infty \rightarrow 5$	IR



**Figure II.11 : Spectres de raies de l'atome d'hydrogène**



**Figure II.12 : Transitions électroniques de l'atome d'hydrogène**

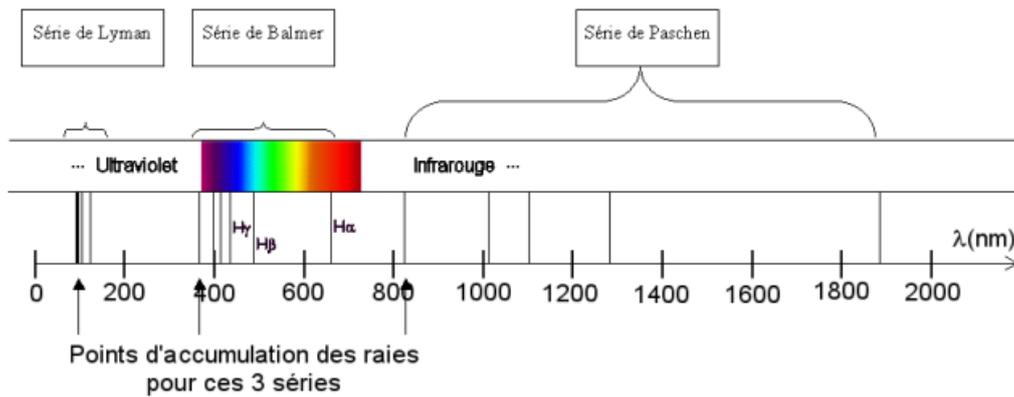
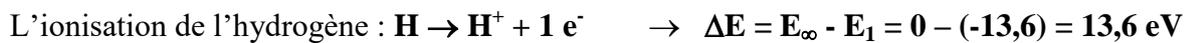


Figure II.13 : Spectre en longueur d'onde

Les différents niveaux d'énergie possibles de l'électron unique de l'atome d'hydrogène sont représentés sur le diagramme énergétique (figure II.14). Pour  $n=1$ ,  $E_1 = -13,6 \text{ eV}$ , c'est le niveau fondamental, niveau de plus basse énergie, correspondant à la trajectoire la plus proche du noyau. Les valeurs de  $n$  supérieures correspondent aux différents états excités. Le niveau limite correspond à l'état ionisé.

L'ionisation d'un atome est l'état qui correspond à l'expulsion d'un électron vers l'infini, c'est-à-dire arracher un électron à l'atome.



Ce diagramme met en évidence les transitions énergétiques donnant les diverses séries du spectre d'émission et d'absorption.

En temps normal, l'électron occupe le **niveau fondamental** d'énergie la plus basse. Il saute 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. Pour revenir sur cet état de base, il doit restituer de l'énergie. Cette énergie sera émise sous forme d'énergie lumineuse (figure II.14).

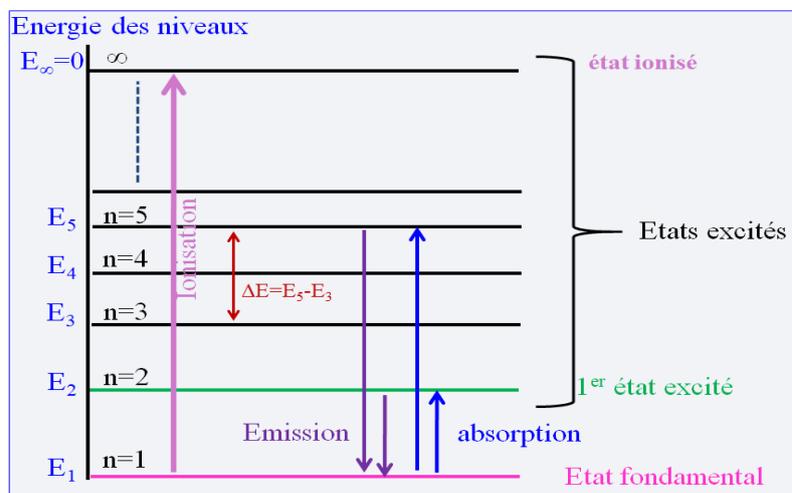


Figure II.14 : Diagramme énergétique

### III.4- Modèle de Bohr

#### III.4.1- Postulats de Bohr

Pour lever les contradictions rencontrées dans le modèle de Rutherford (paragraphe II.2), Bohr proposa des hypothèses en se basant sur le postulat mécanique, le postulat optique et le postulat du moment cinétique.

##### a- Postulat mécanique :

- Dans l'atome de Bohr, le noyau est immobile alors que l'électron de masse  $m_e$  tourne autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon  $r$ . Il y a interaction entre les particules ; le système formé possède une énergie  $E_1$ .

- L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie. On les appelle **orbites stationnaires**. A chaque orbite  $n$  de rayon  $r_n$  correspond une valeur d'énergie  $E_n$ .

A l'état fondamental, l'électron occupe l'orbitale la plus proche du noyau correspondant à  $n=1$  et possédant une énergie minimale  $E_1$ .

A l'état excité, l'électron se trouve sur une orbite ( $n > 1$ ) plus loin du noyau et d'énergie supérieure  $E_n > E_1$ .

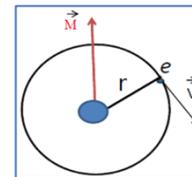
##### b - Postulat optique :

Tant que l'atome reste sur un même niveau énergétique, il n'émet ou n'absorbe aucune radiation électromagnétique. Mais lorsqu'il passe d'un niveau à un autre, il émet ou absorbe de l'énergie.

$$\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{initiale}} = h\nu.$$

##### c- Postulat du moment cinétique :

L'électron possède un moment cinétique orbital par rapport au noyau dont le module est «  $M$  ». Le mouvement de l'électron étant plan et circulaire. Bohr a émis l'hypothèse que ce moment cinétique est un multiple entier de  $h/2\pi$ . Autrement dit le moment angulaire du système ne peut prendre que des valeurs discontinues ou *quanta* (**quantifié**). Ainsi l'expression mathématique de l'hypothèse de Bohr est :



$$M = m_e v r = n \left( \frac{h}{2\pi} \right) \quad (3)$$

Avec  $n$ , un nombre entier = 1, 2, 3,..... ;  $h$  étant la constante de Planck. D'où

$$v = n \left( \frac{h}{2\pi} \right) \left( \frac{1}{m_e r} \right)$$

### III.4.2- Expressions du rayon $r_n$ et de l'énergie $E_n$

La combinaison de la relation d'équilibre (1) et de l'expression de la quantification du moment cinétique (3) permet le calcul du rayon  $r$  de l'orbite.

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1) \qquad mvr = n\left(\frac{h}{2\pi}\right) \quad (3)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{de (1)} \Rightarrow v^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 rm} \\ \text{de (3)} \Rightarrow v = \frac{nh}{2\pi mr} \end{array} \right\} \Rightarrow v^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 rm} = \left(\frac{nh}{2\pi mr}\right)^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$$

$$\Rightarrow \pi m r e^2 = n^2 h^2 \epsilon_0 \Rightarrow r = n^2 \left( \frac{\epsilon_0 h^2}{m e^2 \pi} \right)$$

Nous pouvons donc à présent établir l'expression de l'énergie correspondant à chaque orbitale permise en remplaçant l'expression de  $r$  dans l'équation (2) :

$$E_t = -\left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0}\right) \frac{e^2}{r} \quad (2) \Rightarrow E = -\frac{1}{n^2} \left( \frac{m e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} \right)$$

Le rayon des orbites permises à l'électron dans l'atome d'hydrogène et l'énergie totale correspondant à chaque orbitale sont donc fonction du nombre quantique  $n$  puisque  $h$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\pi$ ,  $m$  et  $e$  sont des constantes.

$$r = n^2 \left( \frac{h^2 \epsilon_0}{m e^2 \pi} \right) \quad : \quad \text{rayon de l'orbite où circule l'électron}$$

$$E_T = -\frac{1}{n^2} \left( \frac{m e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} \right) \quad : \quad \text{l'énergie totale de l'électron}$$

Où :

$m$  : masse de l'électron ( $m = 9,109 \cdot 10^{-31}$  kg),

$e$  : valeur absolue de sa charge ( $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C),

$\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 1/36\pi \cdot 10^9 = 8,854 \cdot 10^{12}$  F.m<sup>-1</sup>),

$h$  : constante de Planck ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s).

### III.4.3- Expressions de $r_n$ en fonction de $r_1$ et de $E_n$ en fonction de $E_1$

Désignons par  $r_1$ , le rayon de l'orbite correspondant à  $n=1$  (1<sup>ère</sup> couche électronique de l'atome d'hydrogène, correspondant à l'état fondamental) et par  $E_1$  son énergie correspondante (figure II.15).

$$r_1 = \frac{h^2 \varepsilon_0}{m e^2 \pi} = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34})^2 (1/36\pi \cdot 10^9)}{(9,109 \cdot 10^{-31})(1,602 \cdot 10^{-19})^2 (3,14)} = 0,529 \cdot 10^{-10} m = 0,529 \text{ \AA}$$

$$E_1 = -\frac{m e^4}{8 h^2 \varepsilon_0^2} = \frac{(9,109 \cdot 10^{-31})(1,602 \cdot 10^{-19})^4}{8(6,626 \cdot 10^{-34})^2 (1/36\pi \cdot 10^9)^2} = -13,6 \text{ eV}$$

D'où  $r_n = n^2 r_1 = n^2 a_0$  et  $E_n = \frac{E_1}{n^2}$

$r_1$  : rayon de Bohr désigné par  $a_0$

Les expressions de  $r_n$  et de  $E_n$  montrent que le rayon et l'énergie de l'orbite sont quantifiés (fonction de  $n$ ). Ils ne peuvent prendre que des valeurs bien déterminées :

$$r_2=4r_1, \quad r_3=9r_1, \quad r_4=16r_1, \quad r_5=25r_1, \quad \dots \quad r_n=n^2 r_1,$$

$$E_2=E_1/4, \quad E_3=E_1/9, \quad E_4=E_1/16, \quad E_5=E_1/25, \quad \dots \quad E_n=E_1/n^2.$$

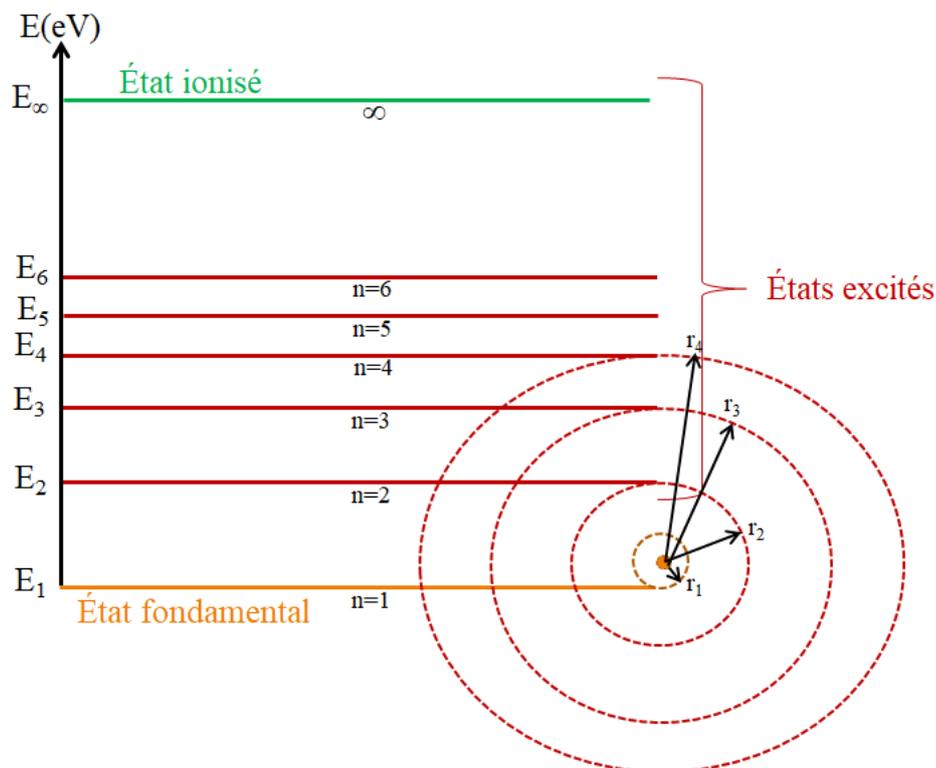


Figure II.15 : Relation entre  $E_n$  et  $r_n$

### III.4.4- Confrontations avec l'expérience

A partir de l'expression de l'énergie  $E_n$ , Bohr a-t-il pu retrouver la formule de Ritz et celle de la constante de Rydberg ( $R_H$ ) ??

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left( \frac{me^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \right) : \text{expression de l'énergie}$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] : \text{formule de Ritz}$$

L'énergie correspondant à un saut de l'électron de l'atome d'hydrogène est égale à la différence entre l'état final  $n_2$  et l'état initial  $n_1$  :

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = -\frac{1}{n_2^2} \left( \frac{me^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \right) + \frac{1}{n_1^2} \left( \frac{me^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \right) = \frac{me^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

$$\text{or } \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8h^3 c \epsilon_0^2} \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

En identifiant facilement la relation de  $1/\lambda$  ainsi obtenue avec celle de la formule de Ritz, on peut déduire l'expression de la constante de Rhydberg  $R_H$  :

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= \frac{me^4}{8h^3 c \epsilon_0^2} \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \\ \frac{1}{\lambda} &= R_H \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \end{aligned} \right\} \Rightarrow R_H = \frac{me^4}{8h^3 c \epsilon_0^2}$$

Le calcul de la constante effectué par la formule donne :

$$\Rightarrow R_H = \frac{me^4}{8h^3 c \epsilon_0^2} = \frac{(9,109 \cdot 10^{-31})(1,602 \cdot 10^{-19})^4}{8(6,626 \cdot 10^{-34})^3 (3 \cdot 10^8)(1/36\pi \cdot 10^9)^2}$$

$$\Rightarrow R_H = 1,097373157 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} = 1097373157 \text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur théorique de la constante de Rhydberg diffère légèrement de la valeur expérimentale qui est  $R_H = 109677,76 \text{ cm}^{-1} = 1,0967776 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

En conclusion, à partir de l'expression de l'énergie :  $E_n = -\frac{1}{n^2} \left( \frac{me^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \right)$

Bohr a pu retrouver la formule de Ritz :  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$

Et celle de la constante de Rhydberg :

$$R_H = \frac{me^4}{8h^3 c \epsilon_0^2} \approx 1,09677 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

### III.4.5- Application du modèle de Bohr aux hydrogénoïdes

On peut reprendre le calcul de Bohr en remplaçant la charge (+e) du noyau de l'atome d'hydrogène par la charge (+Ze) de l'ion hydrogénoïde.

