

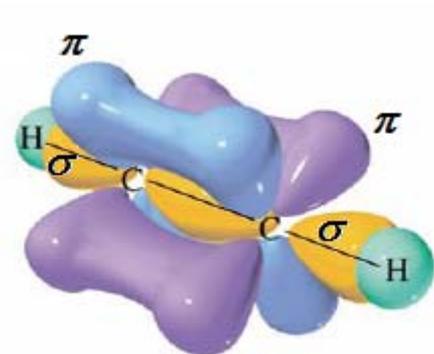
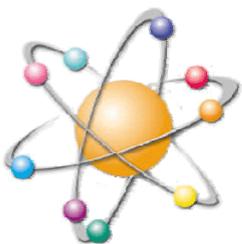


Filière SVT-S1

## Module 6 « Chimie Générale »

***COURS D'ATOMISTIQUE***  
Dispensé aux étudiants de SVT

Elaboré par : - Sanaâ SAOIABI  
- Ahmed SAOIABI



*Année universitaire 2019-2020*

## CHAPITRE I

### CONSTITUANTS FONDAMENTAUX DE L'ATOME

#### I-1- Représentation de l'atome

D'une façon générale, on a pour un atome X la représentation suivante:  $\frac{A}{Z} X$

**A** = nombre de masse qui est égal à la somme du nombre de protons et de neutrons.

**Z** = numéro atomique, il indique le nombre de protons.

ex :  ${}^7_{14} N$       7 électrons, 7 protons et 7 neutrons.

#### I-2- Etude du noyau

##### I-2-1- Constitution du noyau, nombre de protons et neutrons.

Si **A** est le nombre de nucléons contenus dans un noyau, l'expérience de Rutherford ayant montré qu'un noyau portait **Z** charges positives (en prenant la charge de l'électron comme unité) c'est à dire étant formé de **Z protons** et de **(A-Z) neutrons**.

**N.B** : Du fait que la masse du proton est très voisine de celle du neutron,

**A** sera égal au nombre le plus proche de la masse exacte du noyau exprimée en *u.m.a* (ou en gramme si on considère une mole du noyau).

Les expériences de **J.J. Thomson (1897)** et de **Millikan (1911)** ont permis de déterminer **la masse** et **la charge** de **l'électron**.

$$e = - 1,602.10^{-19} \text{ Coulombs}$$

$$m_e = 9,108.10^{-31} \text{ Kg} = 5,486.10^{-4} \text{ u.m.a.}$$

$$r_e = 1,9.10^{-13} \text{ cm.}$$

##### I.2-2- Densité du noyau.

**A** est généralement **supérieur** à **2Z**, donc dans un noyau il y a au moins **2Z nucléons** avec la masse de chacun égale à **1836** fois celle de **l'électron**.

=> **Le noyau** représente donc plus de **99 %** de **la masse de l'atome**.

Compte tenu du rayon atomique, le calcul de la densité du noyau montre qu'elle est de l'ordre de  $10^{14} \text{ g/cm}^3$ , ce qui est énorme.

*=> On peut donc conclure que l'atome se réduit à un noyau extraordinairement dense environné d'espace vide relativement immense dans lequel se trouvent les électrons.*

### I-2-3- Energie de stabilisation du noyau et défaut de masse

La masse d'un noyau est toujours inférieure à la somme des masses qu'auraient séparément les  $Z$  protons et les  $(A-Z)$  neutrons pris hors du noyau.

Ce défaut de masse  $\Delta m$  peut être considéré, en tenant compte de l'identité matière-énergie, comme s'étant transformé en énergie servant à maintenir unies les différentes particules du noyau.

On écrira :

$$E_L = \Delta m \cdot C^2 \quad E_L = \text{énergie de liaison des protons et des neutrons dans le noyau}$$

**N.B:** L'énergie de liaison des noyaux est toujours négative : donc pour dissocier un noyau, on doit fournir de l'énergie au système et inversement lorsque le noyau est créé, l'énergie de liaison est fournie au milieu extérieur.

On a pu montrer aussi que le rayon d'un noyau est donné par la formule :

$$r = 1,41 \sqrt[3]{A} \cdot 10^{-13} \text{cm}$$

## CHAPITRE II

### CONCEPTION ONDULATOIRE DE L'ATOME

La description de ce modèle nécessite le rappel :

=> *Du principe de l'onde associée, et*

=> *De la relation d'incertitude.*

#### II-1- Principe de l'onde associée

Il est connu que *le photon* est une particule de *masse au repos nulle* et *d'énergie*

$$E = W = h\nu$$

Avec :  $\nu$  est la *fréquence* de l'onde qui lui est associée et dont la *longueur d'onde* est donnée par  $\lambda = C/\nu$ .

Puisque  $E = W = h\nu = m.C^2$  ( $m$  étant la masse relativiste du photon),

=> Cette relation sera écrite :  $\lambda = \frac{h}{mC}$

=> **De Broglie** (en 1924) a généralisé ce caractère à la fois *corpusculaire* et *ondulatoire* à toute particule en *mouvement*.

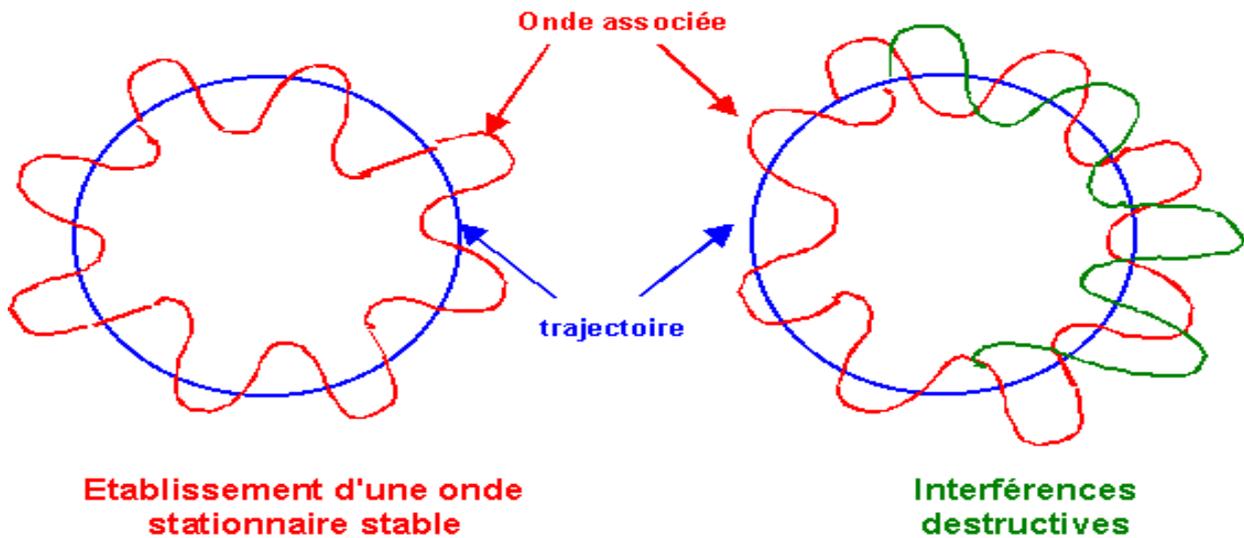
=> Il a considéré qu'*à tout corps isolé en mouvement est associée une onde dont la longueur d'onde est donnée par la relation fondamentale (dite de De Broglie) :*

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Avec  $h$  = la constante de Planck,

$m$  = la masse de la particule et  $v$  sa vitesse.

=> *Ainsi, une particule en mouvement a donc un caractère ondulatoire et un caractère corpusculaire.*



## II-2- Relation d'incertitude

Le deuxième **principe** qui va nous servir à obtenir un **modèle satisfaisant de l'atome** fut énoncé par **HEISENBERG** en 1927, il indique que :

*Il est fondamentalement impossible de connaître à la fois la vitesse et la position d'un corpuscule, il existe une relation entre l'incertitude sur la position  $x$  ( $\Delta x$ ) et celle sur la quantité de mouvement  $p = m.v$  ( $\Delta m.v$ )*

Cette Relation d'incertitude est :  $\Delta x \cdot \Delta m.v \geq h/2\pi$

*=> Donc plus est grande la précision sur la position  $x$  du corpuscule, plus est grande l'incertitude sur la quantité de mouvement ( $\Delta m.v$ ).*

## II-3- Notion de probabilité de présence

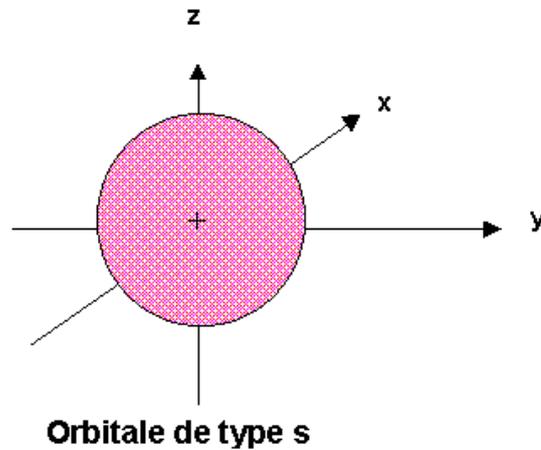
La **mécanique ondulatoire** a ainsi **substitué** à la notion de la **localisation**, la notion de **probabilité de présence**.