Avec  $Z \neq 1$ , l'expression du rayon de l'orbite de rang n, de l'expression de l'énergie et de la formule de Ritz deviennent :

$$r = \frac{n^2}{Z} \left( \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \right) = \left( \frac{n^2}{Z} \right) r_1$$

$$E_T = -\left( \frac{Z^2}{n^2} \right) \left( \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) = \left( \frac{Z^2}{n^2} \right) E_1$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad \text{avec } n_2 > n_1$$

$$E_T = \left( \frac{Z^2}{n^2} \right) E_1$$

$$\begin{cases} \Delta E = |E_j - E_i| = \left( \frac{Z^2}{n_j^2} \right) E_1 - \left( \frac{Z^2}{n_i^2} \right) E_1 = Z^2 \cdot E_1 \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \\ \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda_{j \rightarrow i}} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{hc}{\lambda_{j \rightarrow i}} = Z^2 \cdot E_1 \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \Rightarrow \frac{1}{\lambda_{j \rightarrow i}} = \frac{Z^2}{hc} \cdot E_1 \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = -\frac{Z^2}{hc} \cdot E_1 \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda_{j \rightarrow i}} = R_H Z^2 \left[ \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right] \quad \text{avec} \quad R_H = -\frac{E_1}{hc} \quad \text{et} \quad E_1 = -\frac{me^4}{8\pi\hbar^2 \epsilon_0^2}$$

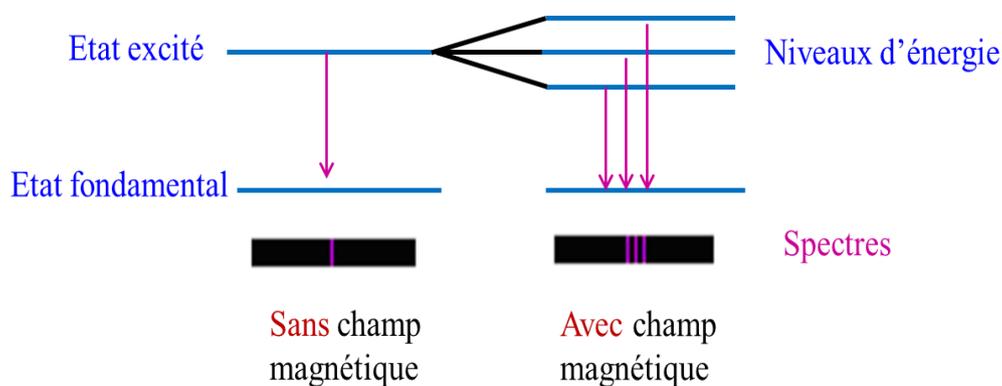
Cette relation permet de calculer les longueurs d'onde des émissions des hydrogéoïdes et de retrouver leur spectre d'émission.

$R_H \cdot Z^2$  : Constante de Rhydberg pour un hydrogéoïde de numéro atomique Z.

### III.4.6- Limites du modèle de Bohr

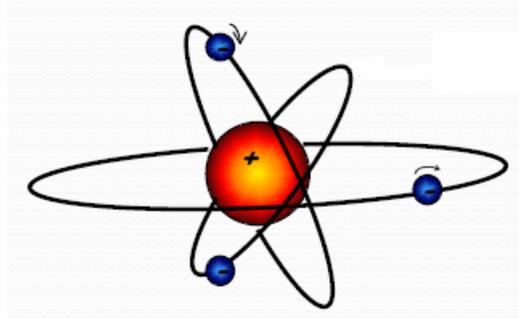
La théorie de Bohr, qui introduisait la quantification de l'énergie dans un modèle planétaire classique de l'atome, a permis d'expliquer avec succès le spectre de l'atome d'hydrogène et a bien reproduit les spectres des raies des hydrogéoïdes. Cependant, elle s'est avérée très limitée vis-à-vis des atomes poly-électroniques, espèces comportant plus d'un électron. De plus, **Bohr** ne considérait que des orbites circulaires définies par un nombre quantique **n**. Or, lorsque l'atome d'hydrogène excité est placé dans un champ extérieur électrique ou magnétique, des déplacements ou même de nouvelles raies, non prévisibles par la théorie de Bohr apparaissent sur le spectre. Il s'agit des effets **Stark** et **Zeeman** (figure II.16).

L'effet Stark du nom de son découvreur **Johannes STARK** (*Physicien Allemand 1874-1957 Prix Nobel 1919*) est un effet analogue à l'effet Zeeman qui a été découvert par **Pieter ZEEMAN** (*Physicien Néerlandais 1865-1943 Prix Nobel 1902*).



**Figure II.16** : Effet Zeeman

Pour interpréter ce phénomène, **Arnold SOMMERFELD** (*Physicien Allemand 1868-1951*) a défini pour chaque valeur de  $n$ , un ensemble d'orbites elliptiques (figure II.17) ; il introduisit ainsi, pour repérer l'état énergétique de l'électron dans l'atome, des nombres quantiques supplémentaires,  $l$  et  $m$ .



**Figure II.17** : Orbites stationnaires elliptiques

La théorie de Bohr, même complétée et améliorée par celle de Sommerfeld, ne parvint pas à interpréter les spectres des atomes lourds. Elle n'a pas, non plus, permis de prévoir les possibilités des liaisons chimiques entre les atomes.

Ces insuffisances ont conduit au développement d'un modèle plus avancé : le modèle ondulatoire formulé par **De Broglie**, **Heisenberg** et **Schrödinger**. Ce modèle a conduit à la conception actuelle de la structure atomique. Il fera l'objet d'étude du chapitre III.

# **CHAPITRE III :**

## **MODELE ONDULATOIRE DE L'ATOME**

### **NOTIONS DE MECANIQUE QUANTIQUE**

#### **I- Introduction**

#### **II- Notions de mécanique quantique**

##### **II.1- Principe de l'onde associée (Dualité onde-particule et Postulat de Louis De Broglie)**

*II.1.1- Expérience des fentes de Young*

*II.1.2- Effet photo-électrique*

*II.1.3- Postulat de Louis-Victor de Broglie*

##### **II.2- Principe d'incertitude ou inégalité d'Heisenberg**

##### **II.3- Fonction d'onde, Orbitales atomiques, Probabilité de présence**

*II.3.1- Fonction d'onde*

*II.3.2- Probabilité de présence*

*II.3.3- Densité de probabilité de présence*

##### **II.4- Equation de Schrödinger**

#### **III- Solutions de l'équation de Schrödinger**

##### **III.1- Solutions de l'équation de Schrödinger : la fonction d'onde $\psi$**

*III.1.1- Nombres quantiques*

*a- Nombre quantique principal : noté « n »*

*b- Nombre quantique secondaire ou azimutal : noté «  $\ell$  »*

*c- Nombre quantique magnétique : noté « m » (mis en évidence par l'effet Zeeman)*

*d- Nombre quantique de spin : noté « s » (mis évidence par l'expérience de Stern et Gerlach)*

*III.1.2- Désignation des orbitales par les nombres quantiques*

##### **III.2- Solutions de l'équation de Schrödinger : l'énergie $E_n$**

#### **IV- Représentations spatiales des OA**

##### **IV.1- Orbitales atomiques type « ns »**

*IV.1.1- Surfaces d'isodensité*

*IV.1.2- Densité radiale de probabilité de présence*

*IV.1.3- Exemple : Orbitale atomique 1s*

##### **IV.2- Orbitales atomiques type « np »**

#### **V- Atomes polyélectroniques**

##### **V.1- L'atome d'hélium He ( $Z=2$ )**

##### **V.2- Atomes à plus de deux électrons**

##### **V.3- Calcul des constantes d'écran**

##### **V.4- Remplissage des orbitales atomiques**

*V.4.1- Principe de stabilité*

*V.4.2- Principe de Pauli*

*V.4.3- Règle de Hund*

*V.4.4- Règle de Klechkowsky*

##### **V.5- Extension à la configuration électronique d'un ion**

##### **V.6- Electrons de cœur et électrons de valence**

##### **V.7- Propriétés magnétiques**

# CHAPITRE III :

## MODELE ONDULATOIRE DE L'ATOME

### NOTIONS DE MECANIQUE QUANTIQUE

#### I- Introduction

Pourquoi a-t-on besoin de la mécanique Quantique ?

Au début du vingtième siècle, les scientifiques admettaient, généralement, que tous les faits physiques pouvaient être divisés en deux classes distinctes et exclusives l'une de l'autre. La première incluait tous les événements qui obéissaient aux lois de la mécanique classique (newtonienne) décrivant le mouvement d'un solide caractérisé par sa masse, sa position et sa quantité de mouvement. La seconde classe s'intéressait au comportement ondulatoire (interférence, diffraction) caractérisé par la fréquence et la longueur d'onde d'un signal oscillant suivant les lois de l'électromagnétisme (Maxwell).

Certains faits expérimentaux relatifs aux phénomènes à l'échelle atomique imposent une révision de ces données et conduisent à la formulation d'un compromis : la nature de la lumière est duale (double). Autrement dit, la lumière est à la fois une onde et un corpuscule.

#### II- Notions de mécanique quantique

La description du modèle ondulatoire de l'atome nécessite le rappel du principe de l'onde associée et de la relation d'incertitude.

##### II.1- Principe de l'onde associée (Dualité onde-particule et Postulat de Louis De Broglie)

En physique, la dualité onde-particule ou dualité onde-corpuscule est un principe selon lequel tous les objets de l'univers microscopique présentent simultanément des propriétés d'ondes et de particules (tableau III.1). Ce concept fait partie des fondements de la mécanique quantique.

**Tableau III.1 :** Particularités onde-corpuscule

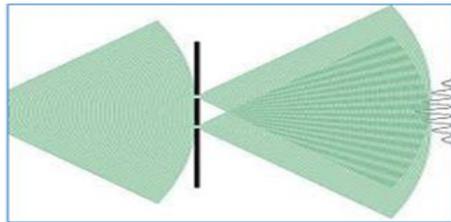
	Particule 	Onde 
Position ou interaction	localisée, d'extension définie	délocalisée, d'extension infinie dans le temps et l'espace
Propagation	Trajectoire continue, avec une vitesse définie et observable	Diffusion en même temps dans toutes les directions
Dénombrabilité et séparabilité	L'objet est dénombrable et séparable en objets distincts	L'objet est indénombrable et inséparable en objets distincts

Le problème en physique quantique est que pour présenter les objets aux petites échelles ou aux échelles élevées d'énergie (particules élémentaires), il faut faire appel aux notions d'onde et de particules solides, alors qu'elles sont opposées et incompatibles.

Une des manières les plus claires de mettre en évidence la dualité onde-particule est l'expérience des fentes de Young et l'effet photoélectrique d'Einstein.

### II.1.1- Expérience des fentes de Young

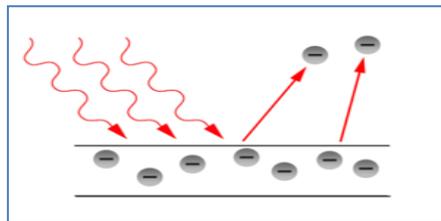
Comme nous l'avons précédemment mentionné dans l'introduction de ce chapitre, une propriété purement ondulatoire est le phénomène de diffraction. Il peut être mis en évidence à travers l'expérience des fentes d'Young. **Thomas YOUNG** (*Physicien Médecin Egyptologue Britannique 1773-1829*) a fait passer un faisceau de lumière entre deux fentes et il a observé des franges d'interférence (figure III.1).



**Figure III.1** : Expérience des fentes d'Young

### II.1.2- Effet photo-électrique

L'effet photo-électrique, découvert en 1887 par **Heinrich HERTZ** (*Physicien Allemand 1857-1894*), réside dans le fait que les métaux soumis à l'action de la lumière, émettent des électrons.



**Figure III.2** : Représentation schématique de l'effet photoélectrique

En 1905, Einstein a montré que l'effet photo-électrique ne peut s'expliquer aisément que si l'on assimile la lumière à un flux de particules : **les photons**.

Einstein a également montré que la masse d'un corps est liée à son énergie par la relation :

$$\mathbf{E = mc^2}$$

En percutant les électrons, les photons leur apportent de l'énergie en conformité avec l'équation de Planck :  $\mathbf{E = h\nu}$  (h : constante de Planck).

Les relations d'Einstein et de Planck permettent d'obtenir la relation entre la longueur d'onde de la lumière et la masse du photon. Le photon n'a pas de masse de repos (masse relativiste) ; c'est la conséquence de son déplacement à la vitesse de la lumière. Le photon doit obéir simultanément aux deux lois :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Einstein: } E = mc^2 \\ \text{Planck: } E = h\nu \end{array} \right\} \Rightarrow E = mc^2 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mc}$$

### II.1.3- Postulat de Louis-Victor de Broglie

En 1924, **Louis de BROGLIE** (*Mathématicien Physicien Français 1892-1987 Prix Nobel 1929*) émit l'hypothèse que la dualité onde-particule (ou onde-corpuscule) est propre non seulement aux photons mais à toute particule matérielle de masse **m** et de vitesse **v**. Le mouvement de toute particule peut être assimilé à un processus ondulatoire, justifiant la relation :

$$\text{Aspect ondulatoire de la matière} \rightarrow \lambda = \frac{h}{mv} \leftarrow \text{Aspect corpusculaire de la matière}$$

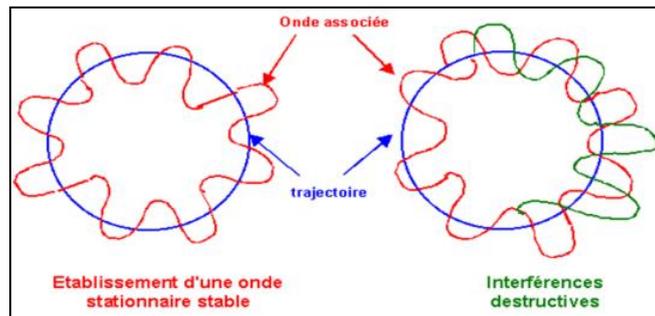


Figure III.3 : Dualité onde-particule

## II.2- Principe d'incertitude ou inégalité d'Heisenberg

L'une des conséquences les plus importantes de la nature dualistique de la matière est le principe d'incertitude de **Werner Carl HEISENBERG** établi en 1927 (*Physicien Allemand 1901-1976 Prix Nobel 1932*). Ce principe affirme qu'il est impossible de déterminer simultanément la vitesse et la position exacte d'un corps en mouvement.

Ceci veut dire que, lorsque l'on gagne en précision sur la mesure de la vitesse d'un corpuscule, on perd automatiquement sur la précision avec laquelle on mesure sa position et réciproquement. Heisenberg a montré que la limite inférieure de cette incertitude est donnée par la constante de Planck divisée par  $2\pi$ . La relation d'incertitude a la forme :

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

$\Delta x$  est l'incertitude sur la position

$\Delta p$  est l'incertitude sur la quantité de mouvement

Puisque  $\Delta p = m \Delta v$ , l'incertitude peut s'écrire :

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

La relation d'incertitude permet d'éclaircir plusieurs particularités du micro monde.

Puisque la grandeur  $h/2\pi$  est très petite, les incertitudes sur les valeurs sont absolument insignifiantes pour des macro-objets. Les effets de ces incertitudes ne peuvent être détectés par aucun instrument. En étudiant le mouvement des macro-objets, il faut parler de leur trajectoire exacte et utiliser la mécanique classique.

Si la masse est petite (masse d'un électron) on ne peut pas ignorer les deux termes  $\Delta x$  et  $\Delta v$ . Ceci conduit à la **conception probabilistique** du mouvement de l'électron.

On ne peut donc déterminer simultanément la position et la vitesse d'une particule atomique. Ainsi, la position d'un électron possédant une quantité de mouvement bien déterminée ne sera définie qu'avec une certaine incertitude.

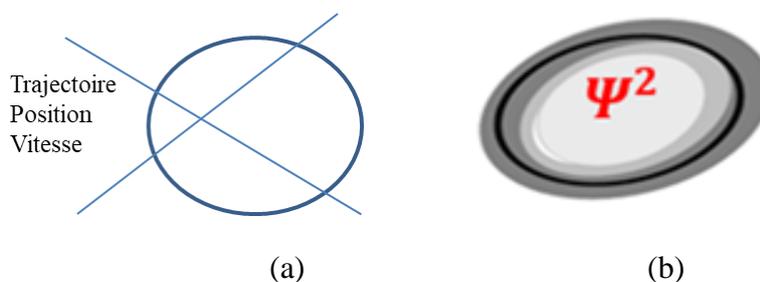
On décrira donc sa présence dans un **domaine de probabilité de présence** et non par sa position sur une orbite.

Cela amène à abandonner la notion de trajectoire (orbite) précise de l'électron autour du noyau et de la remplacer par la notion d'**orbitale atomique (OA)** : région de l'espace, définie par une fonction mathématique  $\Psi$ , où la particule a une **probabilité de présence dP**.

En **conclusion**, deux idées essentielles concernant les électrons sont retenues du modèle de Bohr :

- L'énergie des électrons est quantifiée, elle ne peut prendre que certaines valeurs ou niveaux d'énergie. Cette idée est conservée dans le modèle ondulatoire qui est une théorie nouvelle fondée sur des idées modernes concernant les propriétés ondulatoires de l'atome.
- Le mouvement des électrons s'effectue sur des trajectoires ou orbites stables et circulaires. Cette représentation est abandonnée pour être remplacée par **la notion de probabilité de présence**.

L'électron ne possède pas de trajectoire (position et vitesse). Seule sa probabilité de présence  $\Psi^2$  est mesurable (figure III.4).

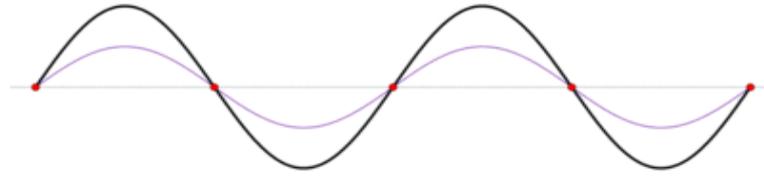


**Figure III.4** : (a) Mécanique classique, (b) Mécanique quantique

## II.3- Fonction d'onde, Orbitales atomiques, Probabilité de présence

### II.3.1- Fonction d'onde

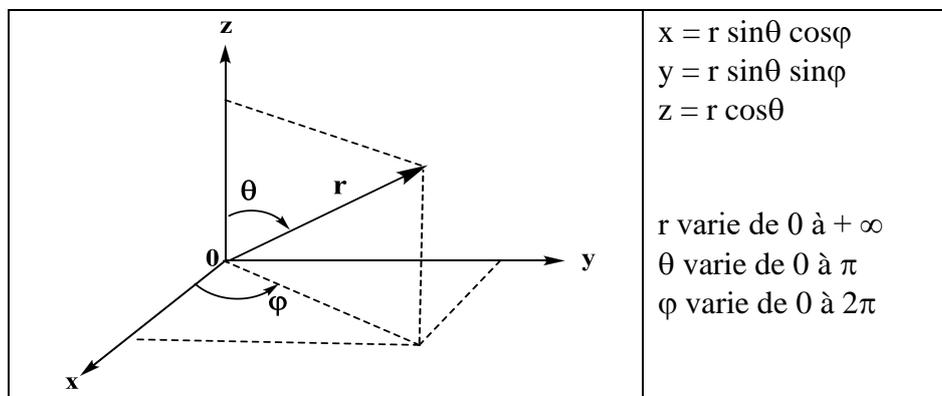
L'onde associée à un électron est une **onde stationnaire**. Son amplitude en chaque point de l'espace est indépendante du temps ; elle est représentée par une fonction mathématique appelée **fonction d'onde** ou **orbitale** notée  $\Psi$  (lettre grecque appelée **psi**). Un phénomène résultant de la propagation simultanée dans des directions différentes de plusieurs ondes de même fréquence (figure III.5).



**Figure III.5 :** Propagation simultanée dans des directions différentes de plusieurs ondes de même fréquence

$\Psi$  est une fonction des trois coordonnées de l'espace par rapport au noyau, soit en **coordonnées cartésiennes**  $(x,y,z)$  soit en **coordonnées sphériques**  $(r,\theta,\varphi)$  (figure III.6).

Les coordonnées sphériques sont liées aux coordonnées cartésiennes par les relations suivantes :



**Figure III.6 :** Relation entre coordonnées cartésiennes et coordonnées sphériques

### II.3.2- Probabilité de présence

La fonction d'onde  $\Psi$  n'a pas de signification physique. Par contre, la valeur en un point de son carré  $\Psi^2$  détermine la probabilité  $dP$  de trouver l'électron dans un volume  $dV$  autour de ce point (figure III.7). Cette probabilité est indépendante du temps si le système est stable. La probabilité  $dP$  est donnée par la relation suivante :

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

Avec :

$\psi$  : amplitude de l'onde associée à l'électron en mouvement.

$dV$  : élément de volume tel que :  $dV = dx.dy.dz$  (Coordonnées Cartésiennes)

$dV = r^2.\sin\theta.dr.d\theta.d\varphi$  (Coordonnées Sphériques)

On appelle domaine de probabilité de présence de l'électron, la région de l'espace entourant le noyau, une région où le pourcentage de trouver l'électron est important, de l'ordre de 90 %.

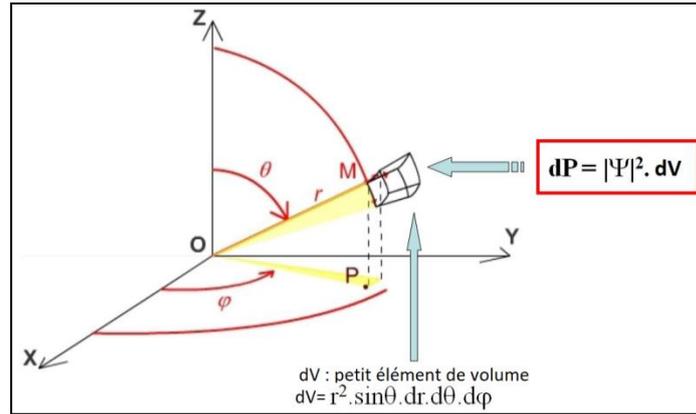


Figure III.7

### II.3.3- Densité de probabilité de présence

Ainsi, la notion classique de position est remplacée par la notion de **densité de probabilité** de présence ou **densité électronique** donnée par la relation suivante :

$$D = \frac{dP}{dV} = |\Psi|^2$$

### II.4- Equation de Schrödinger

Les fonctions d'onde ne sont pas accessibles expérimentalement mais seulement par le calcul. Elles sont solutions d'une équation différentielle, appelé *équation de Schrödinger*.

**Erwin SCHRÖDINGER** (Physicien Autrichien 1887-1961 Prix Nobel 1933) a ainsi posé sa célèbre équation en 1926 à laquelle obéit toute onde associée à une particule :

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E_T - E_p)\Psi = 0 \quad \Rightarrow \left(-\frac{h^2}{8\pi^2m}\right)\Delta\Psi + (E_T - E_p)\Psi = 0$$

$$\Rightarrow \left(-\frac{h^2}{8\pi^2m}\right)\Delta\Psi + E_p\Psi = E_T\Psi \quad \Rightarrow \left(-\frac{h^2}{8\pi^2m}\Delta + V\right)\Psi = E_T\Psi$$

$$\Rightarrow \left(-\frac{h^2}{8\pi^2m}\right)\underbrace{\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)}_{\Delta\Psi} - \underbrace{\left(\frac{1.e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)}_{E_p}\Psi = E_T\Psi$$

$$\Rightarrow \left[ \left(-\frac{h^2}{8\pi^2m}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) \right] \Psi = E_T\Psi$$

$$\hat{H}\Psi = E_T\Psi$$

**Avec :**

$$\hat{H} = \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\right)\Delta - \frac{e^2}{4\pi^2 m} : \text{opérateur hamiltonien}$$

h : constante de Planck

e : charge élémentaire

m : masse de l'électron

r : distance entre le noyau et l'électron

$\Psi$  : amplitude au point défini par x, y, z de l'onde associée à l'électron

$E_T$  : énergie totale de l'électron

V : énergie potentielle de l'électron

$\Delta$  : Laplacien de la fonction  $\Psi$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Cette équation doit être considérée comme le principe fondamental de la mécanique quantique tout comme  $\mathbf{F} = d\mathbf{p}/dt$  principe fondamental de la mécanique classique.

### **Condition de normalisation**

Les solutions de l'équation de Schrödinger ( $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ) doivent satisfaire aux conditions suivantes :

\* La fonction  $\Psi$  doit être continue, finie et uniforme.

\* La fonction d'onde doit répondre à la condition de normalisation.

Si le volume dans lequel on cherche l'électron est l'espace entier, on est certain de l'y trouver. Ceci veut dire que la probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace est **égale à 1** (ou 100% de chance de rencontrer l'électron dans tout l'espace). Ce qui se traduit mathématiquement par la condition de normalisation. L'intégrale de  $\Psi^2$  doit satisfaire la relation :

$$\iiint_{\text{tout l'espace}} \Psi^2(x, y, z) dv = 1$$

On dit que la fonction d'onde est **normée**.

## **III- Solutions de l'équation de Schrödinger**

La résolution de l'équation de Schrödinger montre que celle-ci n'a de solutions physiquement acceptables que pour certaines valeurs de l'énergie appelées « **valeurs propres** » de l'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}$ . A chaque valeur propre (E) correspond une ou plusieurs fonctions ( $\Psi$ ) qui satisfont aux conditions exigées pour la fonction d'onde ; elles sont dites « **fonctions propres** » de l'opérateur hamiltonien.

$$\begin{array}{ccc} \text{Fonctions propres} & \swarrow & \searrow \text{Valeur propre} \\ & \hat{H}\Psi = E\Psi & \end{array}$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont la **fonction d'onde  $\psi$**  et l'**énergie E**.

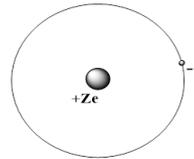
### III.1- Solutions de l'équation de Schrödinger : la fonction d'onde $\psi$

La résolution de l'équation de Schrödinger présente de grandes difficultés et ne peut être effectuée que pour les systèmes à un seul électron, **hydrogène** et **ions hydrogénéoïdes** c'est-à-dire lorsque l'électron n'est soumis qu'à l'attraction du noyau et non en plus de la répulsion d'autres électrons.

$$\Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + V\right) \Psi = E_T \Psi$$

Pour l'hydrogène et les ions hydrogénéoïdes (**1 é**), le système comprend un noyau de charge **+Ze** et un électron de charge **-e**. La fonction **V(r)** s'écrit alors :

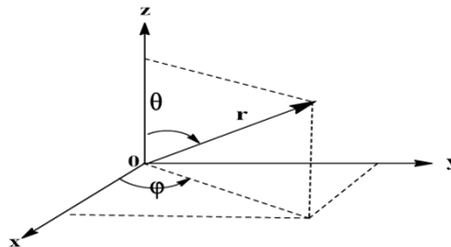
$$V(r) = E_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



L'équation de Schrödinger  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  devient :

$$-\left[\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right)\Delta + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\right] \Psi = E \Psi$$

Si on prend comme origine des coordonnées le noyau, nous remarquons que l'emploi des coordonnées sphériques s'impose puisque **V** dépend de **r**.



Dans ces conditions, l'expression d'une fonction d'onde peut être mise sous la forme du produit de deux termes indépendants :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \times Y(\theta, \varphi)$$

$R(r)$  : partie radiale de la fonction d'onde  
 $Y(\theta, \varphi)$  : partie angulaire de la fonction d'onde

Les fonctions radiales et angulaires introduisent trois nombres entiers **n**, **l** et **m**. Ces nombres caractérisent les états stationnaires ou orbitales atomiques. Ils sont appelés « **nombres quantiques** ». Les nombres quantiques sont le résultat des conditions physiques imposées à la fonction  $\Psi$  pour qu'elle ait une signification physique propre.

**R(r)** n'admet de solution propre  $\Psi_{n,l}$  que si les paramètres **n** et **l** prennent des valeurs bien définies.

**Y(θ, φ)** n'admet de solution propre  $\Psi_{l,m}$  que si les paramètres **l** et **m** prennent des valeurs bien définies.

Ainsi, les orbitales permises sont caractérisées par ces trois nombres quantiques :  $n$ ,  $l$  et  $m$  et la fonction d'onde sera notée :  $\Psi(n, l, m)$  ou  $\Psi_{n, l, m}$ . Cependant, ces trois nombres quantiques ne déterminent pas complètement le mouvement des électrons dans l'atome. En effet, l'électron tourne autour de lui-même. Il est assimilé à un barreau aimanté, ayant un pôle nord et un pôle sud. Ce mouvement est appelé « spin ». C'est le quatrième nombre quantique.

En résumé, un **triplet** ( $n, l, m$ ) décrit une orbitale atomique, notée **OA** : □ ;  
 et un **quadruplet** ( $n, l, m, s$ ) décrit un électron dans l'orbitale atomique.

### III.1.1- Nombres quantiques

#### a- Nombre quantique principal : noté « $n$ »

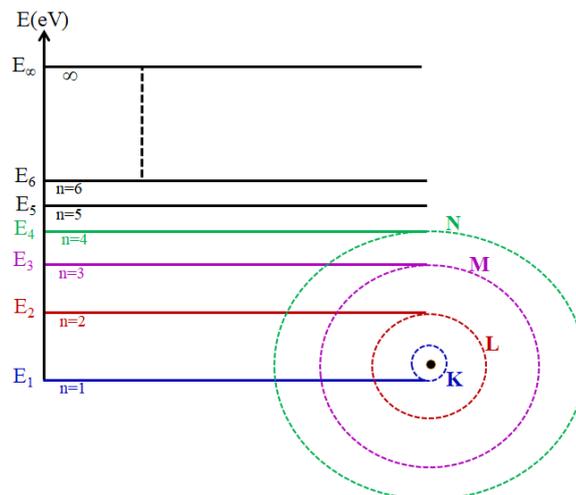
Le nombre quantique principal ' $n$ ' est lié à la quantification de l'énergie. On retrouve le même résultat qu'avec la théorie de Bohr. Pour l'hydrogène :

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}$$

Ce nombre détermine le **niveau d'énergie** ou la **couche associée à l'électron** (figure III.8).