$\Rightarrow$  La probabilité de présence d'un électron dans un volume  $dV$  est la **chance de rencontrer cet électron dans ce volume**.

$\Rightarrow$  Cette probabilité de présence étant **indépendante** du temps si le système est stable.

$\Rightarrow$  Ainsi, la **position de l'électron de l'atome d'Hydrogène ne doit pas être** représentée

par une **trajectoire** mais par un **nuage électronique** symbolisant la **probabilité de présence** d'un seul électron autour du noyau.



Cette **probabilité de présence**, noté **dP**, est donnée par la relation suivante :

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

Avec :

$$dV = dx.dy.dz$$

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

On appelle **domaine de probabilité de présence de l'électron** la région de l'espace où **le pourcentage** de chance de trouver l'électron dans cette région est important (**de l'ordre de 90%**).

⇒ **La probabilité** de trouver l'électron **dans tout l'espace** autour du noyau est évidemment **égale à l'unité**, ce qui se traduit mathématiquement par la **condition de normalisation** :

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

L'intégrale étant étendue à tout l'espace, avec  $\psi > 0$ ,  $\psi < 0$  ou **nombre complexe**.

#### II-4- Equation de Schrödinger

Schrödinger a généralisé la **relation de De Broglie aux électrons liés**, en faisant une **analogie** avec la **mécanique ondulatoire classique** (et en particulier avec l'équation définissant les mouvements d'une corde vibrante).

⇒ Il a ainsi posé sa célèbre équation (en 1926) à laquelle obéit toute onde associée à une particule :

$$\Delta\psi + 8 \pi^2 m/h^2 \cdot (E_T - E_p) \cdot \psi = 0$$

D'où  $(-h^2/8 \pi^2 m) \cdot \Delta\psi + E_p \cdot \psi = E_T \cdot \psi$

$$(-h^2/8\pi^2 m)(\partial^2\psi/\partial x^2 + \partial^2\psi/\partial y^2 + \partial^2\psi/\partial z^2) - (1 \cdot e^2/4\pi\epsilon_0 \cdot r) \cdot \psi = E_T \cdot \psi$$

$$-[(h^2/8\pi^2 m)(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2) + (1 \cdot e^2/4 \pi \epsilon_0 \cdot r)]\psi = E_T \cdot \psi$$

$$\Rightarrow \boxed{H \psi = E_T \cdot \psi}$$

Avec :

**h** = constante de Planck      **m** = masse de l'électron

**e** = charge élémentaire      **r** = distance entre le noyau et l'électron

**ψ** = amplitude au point défini par x,y,z de l'onde associée à l'électron.

**E<sub>T</sub>** = Energie totale de l'électron.

**Δ** = Laplacien de la fonction ψ.

⇒ On peut ainsi associer à l'énergie **E<sub>T</sub>** d'une particule un **opérateur** appelé

**Hamiltonien H :**

$$\boxed{H = -[(h^2/8\pi^2 m)(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2) - E_p]}$$

⇒ L'application de cet opérateur à la fonction nous permet de calculer l'énergie correspondante à l'état décrit par ψ :

$$\boxed{H \psi = E_T \cdot \psi}$$

⇒ A chaque fonction propre ψ du système est associé une valeur propre de l'énergie **E<sub>T</sub>**.

## II-5- Résolution de l'équation de Schrödinger

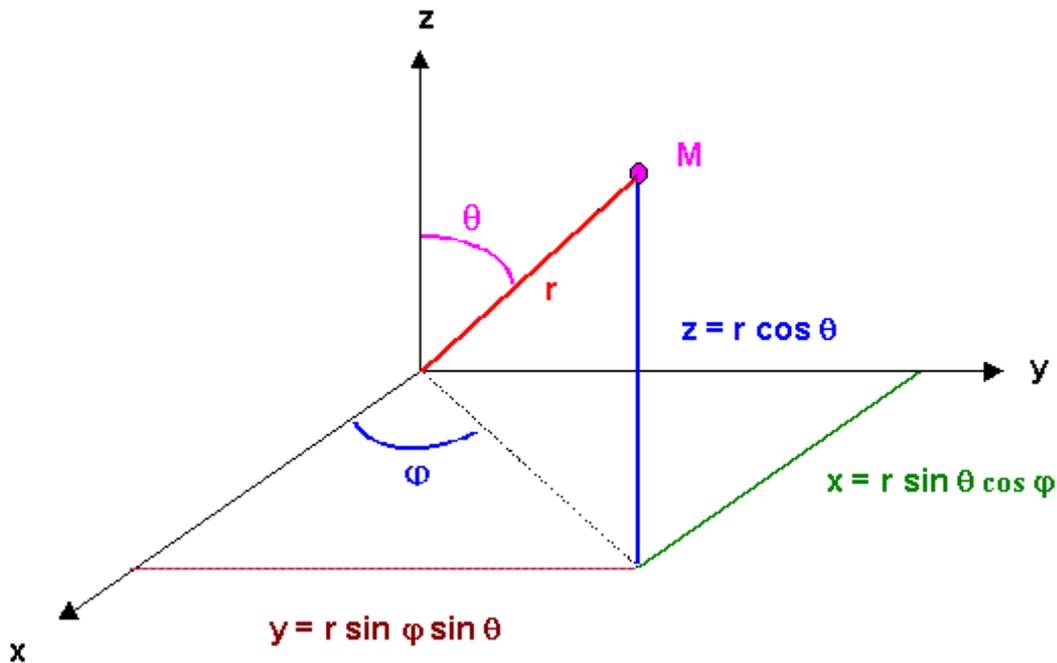
La résolution de cette équation présente de grandes difficultés et ne peut être effectuée que dans le cas de l'atome d'hydrogène, c'est à dire lorsque l'électron n'est soumis qu'à l'attraction du noyau et non en plus à la répulsion d'autres électrons.

⇒ En effet, un changement de variables en *coordonnées sphériques* permet de diviser la fonction d'onde  $\Psi(x,y,z)$  de l'équation de Schrödinger en deux fonctions:

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

⇒ L'une dépend de  $r$  et s'appelle la *fonction radiale*  $R(r)$ .

⇒ L'autre dépend des angles  $\theta$  et de  $\varphi$  et représente la *fonction angulaire*  $Y(\theta,\varphi)$ .



Ces 2 fonctions introduisent trois nombres entiers  $n, l, m$  caractérisant les états stationnaires ou orbitales atomiques appelés "nombres quantiques".

Ces nombres quantiques sont le résultat des conditions physiques imposées à la fonction d'onde pour qu'elle ait une signification propre (physique).

⇒ En effet  $R(r)$  n'admet de solution propre  $\Psi_{n,l}$  que si ces deux paramètres (nombres)  $n$  et  $l$ , dont elle dépend, prennent des valeurs bien définies.

⇒  $Y(\theta,\varphi)$  n'admet de solution propre  $\Psi_{l,m}$  que si  $m$  et  $l$  ont des valeurs bien définies.

## II-6- Nombres quantiques, notion de Couche et de Sous-Couche

Les **trois nombres quantiques** qui apparaissent dans la **résolution de l'équation de Schrödinger** pour l'atome d'hydrogène sont **n, l et m**.

### II-6-1- Le nombre quantique principal n

C'est un **entier** qui prend les valeurs **1, 2, 3,...n**. C'est lui, et lui seul qui **définit l'énergie**  $E_{Tn}$  de l'atome (**valeurs propres de l'énergie**).

Les **valeurs propres de l'énergie** sont données par :

$$E_{Tn} = -K'/n^2$$

Avec  $K' = m \cdot e^4 / 8 \cdot h^2 \cdot \epsilon_0^2 = \text{constante}$ .

$$K' = 13,58 \text{ eV} = 2,17 \cdot 10^{-18} \text{ Joules.}$$

**Calcul de  $E_{Tn}$  :**

Sachant que  $E_T = E_p + E_c$

$$E_p = \int -F_a \cdot dr = -e^2 / 4\pi\epsilon_0 \cdot r \quad \text{et} \quad E_c = 1/2 m \cdot v^2$$

On a  $|F_a| = |F_c|$  donc  $(1/4\pi\epsilon_0) \cdot e^2 / r^2 = m \cdot v^2 / r$  et aussi  $E_c = e^2 / 8\pi\epsilon_0 \cdot r$

Donc  $E_{Tr} = (-1/8\pi\epsilon_0) \cdot e^2 / r$

Nous avons  $m \cdot v \cdot r = n \cdot h / 2\pi \Rightarrow v = n \cdot h / 2\pi \cdot m \cdot r$  et aussi  $(1/4\pi\epsilon_0) \cdot e^2 / r^2 = m \cdot v^2 / r$

$\Rightarrow r = n^2 \cdot h^2 \cdot \epsilon_0 / \pi \cdot m \cdot e^2$  qu'on remplace dans  $E_{Tn} = (-1/n^2) \cdot m \cdot e^4 / 8h^2 \cdot \epsilon_0^2$

Chaque **valeur de n** définit une **couche**, ce qui est une **dénomination logique** puisque **n** définit une **valeur de l'énergie** et donc une **certaine distance entre l'électron et le noyau**.