Il peut avoir la valeur d'un nombre entier allant de **1** à l'**infini**.

- Pour  $n = 1$ , nous avons la couche **1** ou couche appelée « **K** »
- Pour  $n = 2$ , nous avons la couche **2** ou couche appelée « **L** »
- Pour  $n = 3$ , nous avons la couche **3** ou couche appelée « **M** »
- Pour  $n = 4$ , nous avons la couche **4** ou couche appelée « **N** » ... etc



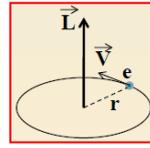
**Figure III.8** : Relation entre niveau d'énergie et couches électroniques

#### b- Nombre quantique secondaire ou azimutal : noté « $l$ »

Le nombre quantique secondaire ou azimutal ' $l$ ' détermine la forme générale de l'orbitale, c'est-à-dire de la région dans laquelle l'électron se déplace appelée également **configuration spatiale**. Les électrons ayant la même configuration spatiale sont regroupés en **sous-couches**.

Le nombre quantique secondaire définit donc la **sous couche**, il est lié à la quantification du moment cinétique orbital par la relation :

$$|\vec{M}| = [\sqrt{\ell(\ell+1)}] \frac{h}{2\pi}$$



Ce nombre peut prendre les valeurs de **0** à **(n-1)** :  $\ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$

$$0 \leq \ell \text{ (entier)} \leq n-1$$

Pour des raisons historiques, les valeurs **0**, **1**, **2** et **3** sont désignées respectivement par **s**, **p**, **d** et **f**.

**Exemple :**

Pour n=1	;	$\ell = 0$ , la fonction $\Psi_{1,0,m}$ est appelée « OA 1s »
Pour n=2	;	$\ell = 0$ , la fonction $\Psi_{2,0,m}$ est appelée « OA 2s »
		$\ell = 1$ , la fonction $\Psi_{2,1,m}$ est appelée « OA 2p »
Pour n=3	;	$\ell = 0$ , la fonction $\Psi_{3,0,m}$ est appelée « OA 3s »
		$\ell = 1$ , la fonction $\Psi_{3,1,m}$ est appelée « OA 3p »
		$\ell = 2$ , la fonction $\Psi_{3,2,m}$ est appelée « OA 3d »
Pour n=4	;	$\ell = 0$ , la fonction $\Psi_{4,0,m}$ est appelée « OA 4s »
		$\ell = 1$ , la fonction $\Psi_{4,1,m}$ est appelée « OA 4p »
		$\ell = 2$ , la fonction $\Psi_{4,2,m}$ est appelée « OA 4d »
		$\ell = 3$ , la fonction $\Psi_{4,3,m}$ est appelée « OA 4f ».

Dans le tableau III.2, sont rassemblées les orbitales atomiques (OA) correspondant aux quatre premières couches.

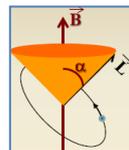
**Tableau III.2 :** Relation entre couches et sous-couches

	Couche (n)	Sous-couches ( $\ell$ )			
		s	p	d	f
		$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$
K	1	1s			
L	2	2s	2p		
M	3	3s	3p	3d	
N	4	4s	4p	4d	4f

**c- Nombre quantique magnétique : noté « m » (mis en évidence par l'effet Zeeman)**

Le nombre quantique magnétique '**m**' est lié à la quantification de la projection suivant l'axe oz du vecteur moment cinétique orbital :

$$M = m \frac{h}{2\pi}$$



Ce nombre détermine l'orientation d'une configuration spatiale par rapport à un axe défini par l'action d'un champ magnétique. **Il définit ainsi le nombre d'orbitales de même type.**

Il peut prendre les valeurs de  $-\ell$  à  $+\ell$ :  $m = -\ell, (-\ell+1), \dots, 0, \dots, (\ell-1), +\ell$   
 $-\ell \leq m(\text{entier}) \leq +\ell$

A chaque sous niveau ' $\ell$ ' correspondent  $(2\ell+1)$  valeurs. Ce troisième nombre quantique définit une **case quantique** (nous dirons plus tard une orbitale).

- \* Pour  $\ell = 0$  (s)  $m = 0$  (1 OA) une seule orbitale de type s :  s
- \* Pour  $\ell = 1$  (p)  $m = -1, 0, 1$  (3 OA) trois orbitales de type p :  p
- \* Pour  $\ell = 2$  (d)  $m = -2, -1, 0, 1, 2$  (5 OA) cinq orbitales de type d :  d
- \* Pour  $\ell = 3$  (f)  $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$  (7 OA) sept orbitales de type f :  f

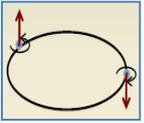
*d- Nombre quantique de spin : noté « s » (mis évidence par l'expérience de Stern et Gerlach)*

L'électron se comporte comme un aimant et ne peut prendre que deux orientations possibles dans un champ magnétique.

On caractérise ces orientations qui sont de sens opposé par le nombre quantique de spin

$$s = +1/2 \uparrow \text{ et } s = -1/2 \downarrow$$

Les signes + et - correspondent aux différents sens de rotation de l'électron.



$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$$

Le moment cinétique est quantifié.

Dans le tableau III.3, sont regroupées les principales caractéristiques des quatre nombres quantiques, n,  $\ell$ , m et s.

**Tableau III.3** : Caractéristiques des nombres quantiques n,  $\ell$ , m et s

Notation	Appellation	Valeurs	Signification
n	Nombre quantique principal	$n = 1, 2, 3 \dots$ $n(\text{entier}) \geq 1$	Il caractérise la couche quantique à laquelle appartient l'électron et le niveau d'énergie
$\ell$	Nombre quantique secondaire ou azimutal	$0 \leq \ell(\text{entier}) \leq n-1$	Il définit la sous-couche d'une couche n considérée
m	Nombre quantique magnétique	$-\ell \leq m(\text{entier}) \leq +\ell$ $2\ell + 1$ valeurs	Il définit le nombre d'orbitales de même type
s	Nombre quantique de spin	+1/2 et -1/2	Il détermine l'orientation de l'électron

### III.1.2- Désignation des orbitales par les nombres quantiques

Les orbitales atomiques sont les fonctions propres de l'équation de Schrödinger :  $\Psi_{n, \ell, m}$

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$m = -\ell, (-\ell+1), \dots, 0, \dots, (\ell-1), +\ell$$

Les différents types d'orbitales sont représentés par des cases appelées « **cases quantiques** ».

Montrons que le nombre maximum d'électrons que peut contenir la couche de nombre quantique  $n$  est égale à  $2n^2$  (tableaux III.4 et III.5).

**Tableau III.4** : Nombre d'OA dans chaque couche et leurs fonctions d'onde correspondantes

n (couche)	$\ell$ (sous-couche)	OA	M	nombre d'orbitales atomiques		$\Psi_{n, \ell, m}$ (désignation)
1 (K) $n^2 = 1^2 = 1$ 1OA	0 (s)	1s	0	1 OA	1 OA	$\Psi_{1,0,0}$ (1s)
2 (L) $n^2 = 2^2 = 4 = 1+3$ <b>4OA</b>	0 (s)	2s	0	1 OA	4 OA	$\Psi_{2,0,0}$ (2s)
	1 (p)	2p	-1 0 1	3 OA		$\Psi_{2,1,-1}$ (2p) $\Psi_{2,1,0}$ (2p) $\Psi_{2,1,1}$ (2p)
3 (M) $n^2 = 3^2 = 9 = 1+3+5$ <b>9OA</b>	0 (s)	3s	0	1 OA	9 OA	$\Psi_{3,0,0}$ (3s)
	1 (p)	3p	-1 0 1	3 OA		$\Psi_{3,1,-1}$ (3p) $\Psi_{3,1,0}$ (3p) $\Psi_{3,1,1}$ (3p)
	2 (d)	3d	-2 -1 0 1 2	5 OA		$\Psi_{3,2,-2}$ (3d) $\Psi_{3,2,-1}$ (3d) $\Psi_{3,2,0}$ (3d) $\Psi_{3,2,1}$ (3d) $\Psi_{3,2,2}$ (3d)
4 (N) $n^2 = 4^2 = 16 = 1+3+5+7$ <b>16OA</b>	0 (s)	4s	0	1 OA	16 OA	$\Psi_{4,0,0}$ (4s)
	1 (p)	4p	-1 0 1	3 OA		$\Psi_{4,1,-1}$ (4p) $\Psi_{4,1,0}$ (4p) $\Psi_{4,1,1}$ (4p)
	2 (d)	4d	-2 -1 0 1 2	5 OA		$\Psi_{4,2,-2}$ (4d) $\Psi_{4,2,-1}$ (4d) $\Psi_{4,2,0}$ (4d) $\Psi_{4,2,1}$ (4d) $\Psi_{4,2,2}$ (4d)
	3 (f)	4f	-3 -2 -1 0 1 2 3	7 OA		$\Psi_{4,3,-3}$ (4f) $\Psi_{4,3,-2}$ (4f) $\Psi_{4,3,-1}$ (4f) $\Psi_{4,3,0}$ (4f) $\Psi_{4,3,1}$ (4f) $\Psi_{4,3,2}$ (4f) $\Psi_{4,3,3}$ (4f)

**Tableau III.5 : Nombre d'OA dans chaque couche**

Couche	Valeur de n	Valeur de $\ell$	Sous-couche	Valeur de m	Nombre d'OA	
K	1	0	S	0	1	1
L	2	0	S	0	1	4
		1	P	-1,0,1	3	
M	3	0	S	0	1	9
		1	p	-1,0,1	3	
		2	d	-2,-1,0,1,2	5	
N	4	0	S	0	1	16
		1	p	-1,0,1	3	
		2	d	-2,-1,0,1,2	5	
		3	f	-3,-2,-1,0,1,2,3	7	

A chaque valeur de  $n$  sont associés  $n^2$  OA

Dans chaque orbitale, il ne peut y avoir que **2 électrons au maximum**. Ces électrons sont représentés par des flèches dirigées soit vers le haut ( $s = +1/2$ ) soit vers le bas ( $s = -1/2$ ).

Orbitale <b>s</b> : 1 OA de type s ; 2 e- max	
Orbitale <b>p</b> : 3 OA de type p ; 6 e- max	
Orbitale <b>d</b> : 5 OA de type d ; 10 e- au maximum	
Orbitale <b>f</b> : 7 OA de type f ; 14 e- au maximum	

A chaque valeur de  $n$  sont associés  $n^2$  OA et  $2n^2$  électrons au maximum.

### III.2- Solutions de l'équation de Schrödinger : l'énergie $E_n$

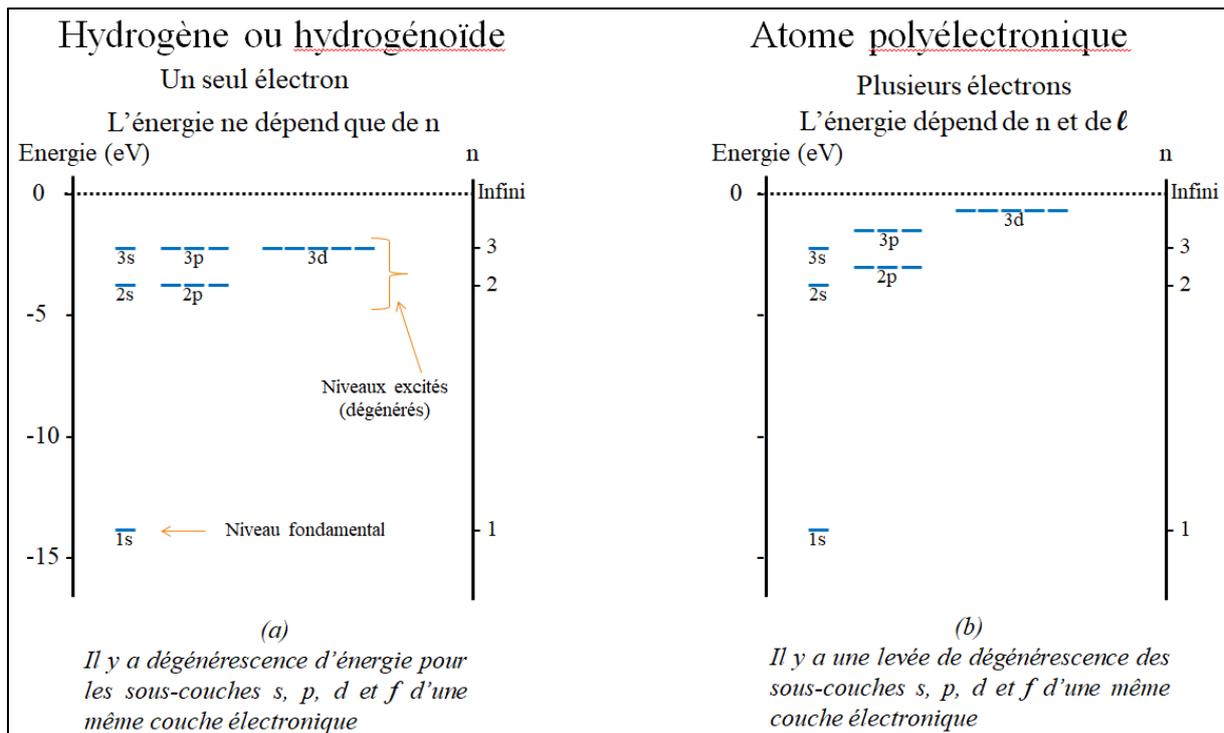
Nous avons vu que la résolution de l'équation de Schrödinger nous donne aussi les valeurs propres, c'est-à-dire les énergies  $E_n$  des états décrits par la fonction d'onde  $\psi(n,\ell,m)(r,\theta,\phi)$ . Nous retrouvons ainsi le principe de quantification de l'énergie  $E_n = E_1/n^2$ .

Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie d'un état quantique ne dépend que du nombre quantique principal  $n$ . Tous les états quantiques de même valeur de  $n$  auront donc la même énergie. On dit que le niveau d'énergie est dégénéré (figure III.9).

En mécanique quantique, un niveau d'énergie est dit dégénéré quand il existe plusieurs fonctions d'ondes correspondant à cette valeur de l'énergie.

Pour l'atome d'hydrogène, une valeur du nombre quantique principal  $n$  correspond à  $n^2$  fonctions orbitales différentes mais de même énergie  $E_n$ . Ces états d'énergie  $E_n$  sont donc  $n^2$  fois dégénérés.

Pour les atomes polyélectroniques, à chaque valeur de  $n$  sont associés  $n^2$  orbitales atomiques et  $2n^2$  électrons au maximum (figure III.9).