Le tableau suivant donne les valeurs des énergies des différentes couches.

Valeurs de n	Couches	$E_n$ en eV
1	K	-13,58
2	L	-3,40
3	M	-1,51
4	N	-0,85
5	O	-0,54
6	P	-0,37
·	·	·
$\infty$	·	0

Il apparaît clairement que :

=> L'état fondamental de l'atome d'hydrogène (état le plus stable) correspond à la couche K.

=> Si l'électron passe sur la couche L, il sera dit excité (absorption d'un photon d'énergie de 10,18 eV).

=> Il sera ionisé si on lui cède une énergie = +13,58 eV (H deviendra H<sup>+</sup>), donc l'électron s'éloignerait à l'infini.

### II-6-2- Nombre quantique secondaire ou azimutal l

C'est un entier qui prend toutes les valeurs de 0 à (n - 1) => (0 ≤ l ≤ n-1).

Donc l peut prendre donc n valeurs.

A chaque valeur de l correspond une forme caractéristique du nuage électronique.

De plus, chaque valeur de l définit une sous couche.

Valeur de l	Sous-couche	
0	s	<b>N.B : Puisque l est conditionné par n, la valeur de n sera signalée avant la lettre indiquant la sous-couche, ex : 2s =&gt; (n = 2 et l = 0).</b>
1	p	
2	d	
3	f	

### II-6-3- Nombre quantique magnétique m

C'est un entier qui prend toutes les valeurs de -l à +l (-l ≤ m ≤ +l).

► D'une façon générale m prend (2l + 1) valeurs.

► Ce nombre m représente la quantification de l'énergie magnétique de l'électron en mouvement qui doit être considéré comme un courant électrique dans une boucle fermée, c'est à dire m indique l'orientation spatiale du nuage électronique.

*"On appelle orbitales atomiques, les valeurs de la fonction  $\psi_{(n,l,m)}$  correspondant à chaque jeu des nombres n, l, m."*

**Ainsi :**

- A la sous-couche **s** correspond **1** orbitale atomique.
- A la sous-couche **p** correspond **3** orbitales atomiques.
- A la sous-couche **d** correspond **5** orbitales atomiques.
- A la sous-couche **f** correspond **7** orbitales atomiques.

⇒ A chaque valeur de **n** sont associées **n<sup>2</sup>** orbitales atomiques.

**Ex :**  $n = 2$   $l = 0$  et  $m = 0$ . Si  $l = 1 \Rightarrow m = -1, 0$  et  $1$ .

D'où  $\Psi_{n,l,m} = \Psi_{2,0,0}$  ;  $\Psi_{2,1,-1}$  ;  $\Psi_{2,1,0}$  et  $\Psi_{2,1,1}$

#### II-6-4- Nombre quantique de spin s

Il fût défini en 1925 par DIRAC *indépendamment* de l'équation de Schrödinger.

► Il indique *l'orientation* de l'électron *sous l'action d'un champ magnétique*.

⇒ En effet, l'électron se comporte comme un petit aimant et prend, dans un champ magnétique, *deux orientations parallèles mais de sens opposées* caractérisées par **s** qui ne peut prendre que **deux valeurs**:  $s = 1/2$  et  $s = -1/2$ .

#### Résumé :

Couche	Valeur de <i>n</i>	Valeur de <i>l</i>	Sous-couche	Valeur de <i>m</i>	Nbre d'O. $A\Psi_{n,l,m}$
<b>K</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>1s</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
<b>L</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>2s</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
		<b>1</b>	<b>2p</b>	<b>-1,0,1</b>	<b>3</b>
<b>M</b>	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>3s</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
		<b>1</b>	<b>3p</b>	<b>-1,0,1</b>	<b>3</b>
		<b>2</b>	<b>3d</b>	<b>-2,-1,0,1,2</b>	<b>5</b>
<b>N</b>	<b>4</b>	<b>0</b>	<b>4s</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
		<b>1</b>	<b>4p</b>	<b>-1,0,1</b>	<b>3</b>
		<b>2</b>	<b>4d</b>	<b>-2,-1,0,1,2</b>	<b>5</b>
		<b>3</b>	<b>4f</b>	<b>-3,-2,-1,0,1,2,3</b>	<b>7</b>

A chaque valeur de **n** sont associées **n<sup>2</sup>** orbitales atomiques.

Ex : pour  $n = 4$  on a  $4^2 = 16$  orbitales atomiques ( $1+3+5+7 = 16$ ).

## II-7- Probabilité de présence de l'électron et sa densité Radiale dans le cas des orbitales atomiques s, Forme des domaines de probabilité de présence.

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

=> Ainsi, il est nécessaire de donner une *représentation géométrique* de cette probabilité de présence de l'électron  $dP$ .

### II-7-1- Cas de l'électron de la sous-couche 1s.

A l'état fondamental, l'électron de l'atome d'hydrogène est dans la sous-couche 1s pour laquelle la partie radiale de la fonction s'écrit :

$$R(r)_{1s} = (2/a_0^{3/2}) \cdot e^{-r/a_0}$$

C'est une fonction exponentielle décroissante :

► La probabilité de trouver l'électron dans un volume  $dV$  compris entre les distances  $r$  et  $r+dr$  dite densité radiale est telle que :

$$dP = R^2 \cdot dV \quad \text{avec } R = \text{fonction radiale}$$

► En générale, la probabilité de présence est donnée par la relation suivante :

$$dP = \psi^2 \cdot dV = R^2(r) \cdot Y^2(\theta, \varphi) \cdot dV$$

Sachant que (Voir p.8) :

$$x = r \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi ; \quad y = r \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi \quad \text{et} \quad z = r \cdot \cos\theta$$

En dérivant  $x, y$  et  $z$  par rapport à  $r, \theta$  et  $\varphi$ , on trouve que :

$$dV = dx \cdot dy \cdot dz = r^2 \cdot dr \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi ;$$

$$d'où \quad dP = R^2(r) \cdot r^2 \cdot dr \cdot Y^2(\theta, \varphi) \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

Donc :  $R^2(r) \cdot r^2 \cdot dr$  est la partie radiale de la probabilité de présence

et  $Y^2(\theta, \varphi) \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$  sa partie angulaire.

Ainsi, la densité radiale  $D(r)_{1s} = \frac{dP}{dr} = (4/a_0^3 \cdot e^{-2r/a_0}) \cdot r^2$

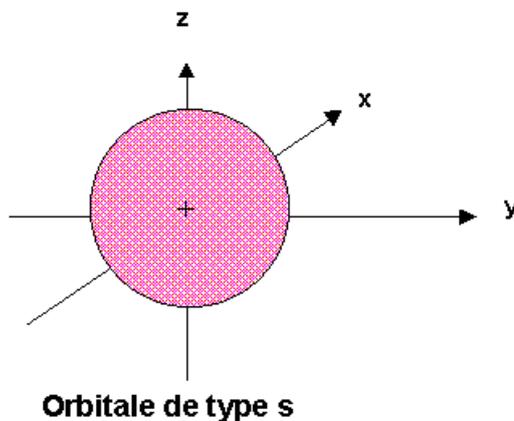
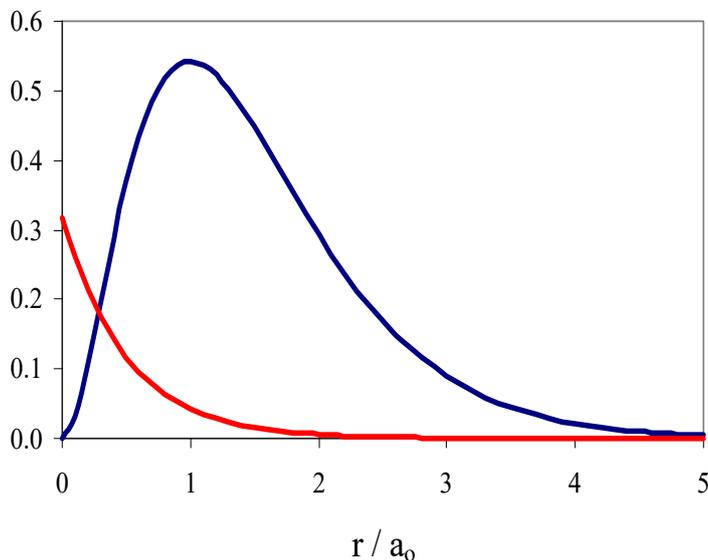
$$\frac{dD(r)}{dr} = d^2P/dr^2 = (4/a_0^3) \cdot e^{-2r/a_0} \cdot 2r \cdot (1-r/a_0) = 0 \quad \text{si } r = a_0$$

$\Rightarrow D(r) = \frac{dP}{dr}$  admet un maximum à  $r = a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ .

$\Rightarrow$  Le maximum de probabilité de présence de l'électron est situé à la distance  $r = a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ , valeur qui correspond au rayon de la première orbite de Bohr.