**Figure III.9** : Diagramme énergétique pour (a) l'atome d'hydrogène (ou hydrogénoïde) et pour (b) un atome polyélectronique

## IV- Représentations spatiales des OA

L'orbitale est une fonction d'onde dénotée  $\Psi$  solution de l'équation de Schrödinger  $\hat{H}\Psi = E\Psi$

Nous avons vu qu'à chaque jeu des nombres quantiques  $n, \ell, m$  correspond une fonction  $\Psi_{n,\ell,m}$  dont  $\Psi^2$  ou  $(\Psi, \Psi^*)$  est proportionnel à la probabilité de présence de l'électron dans le volume unité  $d\mathbf{v}$ .

Ainsi, il est nécessaire de donner une représentation géométrique de cette probabilité de présence de l'électron.

### IV.1- Orbitales atomiques type « ns »

La désignation usuelle des orbitales dont les fonctions sont  $\Psi_{n,0,0}$  est l'orbitale « s ».

$$\Psi(n,0,0) = R(r) \times Y(\theta, \varphi)$$

La fonction angulaire  $Y(\theta, \varphi)$  des orbitales « s » est une constante. La valeur de la fonction  $\Psi_{n,0,0}$  est donc indépendante de  $\theta$  et de  $\varphi$  et ne dépend que de  $r$ . Pour un rayon constant, cette fonction est donc la même dans toutes les directions (c'est à dire quel que soit la valeur de  $\theta$  et de  $\varphi$ ). Les orbitales 's' présentent une symétrie sphérique (figure III.10).

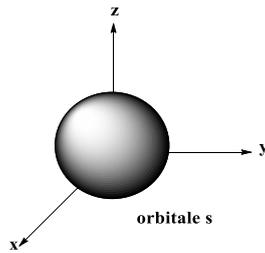


Figure III.10 : Représentation schématique de l'orbitale 's'

#### IV.1.1- Surfaces d'isodensité

En tout point de la surface d'une sphère de rayon  $r$ , la fonction d'onde  $\Psi_{n,0,0}$  a la même valeur. Les sphères centrées sur le noyau sont donc des surfaces **d'isodensité électronique** c'est-à-dire d'égale densité électronique (figure III.11).

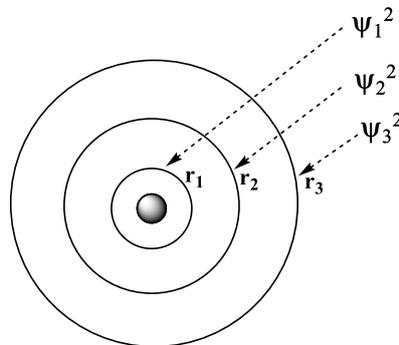


Figure III.11 : Courbes d'isodensité électroniques de l'orbitale 's' (coupe dans le plan xy)

#### IV.1.2- Densité radiale de probabilité de présence : $Dr$

La probabilité de trouver l'électron dans le volume  $d\mathbf{v}$  compris entre deux sphères de rayons  $r$  et  $r+dr$  est :  $dP = \Psi^2 d\mathbf{v}$

Pour une sphère, le volume est :  $v = \frac{4}{3} \pi r^3 \rightarrow d\mathbf{v} = 4\pi r^2 dr$  et  $dP = \Psi^2 4\pi r^2 dr$

Ainsi l'expression  $Dr = dP / dr = \Psi^2 4\pi r^2$  définit la **densité radiale de probabilité**.

Sa valeur pour une distance  $r$  donnée permet de connaître à quelle distance du noyau l'électron se trouve le plus souvent (figure III.12).

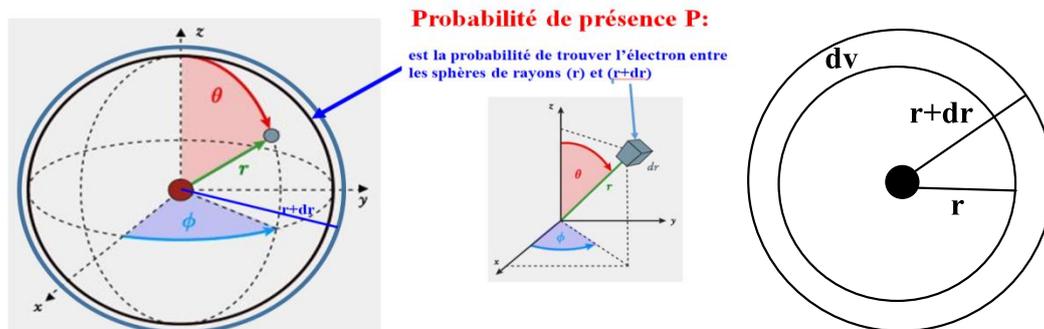


Figure III.12 : Probabilité de trouver l'électron dans le volume  $d\mathbf{v}$  compris entre deux sphères de rayons  $r$  et  $r+dr$

### IV.1.3- Exemple : Orbitale atomique 1s

A l'état fondamental, l'électron de l'atome d'hydrogène est dans la sous-couche 's' pour laquelle la partie radiale de la fonction  $\Psi$  s'écrit :

$$\Psi(1,0,0) = \Psi_{1,0,0} = \Psi_{1s} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}} = N_{1s} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

C'est une fonction exponentielle décroissante.

$a_0$  est le premier rayon de l'hydrogène et  $N_{1s}$  est appelé « constante de normalisation ».

Déterminons le rayon  $r$  de la sphère sur laquelle la densité de probabilité de présence est maximale :

$$D_r = \frac{dP}{dr} = 4\pi r^2 \Psi_{1s}^2 = 4\pi r^2 (N_{1s} e^{-\frac{r}{a_0}})^2 = Kr^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \quad \text{avec} \quad K = 4\pi N_{1s}^2$$

Le rayon de la sphère sur laquelle la probabilité de présence ou densité radiale est maximale correspond à :

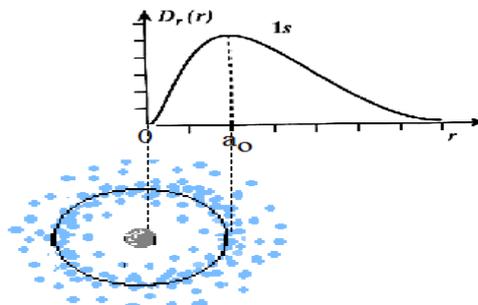
$$\frac{dD_r}{dr} = 0$$

$$D_r = \frac{dP}{dr} = Kr^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

$$\Rightarrow \frac{dD_r}{dr} = D' = 2Kre^{-\frac{2r}{a_0}} - \frac{2}{a_0} Kr^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} = 2Kre^{-\frac{2r}{a_0}} \left(1 - \frac{r}{a_0}\right)$$

$$D' = 0 \quad \text{si} \quad \begin{cases} r = 0 \\ \text{ou} \quad e^{-\frac{2r}{a_0}} = 0 \\ \text{ou} \quad \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} r = 0 \\ r \rightarrow \infty \\ r = a_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} D_r = 0 \\ D_r \rightarrow 0 \\ D_r = Ka_0^2 e^{-2} \end{cases}$$

La fonction  $D_r$  est croissante entre  $r = 0$  et  $r = a_0$  et décroissante entre  $r = a_0$  et l' $\infty$ . Le rayon de la sphère sur laquelle la densité de probabilité est maximale, correspond à  $r = a_0$  (figure III.13).



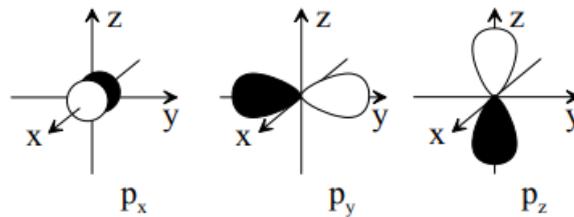
**Figure III.13** : Evolution de la densité radiale en fonction du rayon  $r$

## IV.2- Orbitales atomiques type « np »

Pour une valeur du nombre quantique  $n \geq 2$ , le nombre quantique azimutal «  $l$  » peut prendre la valeur **0** et **1**.

Lorsque  $l=1$ , il existe **trois orbitales notées « p »** qui correspondent aux trois valeurs du nombre quantique magnétique **m : -1, 0, 1**.

Ainsi et à partir de la deuxième couche électronique (**nombre quantique  $n \geq 2$** ), il peut être défini une **sous couche p** comportant trois orbitales désignées par les symboles  **$p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$** . Les trois fonctions correspondantes sont alors :  $\Psi_{n,1,-1}(p_y)$  ;  $\Psi_{n,1,0}(p_z)$  et  $\Psi_{n,1,1}(p_x)$  (figure III.14).



**Figure III.14** : Les orbitales p (signe + pour la partie claire et signe - pour la partie sombre)

Les OA de types « **np** » ont une symétrie de révolution autour d'un axe. Elles ont une forme d'un haltère, symétrie axiale. Elles sont représentées par deux lobes tangents au point 0, elles se développent sur un axe principal : **axe x** pour  **$p_x$** , **axe y** pour  **$p_y$**  et **axe z** pour  **$p_z$** . Les deux lobes ont des signes opposés : le signe du lobe est positif pour z positif et inversement.

On note l'existence d'un plan nodal, plan pour lequel la probabilité de présence est nulle, perpendiculaire à l'axe principal. Ce plan est un plan d'antisymétrie.

La partie angulaire de la fonction  $\Psi_{n,1,0}$  pour l'orbitale  **$p_z$**  dépend de  $\theta$  et non de  $\varphi$ . Celle correspondant aux orbitales  **$p_x$**  et  **$p_y$**  sont fonctions à la fois de  $\theta$  et de  $\varphi$ .

Par exemple : Pour  $2p_z$ ,

$$\Psi_{2,1,0} = \frac{1}{4} (2\pi)^{1/2} \cos \theta r e^{-r/2}$$

Pour cette orbitale  **$p_z$** , **les régions où la probabilité électronique est maximale se trouvent le long de l'axe z** (de part et d'autre du noyau). Dans le plan xy, la probabilité de trouver l'électron est nulle. Ce plan est appelé "**plan nodal**". Pour  **$p_y$** , le plan nodal est **xz** et pour  **$p_x$** , le plan nodal est **yz**.

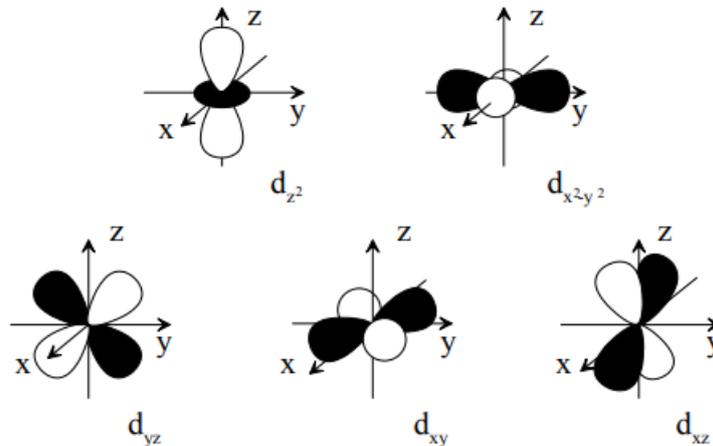
Le nombre quantique principal est égal au nombre de plans nodaux.

Les signes des deux lobes sont là pour rappeler que **la fonction d'onde** est positive pour des valeurs positives de z et négative pour des valeurs négatives de z.

Les orbitales  **$p_x$**  et  **$p_y$**  ont le même caractère que l'orbitale  **$p_z$** , mais leur axe de symétrie de révolution est l'axe x ou l'axe y.

Les trois orbitales d'une sous couche '**p**' sont donc orientées respectivement selon les trois axes orthogonaux **x, y** et **z**.

Nous donnons simplement à titre indicatif la forme des cinq orbitales **nd** (**forme de deux haltères croisés**). ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ), qui correspondent à  $\ell=2$  et  $n \geq 3$  (figure III.15).



**Figure III.15** : Les orbitales d (signe + pour la partie claire et signe – pour la partie sombre)

## V- Atomes poly-électroniques

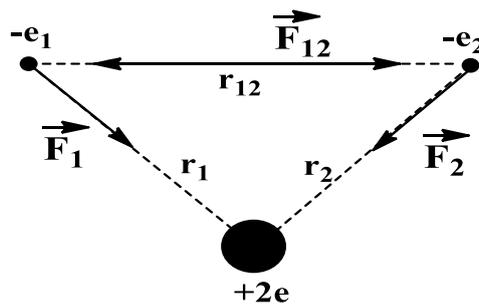
Pour les systèmes à deux ou plusieurs électrons, la résolution mathématique de l'équation de Schrödinger n'est pas possible. On doit faire appel à des approximations.

Dans l'ensemble, les résultats quantitatifs obtenus pour les systèmes hydrogénoïdes restent valables. Ainsi dans tous les atomes, les orbitales 's' possèdent une symétrie sphérique et les orbitales p une symétrie de révolution autour des trois axes orthogonaux.

### V.1- L'atome d'hélium He ( $Z = 2$ )

L'atome d'hélium possède un noyau de charge  $Ze$  et deux électrons notés  $e_1$  et  $e_2$ .

Les distances séparant les 2 électrons au noyau sont notées  $r_1$  et  $r_2$  et la distance liant les 2 électrons est notée  $r_{12}$  (figure III.16).



**Figure III.16**

Pour ce système, il y'a deux forces d'attraction (noyau-électron) et une force de répulsion (électron-électron).

L'énergie potentielle du système à trois charges est donc égale à :

$$V = V_1 + V_2 + V_{12} = \left(-\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}\right) + \left(-\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}\right) + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\right)$$

L'hamiltonien de l'hélium est :  $H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) + (V_1 + V_2 + V_{12})$

$\Delta_1$  et  $\Delta_2$  étant les Laplaciens des 2 électrons.

Chaque électron est attiré par le noyau, mais repoussé par l'autre électron. En conséquence, la force d'attraction qu'il subit, est plus faible que celle qu'il aurait s'il était seul. On dit que **l'autre électron fait écran entre lui et le noyau**. Afin de tenir compte de cet **effet d'écran**, on néglige la force de répulsion et on définit pour le noyau, une **charge nucléaire effective** notée  $Z^*$  ( $Z^* < Z$ ) :

$$Z^* = Z - \Sigma\sigma \quad (\Sigma\sigma : \text{somme des constantes d'écran})$$

$$\text{On obtient donc : } H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) + (V_1^* + V_2^*)$$

Avec :

$$V_1^* = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{Z_1^* e^2}{r_1} \quad \text{et} \quad V_2^* = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{Z_2^* e^2}{r_2}$$

$$\text{D'où} \quad H = \left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \Delta_1 + V_1^*\right) + \left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \Delta_2 + V_2^*\right) = H_1 + H_2$$

$H_1$  dépend de l'électron 1 et  $H_2$  dépend de l'électron 2

On a donc :  $(H_1 + H_2) \Psi_{1,2} = E \Psi_{1,2}$

Ceci conduit à poser :  $\Psi_{1,2} = \varphi_1 \times \varphi_2$  et  $E = E_1 + E_2$

$\varphi_1$  dépend de l'électron 1 et  $\varphi_2$  dépend de l'électron 2

## V.2- Atomes à plus de deux électrons

D'une façon générale, pour un atome à plusieurs électrons, on a :

$$H = \sum_i H_i \quad \Psi_{1,2} = \prod_i \varphi_i \quad E = \sum_i E_i$$

Les électrons étant indépendants les uns des autres, il n'y a pas de relation entre leurs coordonnées. Ce qui permet de ramener la résolution de l'équation de Schrödinger polyélectronique (impossible à résoudre mathématiquement) à celle des équations monoélectroniques du type hydrogénoïde.