$\Rightarrow$  Mais à l'inverse du modèle de Bohr, l'électron a une certaine probabilité de se trouver à des distances différentes de  $a_0$  du noyau et en particulier dans son voisinage immédiat

ce qui est *confo*



*Schémas de la Densité radiale (1) et la Coupe du nuage électronique (2).*

## II-7-2- Cas de l'électron de la sous-couche 2s

Au premier état excité, l'électron de l'atome d'hydrogène est dans la sous-couche 2s.

► La partie radiale de la fonction  $\Psi_{2s}$  relative à la sous-couche 2s est définie par :

$$R(r)_{2s} = 1/4 \cdot (2\pi)^{1/2} \cdot (1/a_0)^{3/2} \cdot (2-r/a_0) \cdot e^{-r/2a_0}$$

$$R(r)_{2s} = K \cdot (2-r/a_0) \cdot e^{-r/2a_0}$$

⇒ La fonction  $R(r)_{2s}$  s'annule pour  $r = 2a_0$ , on dit qu'elle présente un nœud.

⇒ De même  $\frac{dR(r)}{dr} = R'(r) = 0$  pour  $r = 4a_0$ , donc la fonction  $R(r)_{2s}$  admet un maximum à  $r = 4a_0$ .

La densité radiale  $D(r)_{2s} = \frac{dP}{dr}$  est nulle lorsque  $r = 2a_0$  et admet 2 maxima à

$$r_1 = 0,764 \cdot a_0 \text{ et } r_2 = 5,236 \cdot a_0.$$

On a:  $R(r)_{2s} = K \cdot (2-r/a_0) \cdot e^{-r/2a_0}$

$$\begin{aligned} \text{Donc } dP &= R^2(r) \cdot r^2 \cdot dr = [K \cdot (2-r/a_0) \cdot e^{-r/2a_0}]^2 \cdot r^2 \cdot dr \\ &= [K \cdot (2-r/a_0) \cdot e^{-r/2a_0} \cdot r]^2 \cdot dr \end{aligned}$$

$$D(r) = dP/dr = [K \cdot (2-r/a_0) \cdot e^{-r/2a_0} \cdot r]^2 = f^2(r)$$

$$\Rightarrow D'(r) = d^2P/dr^2 = 2 \cdot f(r) \cdot f'(r)$$

⇒ On doit calculer  $f'(r)$ .

$$f(r) = K \cdot (2r - r^2/a_0) \cdot e^{-r/2a_0}$$

$$\Rightarrow f'(r) = (-K/2a_0) \cdot e^{-r/2a_0} \cdot (2r - r^2/a_0) + K \cdot (2 - 2r/a_0) \cdot e^{-r/2a_0}$$

$$\Rightarrow f'(r) = K \cdot e^{-r/2a_0} \cdot (-r/a_0 + r^2/2a_0^2 + 2 - 2r/a_0)$$

$$\Rightarrow f'(r) = K \cdot e^{-r/2a_0} \cdot (r^2/2a_0^2 - 3r/a_0 + 2)$$

$$\Rightarrow f'(r) = K \cdot e^{-r/2a_0} \cdot (1/2 \cdot (r/a_0)^2 - 3 \cdot (r/a_0) + 2)$$

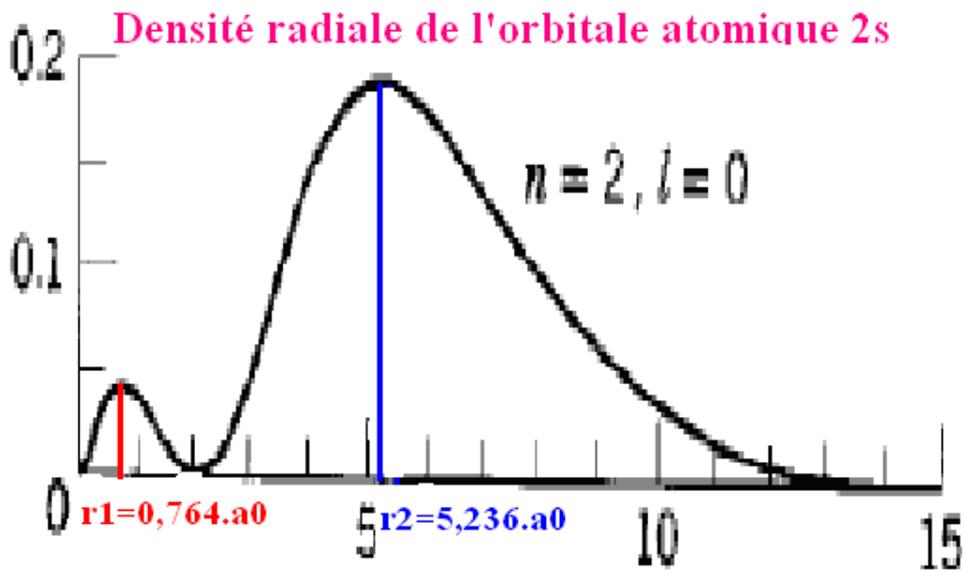
On pose  $x = (r/a_0)$

$$\Rightarrow f'(r) = K \cdot e^{-r/2a_0} \cdot (1/2 \cdot x^2 - 3x + 2)$$

$$f'(r) = 0 \Rightarrow K \cdot e^{-r/2a_0} \cdot (1/2 \cdot x^2 - 3x + 2) = 0 \Rightarrow (x^2 - 6x + 4) = 0$$

$$\Rightarrow x_1 = 3 - \sqrt{5} = 0,764 \text{ et } x_2 = 3 + \sqrt{5} = 5,236$$

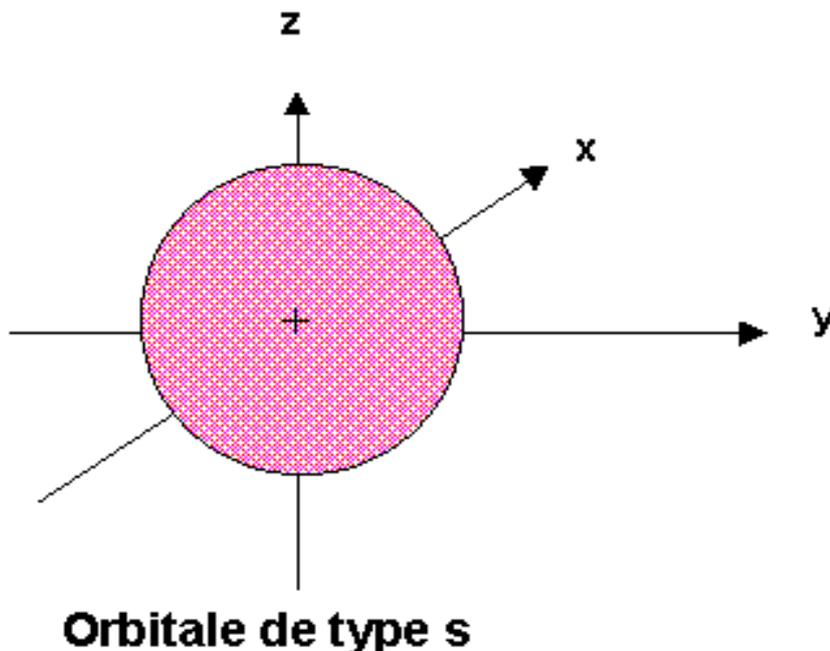
Puisque  $x = (r/a_0) \Rightarrow r_1 = 0,764.a_0$  et  $r_2 = 5,236.a_0$



=>L'électron se trouve plus éloigné du noyau ( $r_2 = 5,236.a_0$ ) et son énergie totale est plus grande.

=>Les domaines définis par le nombre quantique  $l = 0$  ont une symétrie sphérique (les fonctions  $\psi_{n,0,0}$  sont indépendantes des angles  $\theta$  et  $\phi$ ).

=>Donc la représentation de l'orbitale 1s de l'hydrogène (ou ns) sera une sphère.



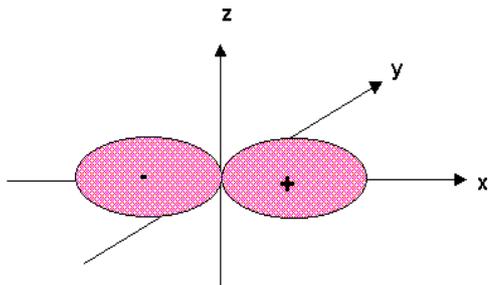
► Si les domaines sont définis par  $l = 1$ , l'électron est dans un état p, dans ce

cas  $m$  peut prendre trois valeurs :  $-1$ ,  $0$  et  $1$ , et on devra définir trois domaines de probabilité correspondant chacun à une valeur de  $m$ .