Autrement dit, l'équation  $H\Psi = E\Psi$  peut s'écrire pour chaque électron  $H_i \varphi_i = E_i \varphi_i$

$$\left[ \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \Delta_i + \left(\frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}\right) \right] \varphi_i = E_i \varphi_i$$

Avec  $E_n = \left(\frac{Z^*}{n}\right)^2 E_1$  et  $Z_i^* = Z - \sum \sigma_{j \rightarrow i}$

$\sum \sigma_{j \rightarrow i}$  : Somme des constantes d'écran des électrons  $j$  sur l'électron considéré  $i$ .

$n^*$  : nombre quantique apparent

<b>n</b>	1	2	3	4	5	6
<b>n*</b>	1	2	3	3,7	4	4,2

### V.3- Calcul des constantes d'écran

Il existe des règles empiriques dites « **Règles de Slater** » qui permettent le calcul des constantes d'écran. Ces règles sont les suivantes :

- ✓ *Les groupes de niveaux sont d'abord rangés arbitrairement par n croissant, ensuite par l croissant :*

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	4f	5s5p	5d	5f	6s6p	6d	6f

- ✓ *Valeurs de la constante d'écran d'un électron du groupe j sur un électron du groupe i*

Pour chaque électron extérieur ( $j > i$ )		$\sigma_{j \rightarrow i} = 0$
Pour chaque électron du même groupe ( $j = i$ )		$\sigma_{j \rightarrow i} = 0,35$ Exception pour le groupe 1s ( $j=i=1s$ ) $\sigma_{j \rightarrow i} = 0,30$
Pour chaque électron intérieur ( $j < i$ )		$\sigma_{j \rightarrow i} = 1$ Exception si l'électron i est à l'état s ou p et $\Delta n=1$ $\sigma_{j \rightarrow i} = 0,85$

### V.4- Remplissage des orbitales atomiques

Le remplissage successif des sous couches obéit aux règles suivantes :

#### V.4.1- Principe de stabilité

A l'état fondamental, les électrons d'un atome vont se placer le plus près possible du noyau c'est-à-dire dans les orbitales de plus basse énergie, on obtient alors une stabilité maximale.

### V.4.2- Principe de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques ( $n, \ell, m, s$ ).

$$\text{Ex : 2 électrons sur } 3s (3s^2) \left\{ \begin{array}{l} n = 3, \ell = 0 ; m = 0 ; s = \frac{1}{2} \\ n = 3, \ell = 0 ; m = 0 ; s = -\frac{1}{2} \end{array} \right. \quad \boxed{\uparrow \downarrow}$$

### V.4.3- Règle de Hund

Les électrons occupent le maximum de cases quantiques d'une sous-couche sous forme d'électrons célibataires à projection de spin parallèle (**même valeur de s**).

**Remarque :**



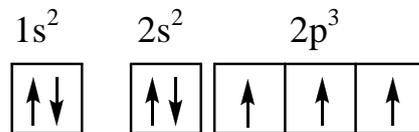
Les électrons sont dits **appariés**



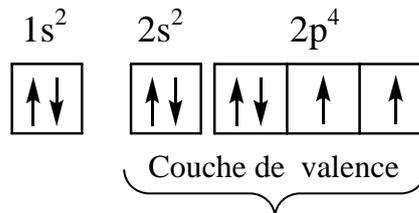
l'électron est dit **célibataire**

**Exemple :**

L'azote N ( $Z=7$ )  $\rightarrow$  7 électrons à placer :



L'oxygène O ( $Z=8$ )  $\rightarrow$  8 électrons à placer :



### V.4.4- Règle de Klechkowsky

Le remplissage des sous couches se fait dans l'ordre de ( $n + \ell$ ) croissant.

Si, pour deux sous couches, cette somme est la même, celle qui a la plus petite valeur de ' $n$ ' se remplit la première.

**Exemple :**

Pour l'orbitale  $2p$  ;  $n + \ell = 2+1 = 3$                       pour l'orbitale  $3s$  ;  $n + \ell = 3+0 = 3$

Dans ce cas, l'orbitale **2p** se remplit avant l'orbitale **3s**.

Couche n	Sous-couches				
	S	P	d	f	
	$\ell=0$	$\ell=1$	$\ell=2$	$\ell=3$	
K	1	<del>1s</del>			
L	2	<del>2s</del>	2p		
M	3	<del>3s</del>	3p	3d	
N	4	<del>4s</del>	4p	4d	4f
O	5	<del>5s</del>	5p	5d	5f
P	6	<del>6s</del>	6p	6d	6f
Q	7	<del>7s</del>	7p	7d	7f

La **règle de Klechkowsky**, également appelée « **règle des diagonales** », est une méthode empirique qui décrit l'ordre de remplissage des électrons dans les sous-couches d'un atome. L'ordre de remplissage est celui qu'indiquent les flèches en commençant par le haut.

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p .....

### V.5- Extension à la configuration électronique d'un ion

L'écriture de la configuration électronique d'un ion se fait toujours en partant de la configuration électronique selon la règle de Klechkowsky de l'atome neutre ensuite selon la disposition spatiale c'est-à-dire selon l'ordre croissant de la couche **n**.

- Pour un anion : on écrit la configuration électronique de l'atome neutre et on ajoute le nombre d'électrons supplémentaires pour satisfaire à la charge. Pour cela, on suit le même ordre de remplissage que celui établi précédemment.

- Pour un cation : on écrit la configuration électronique de l'atome neutre et on retire le nombre d'électrons nécessaire pour satisfaire à la charge. Ce sont les électrons les plus externes et les moins liés au noyau (donc d'énergies les plus élevées) qui seront d'abord perdus.

On retiendra que pour les cations, on retire les électrons les plus externes SAUF, les électrons 4s à retirer avant les 3d, les électrons 5s à retirer avant les 4d et les électrons 6s à retirer avant les 5d.

#### Exemple :

Pour trouver la configuration électronique de  $C^{2+}$  :

- on donne la configuration de l'atome de carbone neutre :  ${}_6C : 1s^2 2s^2 2p^2$
- on retire deux électrons dans l'OA la plus externe :  ${}_6C^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^0$

Pour trouver la configuration électronique de  $Fe^{2+}$  :

- on donne la configuration de l'atome de fer neutre selon Klechkowsky :  ${}_{26}Fe : [Ar] 4s^2 3d^6$
- on donne la configuration de l'atome de fer neutre selon la disposition spatiale (n croissant) :  ${}_{26}Fe : [Ar] 3d^6 4s^2$  (inversion entre 4s et 3d).
- on retire deux électrons dans l'OA 4s :  $Fe^{2+}$  aura une configuration :  $[Ar] 3d^6 4s^0$

## V.6- Electrons de cœur et électrons de valence

On distingue deux catégories d'électrons, les électrons de cœur et les électrons de valence. Les électrons de cœur sont les électrons qui appartiennent aux orbitales atomiques internes possédant les énergies les plus basses. Ils sont fortement liés au noyau et ne participent pas aux liaisons. Les électrons de valence sont les électrons de la couche de nombre  $n$  le plus grand ou qui appartiennent à des sous- couches en cours de remplissage. Ces électrons jouent le rôle principal dans les réactions chimiques. Ce sont eux, en particulier qui participent à la formation des liaisons. Leur couche correspondante est appelée **couche de valence** ou **couche externe** ou **couche périphérique**.

**Exemple :**

$8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$  peut également s'écrire sous la forme :  $[\text{He}] 2s^2 2p^4$

$26\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ . La dernière couche comprend l'orbitale 4s, mais la sous-couche 3d (de valeur de  $n$  inférieure) n'est pas complète. Les orbitales de valence sont alors les orbitales 3d et 4s (8 électrons de valence), d'où la notation  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$

## V.7- Propriétés magnétiques

La présence d'un seul électron (électron célibataire) dans une case quantique (une orbitale) induit une contribution au moment magnétique de l'atome au travers du moment magnétique de spin. Par contre, pour deux électrons appariés, les deux moments magnétiques de spin s'opposent et la contribution au moment magnétique total de l'atome est nulle.

La présence d'électrons célibataires confère au système (atome, molécule ou cristal) des propriétés magnétiques particulières : il est **paramagnétique**. A l'opposé, l'absence d'électrons célibataires conduit à un système **diamagnétique**.

**Remarque :**



Les électrons sont dits **appariés**



l'électron est dit **célibataire**

### Exercices à faire :

- 1- Donner la structure électronique (configuration électronique) de chacun des éléments suivants :  
H ( $Z= 1$ ) ; Li ( $Z= 3$ ) ; Na ( $Z= 11$ ) ; K ( $Z= 19$ ) ; F ( $Z= 9$ ) ; Cl ( $Z=17$ ) et Br ( $Z= 35$ )
- 2- Quelles sont vos remarques ?
- 3- Expliquer pourquoi, dans le cas du potassium K, l'orbitale 4s se remplit avant l'orbitale 3d. Utiliser les règles de Slater pour le calcul de  $Z^*$ .

# CHAPITRE IV :

## CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

### I- Historique

### II- Tableau périodique des éléments (TPE)

#### II.1- Eléments chimiques : Atomes

*II.1.1- Propriétés physiques et chimiques des éléments*

*II.1.2- Règle de Sanderson*

#### II.2- Groupes et périodes

#### II.3- Blocs

### III- Périodicité des propriétés des éléments dans le TPE

#### III.1- Rayon atomique

#### III.2- Rayon ionique

#### III.3- Energie d'ionisation (EI)

#### III.4- Energie de fixation électronique (EF)

#### III.5- Affinité électronique (AE)

#### III.6- Electronégativité : EN notée $\chi$

# CHAPITRE IV : CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

## I- Historique

Au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle, la première classification périodique des éléments chimiques a été établie par **Dimitri Ivanovitch MENDELEÏEV** (*Chimiste Russe 1834-1907*).

Les 66 éléments connus à cette époque y étaient rangés par ordre de masse atomique croissante, dans un tableau formé de lignes et de colonnes de telle sorte que les éléments présentant des analogies se trouvent dans la même colonne.

Cependant, un élément chimique peut avoir différents nombres de masse, cas des isotopes. C'est pour cela qu'il est défini par son numéro atomique et non par son nombre de masse.

Actuellement, le tableau périodique des éléments chimiques, issue de celui proposé par Mendeleïev, est construit à partir du numéro atomique croissant des divers éléments.

Ce classement des atomes, dans l'ordre croissant de leur numéro atomique, décrit la configuration des particules et des électrons qui les composent. L'hydrogène est l'élément le plus léger; son numéro atomique est égal à 1.

Les scientifiques n'ont cessé de faire évoluer cette table depuis sa publication au XIX<sup>e</sup> siècle. Elle comprend **118 cases** pour autant d'éléments, connus ou inconnus. Jusqu'à janvier 2016, plusieurs cases étaient demeurées vides dans la 7<sup>ème</sup> ligne, celles des éléments les plus lourds, 113, 115, 117 et 118, dits «super lourds».

L'élément 113 a été observé par une équipe de chercheurs japonais de l'Institut de Recherche du Riken. Les trois autres éléments sont le fruit de travaux de scientifiques de l'Institut de recherche nucléaire de Dubna en Russie et des laboratoires de Lawrence Livermore et d'Oak Ridge aux Etats-Unis.

Tableau Périodique des Eléments

Numéro atomique      Masse molaire atomique relative

1      1,0079

H      H

Hydrogène      Hydrogène

Symbole

Nom de l'élément

1	2											3	4	5	6	7	8	9	10																																																																																																										
H	He											Li	Be	B	C	N	O	F	Ne																																																																																																										
1,0079	4,0026											6,941	9,0122	10,811	12,011	14,007	15,999	18,998	20,180																																																																																																										
hydrogène	hélium											lithium	béryllium	aluminium	carbone	azote	oxygène	fluor	néon																																																																																																										
3	4											11	12	13	14	15	16	17	18																																																																																																										
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	Kr																																																																																																											
sodium	magnésium											aluminium	silicium	phosphore	soufre	chlore	argon	krypton																																																																																																											
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																																																																																																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																																																																																												
39,098	40,078	44,956	47,867	50,942	51,996	54,938	55,845	58,933	58,693	63,546	65,39	69,723	72,64	74,922	78,96	79,904	83,80																																																																																																												
potassium	calcium	scandium	titane	vanadium	chrome	manganèse	fer	cobalt	nickel	cuivre	zinc	gallium	germanium	arsenic	sélénium	brome	krypton																																																																																																												
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																																																																																																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																																																																																												
rubidium	strontium	yttrium	zirconium	niobium	molybdène	technétium	ruthénium	rhodium	palladium	argent	cadmium	indium	étain	antimoine	tellure	iode	xénon																																																																																																												
85,468	87,62	88,906	91,224	92,906	95,94	(89)	101,07	102,91	106,42	107,87	112,41	114,82	118,71	121,76	127,60	126,90	131,29																																																																																																												
francium	radium	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																																																																																												
(223)	(226)	**	hafnium	tantale	tungstène	rhenium	osmium	iridium	platine	or	mercure	thallium	plomb	bismuth	polonium	astate	radon																																																																																																												
87	88	89-103	104 (261)	105 (262)	106 (266)	107 (264)	108 (277)	109 (268)	110 (281)	111 (272)	112 (285)	113	114 (289)	115	116	117	118																																																																																																												
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og																																																																																																												
francium	radium	**	rutherfordium	dubnium	seaborgium	bohrium	hassium	meitnium	darmstadtium	roentgenium	copernicium	nihonium	flerovium	moscovium	livermorium	tennessine	oganeson																																																																																																												
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td>57</td><td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td><td>72</td><td>73</td><td>74</td> </tr> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td><td></td><td></td><td></td> </tr> <tr> <td>lanthane</td><td>cérium</td><td>praseodyme</td><td>néodyme</td><td>prométhium</td><td>samarium</td><td>europium</td><td>gadolinium</td><td>terbium</td><td>dysprosium</td><td>holmium</td><td>erbium</td><td>thulium</td><td>ytterbium</td><td>lutétium</td><td></td><td></td><td></td> </tr> <tr> <td>89</td><td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td><td>104</td><td>105</td><td>106</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td><td></td><td></td><td></td> </tr> <tr> <td>actinium</td><td>thorium</td><td>protactinium</td><td>uranium</td><td>neptunium</td><td>plutonium</td><td>américium</td><td>curium</td><td>berkélium</td><td>californium</td><td>einsteinium</td><td>fermium</td><td>mendélévium</td><td>nobelium</td><td>lawrencium</td><td></td><td></td><td></td> </tr> </table>																		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				lanthane	cérium	praseodyme	néodyme	prométhium	samarium	europium	gadolinium	terbium	dysprosium	holmium	erbium	thulium	ytterbium	lutétium				89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				actinium	thorium	protactinium	uranium	neptunium	plutonium	américium	curium	berkélium	californium	einsteinium	fermium	mendélévium	nobelium	lawrencium			
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74																																																																																																												
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																																																																															
lanthane	cérium	praseodyme	néodyme	prométhium	samarium	europium	gadolinium	terbium	dysprosium	holmium	erbium	thulium	ytterbium	lutétium																																																																																																															
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106																																																																																																												
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																																																																															
actinium	thorium	protactinium	uranium	neptunium	plutonium	américium	curium	berkélium	californium	einsteinium	fermium	mendélévium	nobelium	lawrencium																																																																																																															

## II- Tableau périodique

### II.1- Eléments chimiques : Atomes

Le tableau périodique contient 118 éléments appelés atomes. Ces éléments sont classés en trois catégories selon leur **aspect métallique** (Métaux / Métalloïdes / Non-métaux), leur **aspect naturel ou synthétique** et selon leur **état physique** (Solide / Liquide / Gaz).

Métal										Métalloïde	Non-Métal							
Métaux alcalins		Métaux alcalino-terreux		Lanthanides Actinides	Métaux de transition			Métaux pauvres			Non-métal	Gaz rares						
$1\text{H}$																		$2\text{He}$
$3\text{Li}$	$4\text{Be}$	Solide			Liquide		Gaz		Inconnu			$5\text{B}$	$6\text{C}$	$7\text{N}$	$8\text{O}$	$9\text{F}$	$10\text{Ne}$	
$11\text{Na}$	$12\text{Mg}$											$13\text{Al}$	$14\text{Si}$	$15\text{P}$	$16\text{S}$	$17\text{Cl}$	$18\text{Ar}$	
$19\text{K}$	$20\text{Ca}$	$21\text{Sc}$	$22\text{Ti}$	$23\text{V}$	$24\text{Cr}$	$25\text{Mn}$	$26\text{Fe}$	$27\text{Co}$	$28\text{Ni}$	$29\text{Cu}$	$30\text{Zn}$	$31\text{Ga}$	$32\text{Ge}$	$33\text{As}$	$34\text{Se}$	$35\text{Br}$	$36\text{Kr}$	
$37\text{Rb}$	$38\text{Sr}$	$39\text{Y}$	$40\text{Zr}$	$41\text{Nb}$	$42\text{Mo}$	$43\text{Tc}$	$44\text{Ru}$	$45\text{Rh}$	$46\text{Pd}$	$47\text{Ag}$	$48\text{Cd}$	$49\text{In}$	$50\text{Sn}$	$51\text{Sb}$	$52\text{Te}$	$53\text{I}$	$54\text{Xe}$	
$55\text{Cs}$	$56\text{Ba}$	*	$72\text{Hf}$	$73\text{Ta}$	$74\text{W}$	$75\text{Re}$	$76\text{Os}$	$77\text{Ir}$	$78\text{Pt}$	$79\text{Au}$	$80\text{Hg}$	$81\text{Tl}$	$82\text{Pb}$	$83\text{Bi}$	$84\text{Po}$	$85\text{At}$	$86\text{Rn}$	
$87\text{Fr}$	$88\text{Ra}$	**	$104\text{Rf}$	$105\text{Db}$	$106\text{Sg}$	$107\text{Bh}$	$108\text{Hs}$	$109\text{Mt}$	$110\text{Ds}$	$111\text{Rg}$	$112\text{Cn}$	$113\text{Nh}$	$114\text{Fl}$	$115\text{Mc}$	$116\text{Lv}$	$117\text{Ts}$	$118\text{Og}$	
* →		$57\text{La}$	$58\text{Ce}$	$59\text{Pr}$	$60\text{Nd}$	$61\text{Pm}$	$62\text{Sm}$	$63\text{Eu}$	$64\text{Gd}$	$65\text{Tb}$	$66\text{Dy}$	$67\text{Ho}$	$68\text{Er}$	$69\text{Tm}$	$70\text{Yb}$	$71\text{Lu}$		
** →		$89\text{Ac}$	$90\text{Th}$	$91\text{Pa}$	$92\text{U}$	$93\text{Np}$	$94\text{Pu}$	$95\text{Am}$	$96\text{Cm}$	$97\text{Bk}$	$98\text{Cf}$	$99\text{Es}$	$100\text{Fm}$	$101\text{Md}$	$102\text{No}$	$103\text{Lr}$		

#### II.1.1- Propriétés physiques et chimiques des éléments

Les propriétés physiques et chimiques des éléments selon leur aspect métallique sont rassemblées dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1** : Propriétés physiques et chimiques des éléments

Métaux	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bons conducteurs d'électricité</li> <li>- Bons conducteurs de chaleur</li> <li>- Malléables, ductiles, durs, tenaces</li> <li>- Brillants (après polissage)</li> <li>- Relativement lourds (masse volumique <math>&gt; 2,5 \text{ g/cm}^3</math>)</li> <li>- Solides à <math>T_{\text{amb}}</math> (sauf Hg)</li> <li>- Ils donnent des ions positifs</li> </ul>
Non-métaux	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mauvais conducteurs d'électricité</li> <li>- Mauvais conducteurs de chaleur</li> <li>- Non malléables (cassants)</li> <li>- Ternes</li> <li>- Relativement légers (masse volumique <math>&lt; 2,5 \text{ g/cm}^3</math>)</li> <li>- Solides, liquides ou gazeux</li> <li>- Ils forment des ions négatifs</li> </ul>
Semi-métaux ou métalloïdes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ils possèdent les propriétés physiques des métaux mais les propriétés chimiques sont plus proches de celles des non-métaux.</li> <li>- Ils ont des conductivités électrique et thermique inférieures à celles des métaux.</li> <li>- Ils sont solides agissant comme isolants à température ambiante mais comme conducteurs lorsqu'ils sont chauffés ou combinés avec d'autres éléments</li> </ul>

### II.1.2- Règle de Sanderson

**La règle de Sanderson** permet de déterminer si un élément est un métal ou non.

Un élément est un métal si le nombre d'électrons sur la couche '**n**' la plus grande est inférieur ou égal au numéro de la période dans laquelle il se trouve à l'exception de l'hydrogène **H** et du germanium **Ge**. Les familles des actinides et des lanthanides sont aussi des métaux.

Exemple 1 : Li (Z=3) :  $1s^2 \underline{2s^1}$

Le lithium possède **1 e-** sur la couche (**n=2**) ; Le nombre d'électrons étant inférieur au numéro de la période (n=2), le lithium est donc un métal.

Exemple 2: C (Z=6) :  $1s^2 \underline{2s^2 2p^2}$

Le carbone possède **4 e-** sur la couche (**n=2**) ; Le nombre d'électrons étant supérieur au numéro de la période (n=2), le carbone est donc un non métal.

Exemple 3 : Cl (Z=17) :  $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^5}$

Le chlore possède **7 électrons** sur la couche (**n=3**) ; Le nombre d'électrons étant supérieur au numéro de la période (n=3), le chlore est donc un non métal.

Exemple 4 : Mn (Z=25) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^5 4s^2}$

Le manganèse possède **2 électrons** sur la couche (**n=4**) : le nombre d'électrons sur la couche n la plus grande (**n=4**) est égal à 2 électrons ( $4s^2$ ), il est inférieur au numéro de la période, le manganèse est donc un métal.

## II.2- Groupes et périodes

Le tableau périodique a connu de nombreux réajustements depuis lors jusqu'à prendre la forme que nous connaissons aujourd'hui. Il est devenu un référentiel universel auquel peuvent être rapportés tous les types de comportements physique et chimique des éléments.

Depuis la mise à jour de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA) du 28 novembre 2016, sa forme standard comporte 118 éléments, allant de l'hydrogène ( ${}^1\text{H}$ ) à l'oganesson ( ${}_{118}\text{Og}$ ). 94 d'entre ces éléments existent dans la nature, les autres ont été préparés artificiellement par des réactions nucléaires. Les atomes lourds sont en effet de plus en plus instables lorsque Z augmente et subissent très rapidement une décomposition radioactive. Les derniers éléments découverts n'ont qu'une durée de vie très courte. C'est en raison de cette instabilité qu'ils n'existent pas dans la nature.

Le tableau périodique est formé de 18 colonnes appelées **groupes chimiques** ou **familles chimiques** et de 7 lignes horizontales appelées **périodes**.

Dans une colonne, les éléments ont le même nombre d'électrons sur la couche de valence et des propriétés physiques et chimiques voisines. Chaque colonne constitue une famille ou un groupe



- 2<sup>ème</sup> colonne → **Groupe II<sub>A</sub> : famille des alcalino-terreux.**

Correspond aux éléments ayant comme couche externe : **ns<sup>2</sup> (2 électrons de valence).**

**Ex : Be(Z=4) 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> ; Mg(Z=12) 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup>**

✓ **Bloc « p »** : Remplissage de la sous-couche **p** ; (3 cases quantiques, 6 è- au maximum) :  
⇒ Six colonnes ⇒ **ns<sup>2</sup>np<sup>x</sup>** (1 ≤ x ≤ 6) (n ≥ 2)

- Colonne 13 : **famille du bore ; type ns<sup>2</sup>np<sup>1</sup>**; (3 é- de valence), d'où le n° du **groupe IIIA.**

**Ex : B(Z=5) 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>1</sup>**

- Colonne 14 : **famille du carbone ; type ns<sup>2</sup>np<sup>2</sup>**; (4 é- de valence), d'où le n° du **groupe IVA.**

**Ex : C(Z=6) 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>**

- Colonne 15 : **famille de l'azote ; type ns<sup>2</sup>np<sup>3</sup>**; (5 é- de valence), d'où le n° du **groupe VA.**

**Ex : N(Z=7) 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>**

- Colonne 16 : **famille des chalcogènes ; type ns<sup>2</sup>np<sup>4</sup>**; (6 é- de valence), d'où le n° du **groupe VIA.**

**Ex : O(Z=8) 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>**

- Colonne 17 : **famille des halogènes ; type ns<sup>2</sup>np<sup>5</sup>**; (7 é- de valence), d'où le n° du **groupe VIIA.**

**Ex : F(Z=9) 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>5</sup>**

- Colonne 18 : **famille des gaz rares ; type ns<sup>2</sup>np<sup>6</sup>**; (8 é- de valence), d'où le n° du **groupe VIIIA** ;  
excepté l'hélium dont la couche externe est saturée par 2 électrons uniquement (**1s<sup>2</sup>**).

**Ex : Ne(Z=10) 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>**

✓ **Bloc « d »** : Remplissage de la sous-couche **d** ; (5 cases quantiques, 10 è- au maximum)  
⇒ Dix colonnes ⇒ **(n-1)d<sup>x</sup>ns<sup>2</sup>** (1 ≤ x ≤ 10) (n ≥ 4)

Le **bloc d**, appelé famille des métaux de transition, est constitué de **10** colonnes formant 8 groupes :

- Colonne 3 : **type (n-1)d<sup>1</sup> ns<sup>2</sup>**; 3 électrons de valence → **groupe IIIB**

- Colonne 4 : **type (n-1)d<sup>2</sup> ns<sup>2</sup>**; 4 électrons de valence → **groupe IVB**

- Colonne 5 : **type (n-1)d<sup>3</sup> ns<sup>2</sup>**; 5 électrons de valence → **groupe VB**

- Colonne 6 : **type (n-1)d<sup>5</sup> ns<sup>1</sup>**; 6 électrons de valence → **groupe VIB (Exception pour Cr et Mo)**

- Colonne 7 : **type (n-1)d<sup>5</sup> ns<sup>2</sup>**; 7 électrons de valence → **groupe VIIB**

- Colonne 8 : **type (n-1)d<sup>6</sup> ns<sup>2</sup>**; 8 électrons de valence → **groupe VIIIB**

- Colonne 9 : **type (n-1)d<sup>7</sup> ns<sup>2</sup>**; 9 électrons de valence → **groupe VIIIB**

- Colonne 10 : **type (n-1)d<sup>8</sup> ns<sup>2</sup>**; 10 électrons de valence → **groupe VIIIB**

- Colonne 11 : **type (n-1)d<sup>10</sup> ns<sup>1</sup>**; 11 électrons de valence → **groupe IB (Exception pour Cu, Ag et Au)**

- Colonne 12 : **type (n-1)d<sup>10</sup> ns<sup>2</sup>**; 12 électrons de valence → **groupe IIB**

## Exemple :

1- Structure électronique de l'élément scandium Sc (Z=21) :

Selon Klechköwsky :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$

Selon la disposition spatiale :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$  (Inversion des sous-couches)

3 électrons de valence → groupe IIIB

## 2- Cas particuliers des atomes de chrome et de cuivre

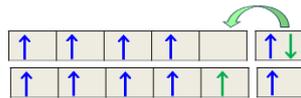
\* Structure électronique de l'élément chrome Cr (Z=24) :

Selon Klechköwsky :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$

Selon la disposition spatiale :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$  (Inversion des sous-couches)

6 électrons de valence → groupe VIB

Stabilité particulière des sous-couches **d** à moitié remplies :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$



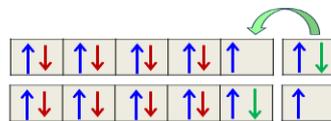
\* Structure électronique de l'élément cuivre Cu (Z=29) :

Selon Klechköwsky :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$

Selon la disposition spatiale :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$  (Inversion des sous-couches)

11 électrons de valence → groupe IB

Stabilité particulière des sous-couches **d** totalement remplies :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$



✓ **Bloc « f »** : Remplissage de la sous-couche f ; (7 cases quantiques, 14 e- au maximum) : ⇒ Quatorze colonnes ⇒  $(n-2)f^x ns^2$  ( $n \geq 6$ ) ( $1 \leq x \leq 14$ )

Deux familles :

- **Les lanthanides** : ce sont les éléments **4f** qui suivent le lanthane ( $_{57}\text{La}$ ) :  $4f^1 \rightarrow 4f^{14}$
- **Les actinides** : ce sont les éléments **5f** qui suivent l'actinium ( $_{89}\text{Ac}$ ) :  $5f^1 \rightarrow 5f^{14}$

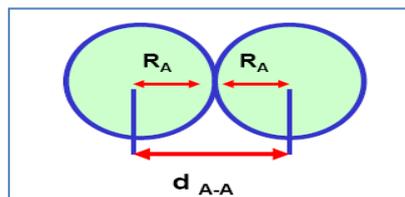
### III - Périodicité des propriétés des éléments dans le TP

#### III.1- Rayon atomique

En supposant que les atomes ont une symétrie sphérique, le rayon de cette sphère sera appelé rayon atomique; la définition concrète est celle du rayon de covalence des atomes.

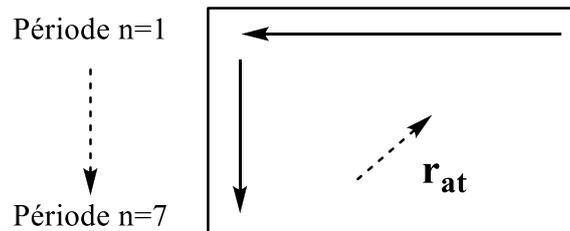
Soit une molécule  $A_2$ , la longueur de la liaison  $A-A$  est mesurable expérimentalement, le rayon de covalence de l'atome A sera la moitié de la distance séparant deux atomes liés par liaison covalente simple :

$$R_{cov}(A) = \frac{d_{A-A}}{2}$$



Les rayons atomiques effectifs décroissent lorsque l'on parcourt une période de gauche à droite. En effet, dans une période, le nombre de couches est constant, mais  $Z$  (ou  $Z^*$ ) augmente régulièrement : si  $Z^*$  augmente, la force d'attraction électrostatique ( $F_e$ ) augmente et le rayon diminue de la gauche vers la droite.

Dans une colonne, chaque élément A possède une couche de plus que celui se trouvant au-dessus. Le rayon atomique de cet élément ( $r_A$ ) augmente donc du haut vers le bas.



#### III.2- Rayon ionique

Cas des **cations  $A^+$**  : le départ d'un électron externe diminue l'effet d'écran sur ceux qui restent. Ils sont donc plus attirés par le noyau. La force d'attraction augmente et le rayon diminue.

$$\Rightarrow r_{A^+} < r_A$$

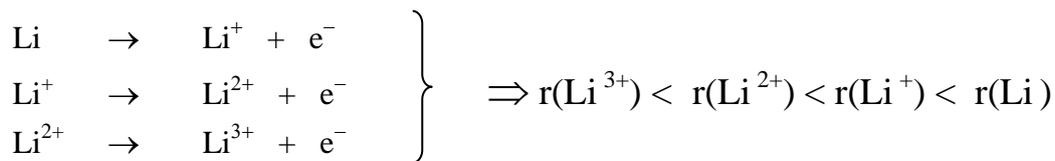
Cas des **anions  $A^-$**  : l'ajout d'un ou plusieurs électrons à un atome A augmente l'effet d'écran ( $Z^*$  diminue), la force d'attraction diminue donc le rayon augmente.

$$\Rightarrow r_{A^-} > r_A$$

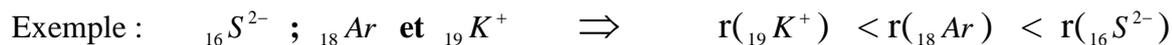
En résumé

$$r_{A^+} < r_A < r_{A^-}$$

Exemple : Li (Z=3) :  $1s^2 2s^1$

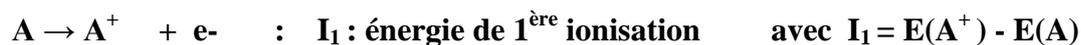


**Remarque** : Pour des espèces chimiques (atomes ou ions) ayant la même structure électronique c'est à dire isoélectroniques, le rayon diminue lorsque Z augmente.

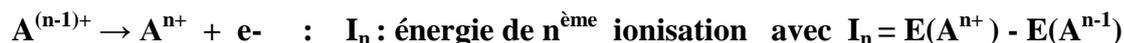
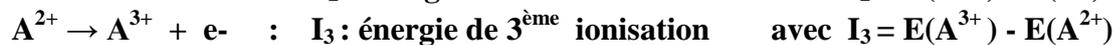


### III.3- Energie d'ionisation (EI)

L'énergie de première ionisation ( $E_{I1}$  ou  $I_1$ ) est l'énergie nécessaire pour arracher un premier électron à un atome (à l'état gazeux), du dernier niveau occupé de l'atome dans son état fondamental vers l'infini. Elle s'exprime en eV (électron-Volt) ou en J (Joule). Il s'agit de l'énergie associée à la réaction suivante :



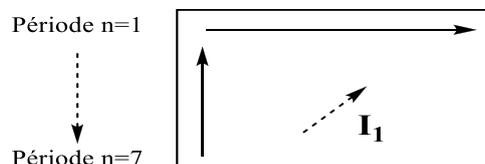
Une fois le premier électron arraché, il est possible de réitérer le processus. Nous avons alors les énergies de 2ème, 3ème ....nème ionisation. Ces énergies augmentent très rapidement car les effets d'écran diminuent au fur et à mesure des ionisations successives.



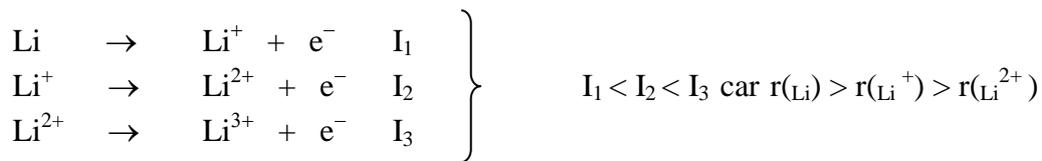
Les énergies d'ionisation sont toujours positives car il faut fournir de l'énergie pour arracher l'électron.

Dans une période du tableau périodique, l'énergie d'ionisation augmente lorsque Z augmente. Dans un groupe, elle diminue lorsque Z augmente.

L'énergie de première ionisation  $E_{I1}$  varie en sens inverse du rayon atomique. Cela est logique si l'on considère que dans un petit atome, les électrons sont près du noyau, donc fortement attirés par celui-ci et difficiles à arracher d'où une forte valeur de  $I_1$ , raisonnement opposé pour les gros atomes. Autrement dit, plus le rayon est petit, plus l'électron est proche du noyau et plus il est difficile de l'arracher. Donc l'énergie nécessaire pour arracher cet électron est plus grande.



**Exemple** : Li (Z=3) :  $1s^2 2s^1$



**Les métaux alcalins** ont les valeurs de leur premier potentiel d'ionisation ( $I_1$ ) les plus bas. Ils perdent facilement leur unique électron de valence pour acquérir la structure stable du gaz rare le plus proche. Quant aux **gaz inertes**, ils possèdent les énergies d'ionisation les plus élevées du fait de leur grande stabilité (couche de valence saturée).

**L'ordre de départ des électrons :**

- Pour les éléments du bloc **s**, ce sont les électrons **s** qui partent en premier.
- Pour les éléments du bloc **p**, ce sont les électrons **p** qui partent en premier.
- Pour les éléments du bloc **d**, ce sont les électrons **ns** qui partent en premier avant **(n-1)d**.

**Exercice** : Donner la structure électronique du zinc Zn (Z=30). Calculer la charge effective de l'un des électrons 4s et celle de l'un des électrons 3d. Lequel de ces deux électrons part en premier ? Justifier votre réponse.

### III.4- Energie de fixation électronique (EF)

L'énergie de première fixation électronique ( $EF_1$ ), également appelée premier attachement électronique, est l'énergie libérée lors de l'addition d'un électron à un atome à l'état gazeux dans son état fondamental. Elle s'exprime en eV (électron-Volt) ou en J (Joule) :



$$EF_1(X) = E(X^-) - E(X)$$

Elle est beaucoup plus difficile à obtenir expérimentalement que l'énergie d'ionisation, en particulier lorsque les anions  $X^-$  sont peu ou pas stables. Historiquement, c'est une autre grandeur, l'affinité électronique (**AE**), qui a été définie.

### III.5- Affinité électronique (AE)

L'affinité électronique correspond à l'équation inverse, c'est-à-dire à l'énergie qu'il faut fournir pour oxyder l'anion  $X^-$  à l'état d'atome gazeux  $X$  ; autrement dit retourner de l'ion négatif à l'atome neutre :



$$AE_1(X) = E(X) - E(X^-)$$

Nous avons bien entendu :  $AE = -EF$ , et l'affinité est positive pour la grande majorité des éléments.

Son évolution dans la classification périodique est plus difficile à interpréter. Il faut retenir qu'elle varie sensiblement comme l'énergie de 1<sup>ère</sup> ionisation, c'est-à-dire, elle augmente de la gauche vers la droite selon la période et du bas vers le haut selon la colonne.

En effet, un atome qui fixe facilement un électron (AE élevée) en perd difficilement un ( $I_1$  élevée), cas des halogènes dont les anions  $A^-$  possèdent la structure du gaz inerte le plus proche.

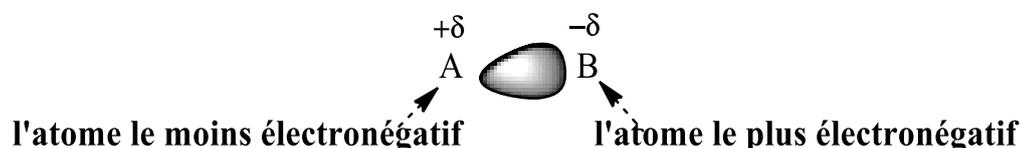
Inversement, un atome qui fixe difficilement un électron (AE faible) le perdra facilement ( $I_1$  faible), cas des alcalins.

**Exemple** : L'anion  $Cl^-$  possède la structure électronique du gaz inerte qui suit dans le tableau périodique (Ar).

### III.6- Electronégativité : EN notée $\chi$

Pour savoir si, dans une liaison chimique A-B, les électrons de liaison sont plus attirés par A ou par B, on définit une grandeur relative : l'électronégativité.

L'électronégativité, notée  $\chi$ , caractérise l'aptitude d'un élément à attirer vers lui les électrons au sein d'une liaison de covalence.



L'électronégativité est difficile à quantifier, ce qui explique les différentes échelles proposées historiquement. Il existe 13 échelles d'électronégativité dont les plus connues sont l'échelle de **Pauling** (*Linus Carl PAULING Chimiste Physicien Américain 1901-1994 Prix Nobel 1962*), l'échelle de **Mulliken** (*Robert Sanderson MULLIKAN Physicien Chimiste Théoricien Américain 1896-1986 Prix Nobel 1966*) et l'échelle d'**Allred-Rochow**.

\* **Echelle de Pauling** : c'est la première échelle d'électronégativité qui a été construite en 1932 à partir de l'énergie de liaison  $E_{AB}$  de la molécule diatomique **AB**. La liaison entre deux atomes **A** et **B** d'électronégativités différentes est plus forte que la liaison existant dans les molécules homonucléaires  $A_2$  et  $B_2$ .

Pauling a relié les énergies de liaison  $E_{AB}$ ,  $E_{AA}$  et  $E_{BB}$  par l'intermédiaire de la différence d'électronégativité entre A et B selon la relation :

$$E_{AB} = 1/2 (E_{AA} + E_{BB}) + \Delta_{AB}$$

$\Delta_{AB}$  est l'énergie de liaison supplémentaire

$$\Delta_{AB} \text{ (en joules /mole)} = 96,39.103 (\chi_A - \chi_B)^2$$

Il est cependant préférable de définir l'électronégativité à partir des caractéristiques intrinsèques des atomes plutôt que de leur comportement dans la formation des liaisons ; d'où les échelles de Mulliken d'une part et d'Allred-Rochow d'autre part.

\* **Echelle de Mulliken** : la détermination de Mullikan est peut-être la plus simple ; l'électronégativité  $\chi_A$  (exprimée en eV) d'un élément A est donnée par la relation :

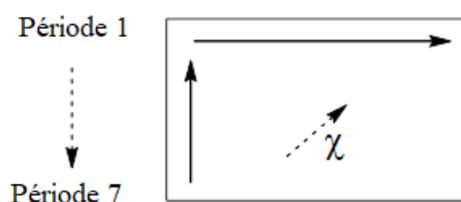
$$\chi_A = 1/2 (EI_A + AE_A)$$

C'est la moyenne arithmétique entre l'énergie d'ionisation  $EI_A$  et l'affinité électronique  $AE_A$  de l'atome A.

\* **Echelle d'Allred-Rochow** : cette échelle est souvent utilisée. Elle relie l'électronégativité à la force qu'exerce l'atome sur un électron situé à une distance du noyau égale au rayon covalent de cet atome. L'électronégativité ainsi calculée est une moyenne ; elle ne dépend pas, contrairement à celle de Mullikan, de l'environnement de l'atome dans la molécule.

**Remarque** : L'électronégativité varie comme l'énergie d'ionisation EI.  
Grande électronégativité = grande énergie d'ionisation.

Le fluor est l'élément chimique le plus électronégatif, son électronégativité a été fixée arbitrairement à la valeur  $\chi = 4$ .



La saturation d'une couche électronique correspond à une stabilité chimique. Chaque élément tendra donc à acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche :

- \* En ayant tendance à perdre un ou plusieurs électrons (électropositif)
- \* En ayant tendance à capter un ou plusieurs électrons (électronégatif)

Les différences d'électronégativité entre deux atomes peuvent être reliées empiriquement, avec une assez bonne précision, aux propriétés de la liaison entre ces atomes (moments dipolaires, énergie, ...).

**Electronégativité croissante** →

Electronégativité croissante ↑

2,2 1H																	2He
0,98 3Li	1,57 4Be											2,04 5B	2,55 6C	3,04 7N	3,44 8O	3,98 9F	10Ne
0,93 11Na	1,31 12Mg											1,61 13Al	1,9 14Si	2,19 15P	2,58 16S	3,16 17Cl	18Ar
0,82 19K	1 20Ca	1,36 21Sc	1,54 22Ti	1,63 23V	1,66 24Cr	1,55 25Mn	1,83 26Fe	1,88 27Co	1,91 28Ni	1,9 29Cu	1,65 30Zn	1,81 31Ga	2,01 32Ge	2,18 33As	2,55 34Se	2,96 35Br	36Kr
0,82 37Rb	0,95 38Sr	1,22 39Y	1,33 40Zr	1,6 41Nb	2,16 42Mo	2,1 43Tc	2,2 44Ru	2,28 45Rh	2,2 46Pd	1,93 47Ag	1,69 48Cd	1,78 49In	1,96 50Sn	2,05 51Sb	2,1 52Te	2,66 53I	54Xe
0,79 55Cs	0,89 56Ba	*	1,3 72Hf	1,5 73Ta	1,7 74W	1,9 75Re	2,2 76Os	2,2 77Ir	2,2 78Pt	2,4 79Au	1,9 80Hg	1,8 81Tl	1,8 82Pb	1,9 83Bi	2 84Po	2,2 85At	86Rn
0,7 87Fr	0,9 88Ra	**	- 104Rf	- 105Db	- 106Sg	- 107Bh	- 108Hs	- 109Mt	- 110Ds	- 111Rg	- 112Cn	- 113Nh	- 114Fl	- 115Mc	- 116Lv	- 117Ts	- 118Og
		* →	1,1 57La	1,12 58Ce	1,13 59Pr	1,14 60Nd	1,13 61Pm	1,17 62Sm	1,2 63Eu	1,2 64Gd	1,2 65Tb	1,22 66Dy	1,23 67Ho	1,24 68Er	1,25 69Tm	1,1 70Yb	1,27 71Lu
		** →	1,1 89Ac	1,3 90Th	1,5 91Pa	1,7 92U	1,3 93Np	1,3 94Pu	1,3 95Am	1,3 96Cm	1,3 97Bk	1,3 98Cf	1,3 99Es	1,3 100Fm	1,3 101Md	1,3 102No	1,3 103Lr