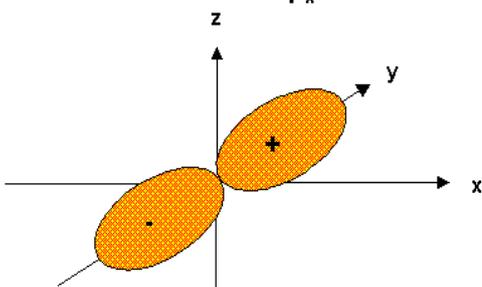
=> 3 fonctions d'onde  $\Psi_{(n,l,m)}$ :  $\Psi_{(n,1,1)}$ ,  $\Psi_{(n,1,-1)}$  et  $\Psi_{(n,1,0)}$

► Les trois orbitales  $p$  ainsi définies ont une forme en *haltère* et chacune d'elles est dirigée selon l'un des axes  $ox$ ,  $oy$  et  $oz$  avec le noyau situé à l'origine des coordonnées.

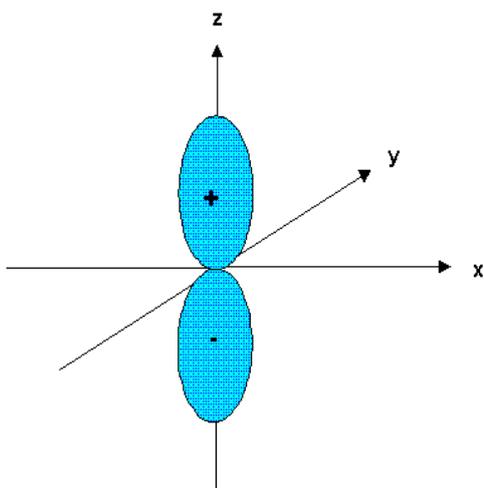
Elles sont désignées par :  $p_x$  ( $m=1$ ),  $p_y$  ( $m=-1$ ),  $p_z$  ( $m=0$ ).



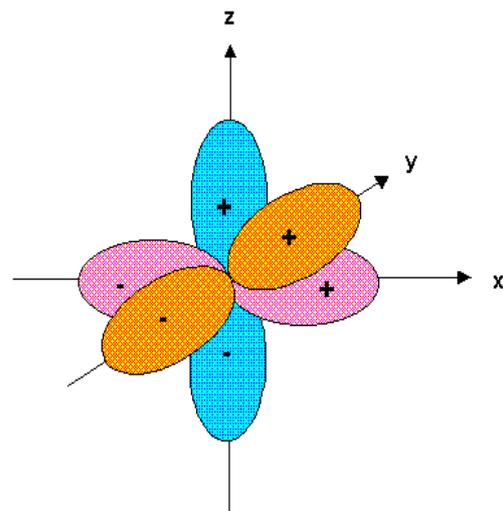
Orbitale  $p_x$



Orbitale  $p_y$



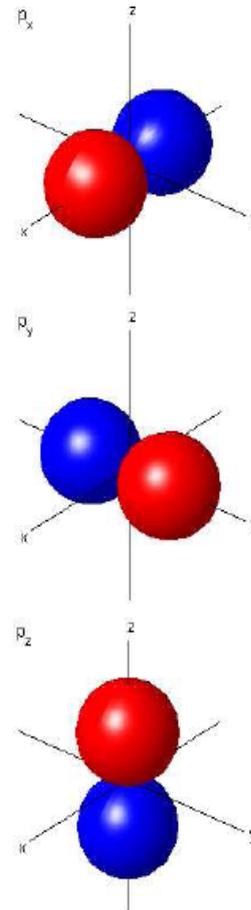
Orbitale  $p_z$



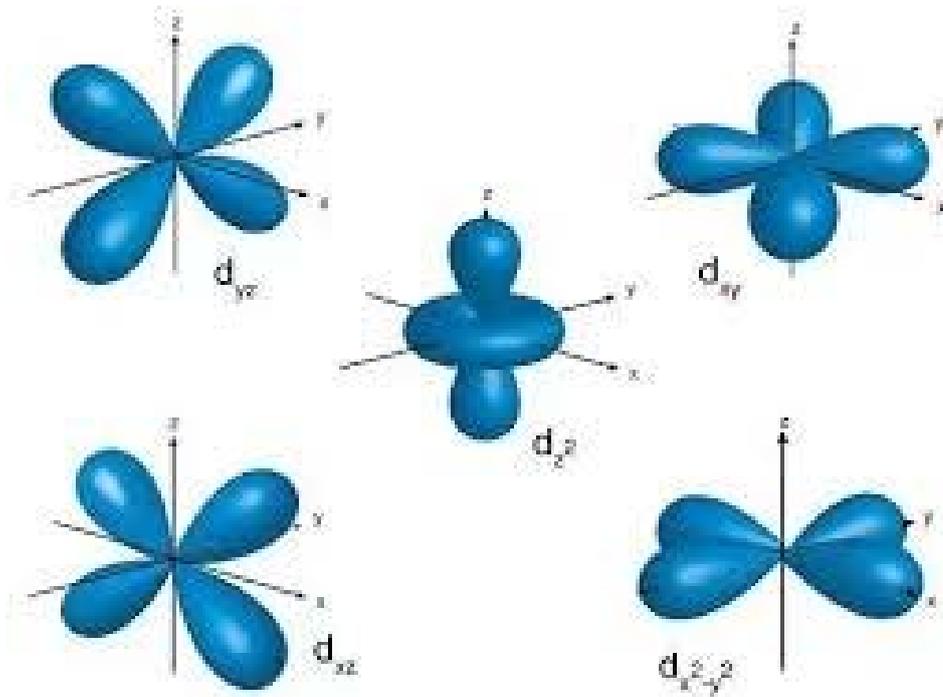
Les trois orbitales  $p$

## Orbitales pour $l=1$

- $n \geq 2$
- $l=1$
- $-1 < m < 1$  donc  $m = -1, 0, 1$
- 3 orbitales
- Orbitales seront nommées «  $np$  »
- $np_x, np_y, np_z$
- $2p, 3p, 4p, \dots$

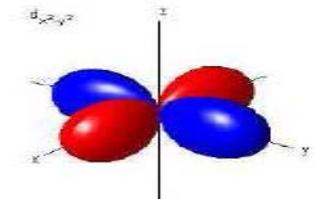
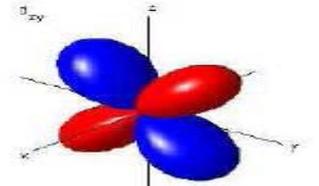
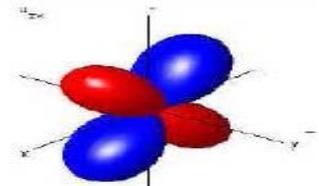
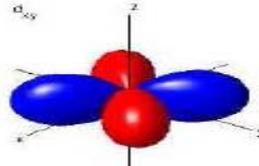
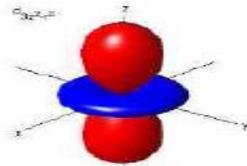


Nous donnons simplement à titre indicatif la forme des cinq orbitales  $d$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) qui correspond à  $l=2$ .



## Orbitales pour $l=2$

- $n \geq 3$
- $l=2$
- $-l < m < l$  donc  $m = -2, -1, 0, 1, 2$
- 5 orbitales
- Orbitales seront nommées «  $nd$  »
- 3d, 4d, 5d ...



### II-8-Remplissage des orbitales pour les atomes à plusieurs électrons.

La répartition des **électrons** autour du noyau d'un atome de numéro atomique **Z** obéit à un certain nombre de **règles**, établies empiriquement à partir de nombreuses **données expérimentales**.

#### II-8-1-Principe de stabilité

Dans *l'état fondamental*, les électrons occupent les niveaux de *plus basse énergie* de manière à assurer à l'atome le *maximum de stabilité*.

#### II-8-2-Principe d'Exclusion de Pauli

Deux électrons d'un **même** atome *ne peuvent avoir* leurs **quatre nombres quantiques égaux**.

=> Une orbitale atomique ne peut contenir que **deux électrons** ayant *obligatoirement* des **spins opposés**.

**ex:** L'une des trois orbitales **p** peut contenir soit :

- ▶ **0** électron, ce qui correspond à une *orbitale vacante*.
- ▶ **1** électron, ce qui correspond à *une orbitale semi-remplie* (ou à moitié remplie) c'est à dire contenant **un électron célibataire** ou **non apparié**.
- ▶ **2** électrons, ce qui correspond à une *orbitale saturée* (ou totalement remplie) c'est à dire contenant **deux électrons appariés** de spins **+1/2** et **-1/2** qui forment un **doublet électronique**.

### II-8-3-Règle de Klechkowsky

L'énergie associée à un état **(n,l)** est une **fonction croissante de (n + l)**.

Pour une **même** valeur de **(n + l)**, cette **énergie** est une **fonction croissante de n**. Cette règle, appelée *règle de Klechkowsky*, permet de **représenter les niveaux d'énergie d'un atome polyélectronique**.

Lorsque nous résolvons l'équation de Schrödinger pour un ion **hydrogénéoïde**, nous trouvons :

$$E_{Tn} = - m \cdot Z^2 \cdot e^4 / n^2 \cdot 8\epsilon_0^2 h^2 \quad (1)$$

L'énergie augmente avec **n**. Donc, à première approximation, les électrons devraient se placer selon des **n croissants**.

**Mais** pour un **n** donné, il y a *plusieurs orbitales atomiques possibles*.

**Ex:** pour **n =2**, nous avons une orbitale **2s** et trois orbitales **2p** (**2p<sub>x</sub>**, **2p<sub>y</sub>**, **2p<sub>z</sub>**).

=> D'après la formule (1), un électron **2s** aurait même énergie qu'un électron **2p**, ce qui est appelé *dégénérescence*.

Or, en réalité, une *orbitale 2p est plus énergétique qu'une orbitale 2s*.

=> Cette **séparation d'énergie** est appelée : *Levée de dégénérescence* et se fait sous l'action du **champ magnétique** crée par le **noyau** (*car les protons se déplacent à l'intérieur de celui-ci*) et celui crée par le **mouvement orbital de l'électron**.

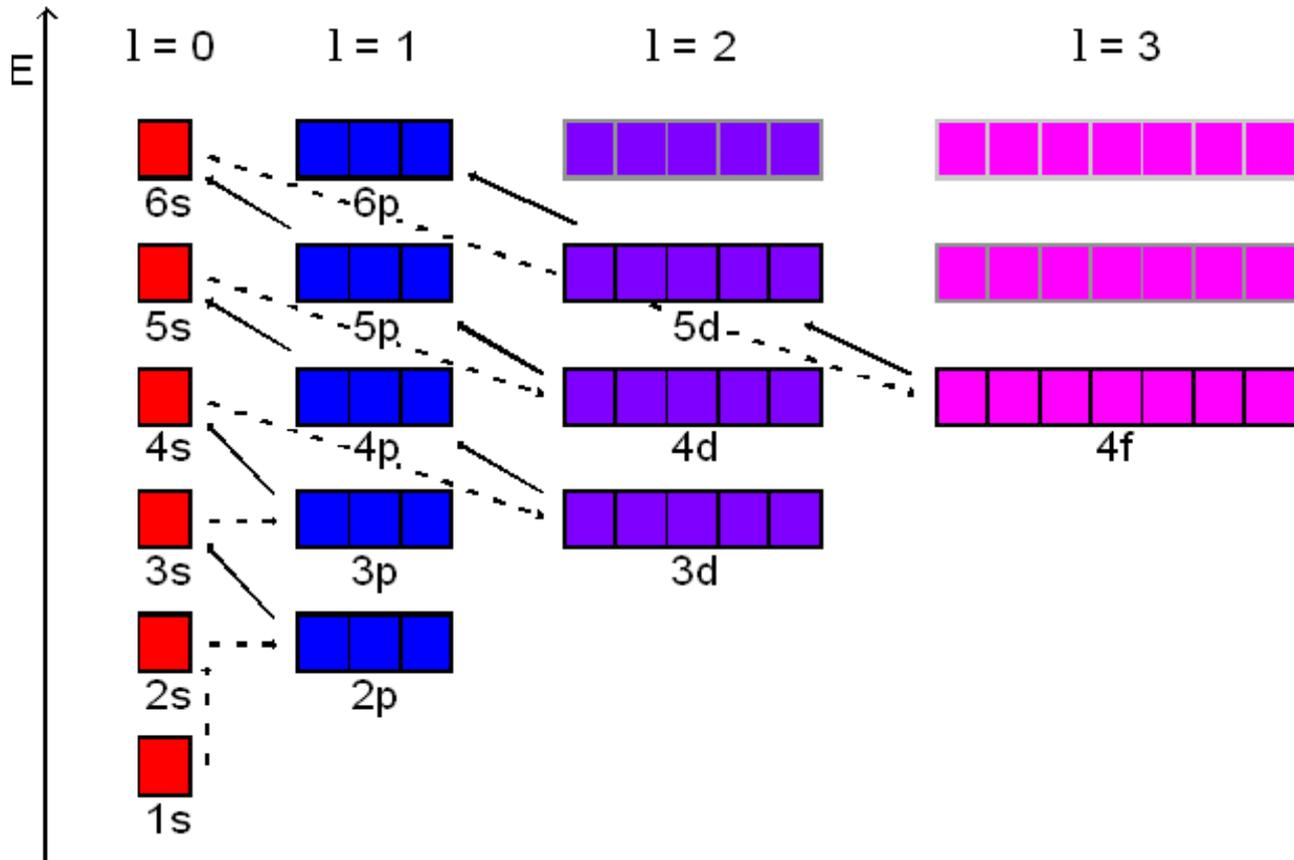
=> *Cette levée de dégénérescence a pour conséquence la règle de Klechkowsky:*

« A quelques exceptions près, le remplissage des orbitales ou couches électroniques se fait dans l'ordre de **(n+l)** croissant ».

Donc au moment du **remplissage**, les **niveaux d'énergie** se rencontrent dans l'**ordre d'énergie croissant** suivant :

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

Ceci peut être représenté (qualitativement) par le schéma suivant :



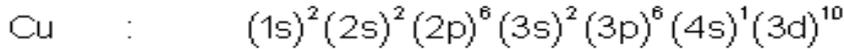
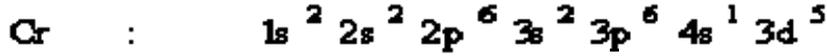
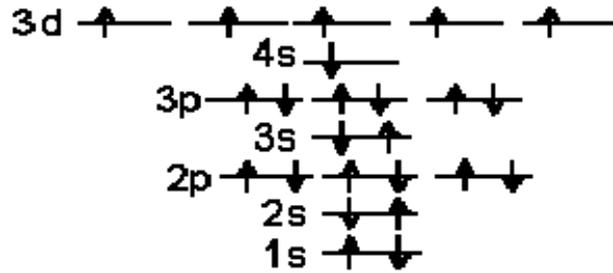
**Remarque:** On peut noter quelques **anomalies**.

► le chrome ( ${}_{24}\text{Cr}$ ) a pour structure électronique :

$([\text{Ar}] + 3d^5 4s^1)$  et non  $([\text{Ar}] + 3d^4 4s^2)$ .

► le cuivre ( ${}_{29}\text{Cu}$ )  $([\text{Ar}] + 3d^{10} 4s^1)$  au lieu de  $([\text{Ar}] + 3d^9 4s^2)$ .

⇒ Cela provient de la stabilisation du niveau **3d** semi ou complètement occupé.



### II-8-4-Règle de Hund

Lorsque les électrons **garnissent** les **orbitales d'un niveau énergétique donné**, ils occupent **successivement, avec des spins parallèles**, les différentes orbitales du **même niveau (du même l)** jusqu'à ce que ce dernier soit à **demi-rempli** et ceci selon l'ordre **décroissant des valeurs de m**.

**N.B:** Il est souvent commode d'associer un **schéma** à une **structure électronique**.

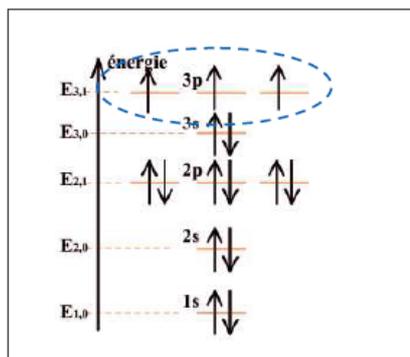
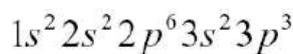
Il est **habituel** de représenter une **orbitale** par un **carré dit case quantique**. Les **flèches** représentent les **électrons** et le **sens des flèches le spin**.

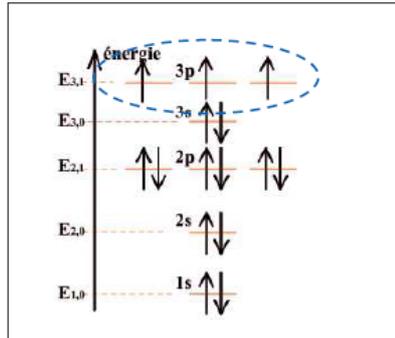
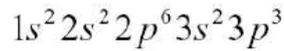
**Ex. 1:** Structures électroniques de: **C (Z = 6)**, **N (Z = 7)** et **O (Z = 8)**.

Lorsque les électrons commencent à **garnir** le niveau **2p**, le **premier** électron occupera l'orbitale **2p<sub>x</sub> (m = 1)**, le **2<sup>ème</sup> 2p<sub>z</sub> (m = 0)** et le **3<sup>ème</sup> 2p<sub>y</sub> (m = -1)**.

**Tous les trois ayant leurs spins parallèles.**

**N.B :** Les orbitales sont souvent représentées par des traits dans les diagrammes 'énergie.





**Structure électronique de l'atome du bore (B, Z = 5) :  $1s^2 2s^2 2p^1$**

↑↓	↑↓	↑	.	.
<b>Orbitale 1s</b>	<b>Orbitale 2s</b>	<b>Orbitale 2px</b>	<b>Orbitale 2pz</b>	<b>Orbitale 2py</b>
<b>n = 1; l = 0;</b> <b>m = 0</b>	<b>n = 2; l = 0;</b> <b>m = 0</b>	<b>n = 2, l = 1;</b> <b>m = +1</b>	<b>n = 2; l = 1;</b> <b>m = 0</b>	<b>n = 2; l = 1;</b> <b>m = -1</b>

**Structure électronique de l'atome du carbone (C, Z = 6) :  $1s^2 2s^2 2p^2$**

↑↓	↑↓	↑	↑	.
<b>Orbitale 1s</b>	<b>Orbitale 2s</b>	<b>Orbitale 2px</b>	<b>Orbitale 2pz</b>	<b>Orbitale 2py</b>
<b>n = 1; l = 0;</b> <b>m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 0;</b> <b>m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 1;</b> <b>m = -1</b>	<b>n = 2; l = 1;</b> <b>m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 1;</b> <b>m = +1.</b>

**Structure électronique de l'atome d'azote (N, Z = 7) :  $1s^2 2s^2 2p^3$**

↑↓	↑↓	↑	↑	↑
<b>Orbitale 1s</b>	<b>Orbitale 2s</b>	<b>Orbitale 2px</b>	<b>Orbitale 2pz</b>	<b>Orbitale 2py</b>
<b>n = 1; l = 0;</b> <b>m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 0;</b> <b>m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 1;</b> <b>m = -1.</b>	<b>n = 2; l = 1;</b> <b>m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 1;</b> <b>m = +1.</b>

**Structure électronique de l'atome d'oxygène (O, Z = 8) :  $1s^2 2s^2 2p^4$**

↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
<b>Orbitale 1s</b>	<b>Orbitale 2s</b>	<b>Orbitale 2px</b>	<b>Orbitale 2pz</b>	<b>Orbitale 2py</b>
<b>n = 1; l = 0; m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 0; m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 1; m = -1.</b>	<b>n = 2; l = 1; m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 0; m = -1.</b>

**Structure électronique de l'atome du fluor (F, Z = 9) :  $1s^2 2s^2 2p^5$**

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
<b>Orbitale 1s</b>	<b>Orbitale 2s</b>	<b>Orbitale 2px</b>	<b>Orbitale 2pz</b>	<b>Orbitale 2py</b>
<b>n = 1; l = 0; m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 0; m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 1; m = -1.</b>	<b>n = 2; l = 1; m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 1; m = -1.</b>

**Structure électronique de l'atome du néon (Ne, Z = 10) :  $1s^2 2s^2 2p^6$**

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
<b>Orbitale 1s</b>	<b>Orbitale 2s</b>	<b>Orbitale 2px</b>	<b>Orbitale 2pz</b>	<b>Orbitale 2py</b>
<b>n = 1; l = 0; m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 0; m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 1; m = -1.</b>	<b>n = 2; l = 1; m = 0.</b>	<b>n = 2; l = 1; m = -1.</b>

## CHAPITRE III

### CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

#### III-1-Historique

La classification périodique est dite aussi de Mendeleïev.

Ce savant fût le premier (en 1869) à établir une loi périodique de la classification des éléments, à une époque où l'on ignorait la structure de l'atome et même l'existence de l'électron.

► Mendeleïev avait rangé les éléments d'après *les poids atomiques croissants*.

► Il les a disposés de manière à faire apparaître *les analogies des propriétés chimiques*, cette dernière exigence l'a conduit à inverser le tellure (Te) (de m.a = 127,6) et l'iode (I) (m.a = 126,9).

► Le tableau actuel *substitue au poids atomique, le numéro atomique Z* de l'élément considéré.

► Moseley par la suite (en 1912) a montré que les fréquences des rayons X ou les longueurs d'onde des radiations émises sont liées au numéro atomique Z et non à la masse atomique :

$$\boxed{(1/\lambda)^{1/2} = a.Z + b} : \text{Loi de Moseley (en 1912)}$$

Avec Z le numéro atomique, a et b des constantes.

#### III-2- Classification périodique

► Il est connu que c'est à partir de la structure électronique périphérique des atomes que vont découler leurs propriétés chimiques.

► Il est donc intéressant d'établir une classification de l'ensemble des éléments en faisant apparaître *clairement les analogies de structure électronique périphérique*.

#### III-3- Edification de la classification

Elle repose sur les principes de stabilité et d'Exclusion de Pauli et sur les règles de Klechkowsky et Hund.

Le tableau périodique présente ainsi les caractéristiques suivantes :

# TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

**Legend:**  
 Numéro atomique → Z  
 Masse molaire atomique (g.mol<sup>-1</sup>) → M  
 Symbole atomique → X  
 Famille

**Portrait of Dmitri Mendeleev:**  
 Dmitri Ivanovitch Mendeleïev (1834-1907) est un chimiste russe connu pour son rôle dans la classification périodique des éléments. En 1869, il publia une première version de son tableau périodique des éléments appelé « tableau de Mendeleïev ». Il déclara que les éléments manquants pouvaient être trouvés selon un modèle qui permettait de prévoir les propriétés des éléments non encore découverts.

**Logos:** CERIMES, DÉLÉGATION INTERNET, science.gouv.fr (http://www.science.gouv.fr)

	IA																	0	
1	H	IIA																	He
2	Li	Be																	Ne
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VII	IB	IIB									Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	+Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	

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

- Il est constitué de **18 colonnes verticales** ou *groupes chimiques*.
- Il comporte **7 rangées horizontales** appelées *périodes*.

Chaque **période** commence par un **élément** ayant un *seul électron sur l'orbitale s* correspondante et se termine par *un élément à structure périphérique saturée*.

**Ex :** La **2<sup>ème</sup>** période commence par **Li** ( $1s^2 2s^1$ ) et se termine par le **Ne** ( $1s^2 2s^2 2p^6$ )

- ▶ Tous les éléments d'une **même colonne** ont **la même structure périphérique** et sont dits **homologues**.
- ▶ Ceux de la **1<sup>ère</sup> colonne** (du Lithium au Francium) constituent les **alcalins**.
- ▶ Ceux de la **2<sup>ème</sup>** sont les **alcalinaux-terreux**.
- ▶ L'avant dernière **colonne** (du Fluor à l'Astate) comprend les **halogènes**.
- ▶ La **dernière colonne** contient les **gaz rares** (de l'Hélium au Radon).
- ▶ Les **éléments de transition** sont ceux pour lesquels **le niveau en cours de remplissage est un niveau nd**, donc qui **ne diffèrent** que par leur **avant dernière sous-couche**.
- ▶ La **première série** des éléments de transition va du **scandium au Zinc**.
- ▶ la **2<sup>ème</sup>** de **l'yttrium au cadmium**.
- ▶ la **3<sup>ème</sup>** du **Lanthane au Mercure**.
- ▶ Les **terres rares ou métaux de transition internes** sont ceux pour lesquels **le niveau en cours de remplissage est un niveau nf**.
  - ▶ Il existe deux séries :
    - **Série des Lanthanides** de  $Z = 58$  à  $Z = 71$ .
    - **Série des Actinides ou Uranides et Curides** (de  $Z = 90$  à  $Z = 103...$ )
  - ▶ Du fait que leurs **couches périphériques sont identiques**, ces composés possèdent des **propriétés chimiques identiques**.

**III-4- Electrons de valence**

<b>Périodes</b>	<b>sous-couches périphériques</b>	<b>Couches de valence( )</b>	<b>Nombre d'électrons par couche.</b>
<b>7<sup>ème</sup></b>	<b>7p 6d 5f 7s</b>	<b>KLMN(O,P,Q)</b>	<b>32(incomplet)</b>
<b>6<sup>ème</sup></b>	<b>6p 5d 4f 6s</b>	<b>KLM(N,O,P)</b>	<b>32</b>
<b>5<sup>ème</sup></b>	<b>5p 4d 5s</b>	<b>KLM(N,O)</b>	<b>18</b>
<b>4<sup>ème</sup></b>	<b>4p 3d 4s</b>	<b>KL(M,N)</b>	<b>18</b>
<b>3<sup>ème</sup></b>	<b>3p 3s</b>	<b>KL(M)</b>	<b>8</b>
<b>2<sup>ème</sup></b>	<b>2p 2s</b>	<b>K(L)</b>	<b>8</b>
<b>1<sup>ère</sup></b>	<b>1s</b>	<b>(K)</b>	<b>2</b>

On appelle *électrons de valence*, les électrons se trouvant en moyenne les plus éloignés du noyau (se trouvent sur la couche de valence).

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

## Nombre d'électrons dans les couches et les sous-couches :

Couche	1	2	3	4	5	etc...
Noyau						
Sous-couche	1s	2s 2p	3s 3p	4s 3d 4p	5s 4d 5p	etc...
Nbre d'électrons :	2	2 6	2 6	2 10 6	2 10 6	etc...

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

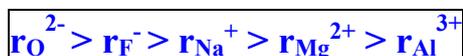
### III-5- Propriétés périodiques

#### III-5-1- Rayon ionique

Les valeurs des rayons ioniques sont basées sur l'hypothèse suivante :

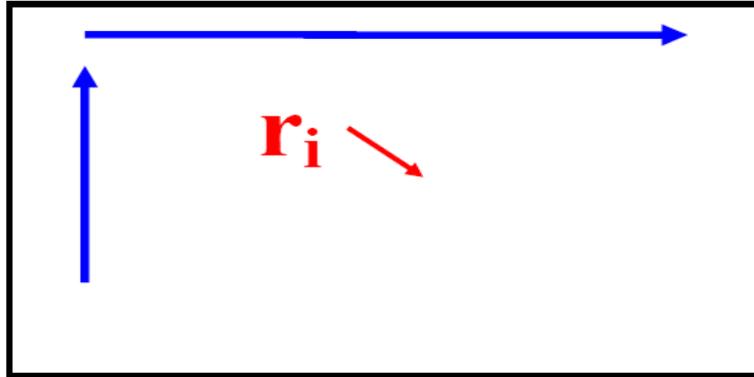
*"Les ions d'un cristal sont assimilables à des sphères incompressibles tangentes les unes aux autres".*

Ex : Comparaison des rayons ioniques pour une *série isoélectronique* :



- ▶ Le rayon ionique diminue quand la charge de l'ion augmente, donc en même temps que la charge du noyau augmente. Ainsi, les ions négatifs sont les plus gros.
- ▶ Pour un même groupe, les ions des éléments qui portent la même charge auront des rayons qui augmentent quand Z augmente.
- ▶ Pour deux ions d'un même élément (ex:  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ ), l'ion le plus chargé a le rayon le plus faible.
- ▶ Le rayon d'un même ion dans plusieurs composés différents est à peu près le même.

*En général* : Le rayon ionique diminue de gauche à droite à travers une période et augmente de haut en bas dans un groupe.

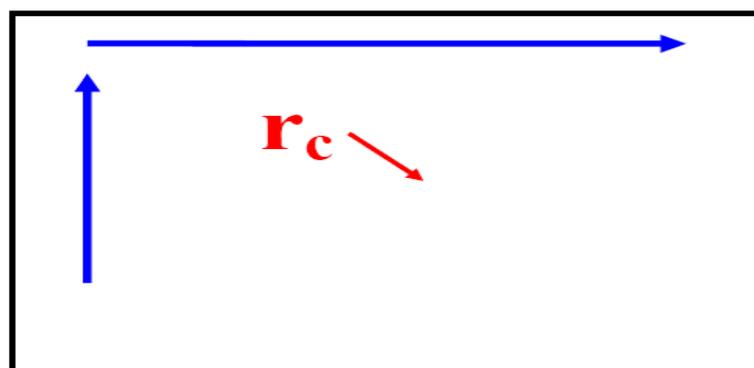


Généralement, *les ions de même rayon ont des propriétés chimiques très voisines*, c'est le cas des terres rares.

### III-5-2- Rayon de covalence

Le rayon de covalence dépend du fait que l'atome est lié par *une liaison simple, double ou triple*. *Il augmente de la triple liaison à la simple*. En effet dans le cas d'une *triple liaison*, les atomes sont fortement *liés*, ils sont donc plus *rapprochés*.

► *D'une manière générale*, le rayon de covalence *diminue* au cours d'une période quand *Z* *augmente* et *augmente* pour un groupe quand *Z* *augmente*.



*N.B:* Le rayon ionique est le même dans toutes les directions car les ions sont considérés comme des sphères incompressibles dans la liaison ionique alors que le rayon de covalence n'a de sens que dans l'axe de la liaison considéré.

### III-5-3- Energie d'ionisation (EI)

L'énergie de 1<sup>ère</sup> ionisation est l'énergie nécessaire pour **extraire un électron d'un atome isolé pris à l'état gazeux**, c'est à dire l'énergie nécessaire pour effectuer la réaction :



► C'est un paramètre qui a une grande influence sur le comportement chimique des éléments.

Ainsi cette énergie est donc une propriété périodique.

Ex : **Les alcalins** (éléments du groupe chimique **IA**) ont *les plus faibles énergies d'ionisation*, alors que **les gaz rares** (groupe chimique **O**) *ont les énergies d'ionisation les plus élevées*.

#### III-5-3-1- Variation de EI au cours d'une période

► EI n'augmente pas de façon tout à fait régulière avec **Z**.

Ex : EI pour **Be** ( $2s^2$ ) est supérieure à EI pour **B** ( $2s^2 2p^1$ ) malgré que  $Z_B$  soit plus grand que  $Z_{Be}$ . Ceci s'explique par le fait que *l'électron célibataire 2p* qui s'ajouterait sur le **Bore** est plus facile à extraire que *l'électron apparié de 2s* du **Be**.

► De plus, quand un atome présente une *orbitale à demi-remplie*, son EI est élevée à cause de la stabilité de cette structure électronique qui présente *une symétrie sphérique*.

#### III-5-3-2- Variation de EI au cours d'un groupe chimique

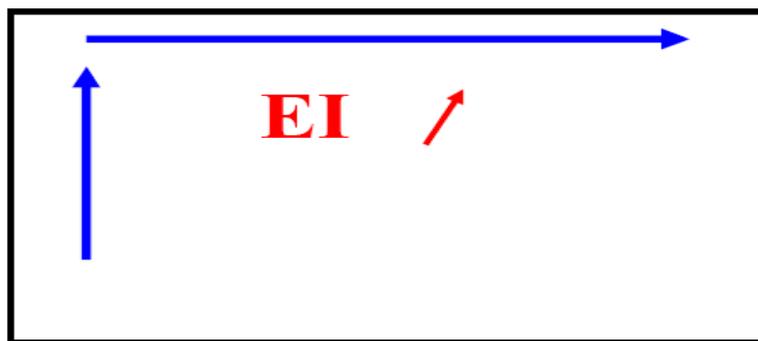
► EI diminue le long d'un groupe chimique quand **Z** augmente. Cette diminution est *prévisible* car elle coïncide avec l'augmentation de **n**.

► Remarque : Pour les hydrogéoïdes :

$$E_n = - K \cdot Z^2 / n^2 \text{ avec } K = m \cdot e^4 / 8\epsilon_0^2 h^2$$

=> L'énergie d'ionisation d'un ion hydrogéoïde aura même valeur absolue mais elle sera positive.

=> D'une manière générale EI varie de la manière suivante :



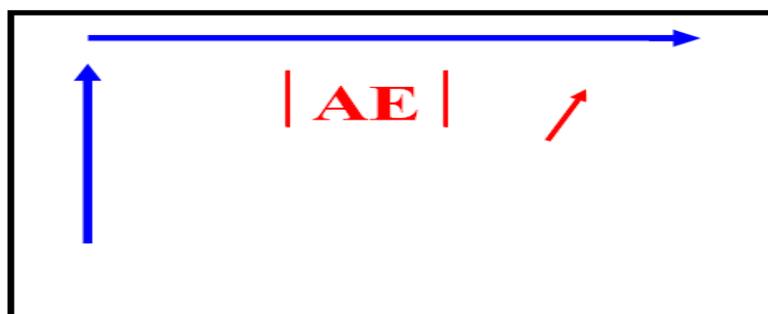
### III-5-4- Affinité électronique (AE)

► Elle est définie comme étant l'énergie dégagée lorsqu'un atome X isolé et gazeux capte un électron pour devenir un ion négatif portant la charge -1.



Cette énergie est difficile à mesurer, mais en général elle varie en sens contraire des énergies d'ionisation.

Sa valeur absolue |AE| varie de la manière suivante :



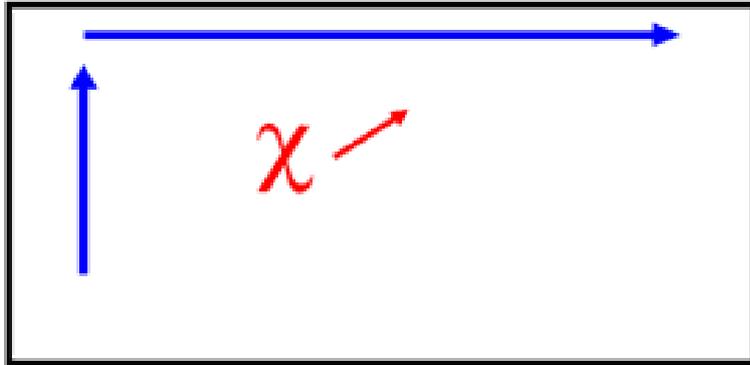
### III-5-5- Electronégativité $\chi$

► Elle se définit comme une tendance plus au moins grande d'un atome à attirer le doublet d'électrons de la liaison l'unissant à un autre atome.

Ex: Un élément de haute affinité électronique aura une électronégativité élevée.

► L'électronégativité a un caractère périodique net.

=> Elle augmente avec Z dans une même période et diminue quand Z augmente pour un groupe donné.



► Ex: Les éléments situés en haut et à droite du tableau périodique auront la plus forte électronégativité (excepté les gaz rares).

=> La mesure de l'électronégativité proposée par Mulliken est :

$$\chi_A = 1/2.(EI_{1A} \pm AE_{1A})$$

=> Pauling établit une autre échelle qui est plus largement utilisée :

$$\chi_A - \chi_B = 0,208.[D_{AB} - (D_{A2} \cdot D_{B2})]^{1/2}$$

Avec :

$D_{AB}$ : énergie de dissociation de la molécule A-B,

EI et AE sont successivement l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique.