

Atomistique

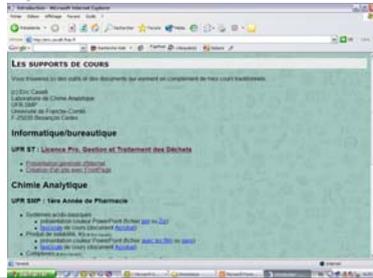
Structure de l'atome

© E. Cavalli - UFR_SMP - UFC

Supports de cours

■ Téléchargement

<http://cours.cavalli.free.fr/>



A - Histoire

I - Introduction

- A-tome : ne peut être divisé
 - Philosophes grecs antiques
 - Pas de preuve ni d'application
 - Fin 18e et 19e siècles
 - Lavoisier « Rien ne se perd, rien ne se crée »
 - Proust (proportion définie)
 - Dalton (théorie atomique moderne)
 - Mendeleïev (classement périodique)

II – Philosophes grecs antiques

a - Démocrite (Ve s av. JC)

Conception de la matière selon Démocrite:

- La matière est discontinue, donc faite de vide
- La plus petite particule de la matière se nomme atome (le plein)
- L'atome est indivisible
- Le poids d'un corps dépend de la quantité de vide qui sépare les atomes qui le compose

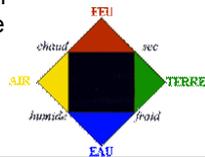


II – Philosophes grecs antiques

b – Aristote

Conception de la matière selon Aristote:

- La matière est continue et uniforme
- La matière est composée de quatre éléments: terre, air, eau, feu
- Les quatre caractéristiques fondamentales sont: froid, sec, chaud, humide
- Le vide n'existe pas



III - Fin 18e et 19e siècles

a - Lavoisier

Le magnésium réagit avec du dioxygène

Masses avant réaction		Masses après réaction			Rapport
Magnésium	dioxygène	Magnésium	dioxygène	produit	
50 g	25g	12 g	-	63 g	50+25=12+63
70 g	25g	32 g	-	63 g	70+25=32+63
50 g	50g	-	17,1g	82,9 g	50+50=17.1+82.9
50 g	32,9g	-	-	82,9 g	
70 g	46,1g	-	-	116,1 g	

La masse totale des produits formés est égale à la masse totale des réactifs

« Rien ne se perd, rien ne se crée »

III - Fin 18e et 19e siècles

b - Proust

Masses avant réaction		Masses après réaction		Rapport	
Magnésium	dioxygène	Magnésium	dioxygène produit		
50 g	25g	12 g	-	63 g	38/25=1,5
70 g	25g	32 g	-	63 g	38/25=1,5
50 g	50g	-	17,1g	82,9 g	50/32,9=1,5
50 g	32,9g	-	-	82,9 g	
70 g	46,1g	-	-	116,1 g	

Rapport (Magnésium Consommé/Dioxygène Consommé) =1,5

Lorsque des corps simples s'unissent pour former un corps composé défini, le rapport entre les masses de chaque réactif qui ont été consommées dans la réaction chimique est constant.

Loi des proportions définies

III - Fin 18e et 19e siècles

c - Dalton

Le carbone réagit avec du dioxygène

Masses avant réaction		Masses après réaction		Rapport
Carbone	dioxygène	produit		
50 g	66,7g	116,7 g		133,33/66,7=2
50 g	133,33g	183,33 g		

Rapport (Carbone Consommé/Dioxygène Consommé)
50/66,7=0,75 mais aussi 50/133,33=0,375 0,75/0,375=2

Lorsque deux corps simples peuvent former plusieurs composés, les masses de l'un des constituants s'unissant à une même masse de l'autre sont toujours dans des rapports de nombres entiers.

Loi des proportions multiples

c - Dalton

■ 1 - L'hypothèse atomique de Dalton

- Toute matière est constituée de particules élémentaires indivisibles lors des transformations chimiques.
- Ces particules microscopiques simples, qui ne peuvent être fractionnées, indestructibles, sont appelées les atomes.

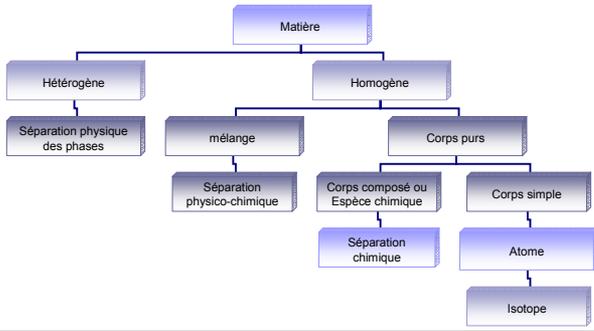
c - Dalton

■ 2 - La vision atomique de la matière

- Les **atomes** sont désignés par des symboles et ont des propriétés.
- Une **molécule** est une association d'atomes liés
- Un **corps pur** est un ensemble de molécules ou d'atomes identiques
 - **Corps simple** : molécules constituées d'atomes de même nature
 - **Corps composé** : molécules constituées d'atomes de nature différente
- Un **mélange** est un ensemble de molécules de nature différente

c - Dalton

■ 3 - La matière



c - Dalton

■ 4 - Masse atomique relative

□ Comment peser des atomes au 18e s ?

■ Hydrogène + Oxygène = Eau
 3 g 24 g 27 g

■ Donc l'eau contient :
 $24/27 * 100 = 88.8 \%$ d'oxygène
 $3/27 * 100 = 11.1 \%$ d'hydrogène

c - Dalton

■ 4 - Masse atomique relative

□ Comment peser des atomes au 18e s ?

- gaz hydrogène = 2 atomes d'hydrogène
- gaz oxygène = 2 atomes d'oxygène
- Eau = 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène

■ Si $M_H = 1 \text{ u}$ alors

$$M_O = 2 * M_H * (88.8/11.1) = 16 \text{ u}$$

VI - Atome : pas si solide !

■ L'atome a une sous-structure

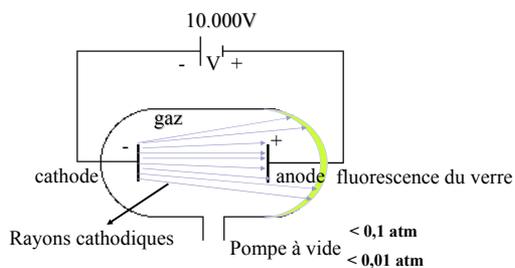
□ Fin 19-début 20e siècle

- Électron : Crookes, Perrin, Thomson, Millikan
- Proton : Goldstein
- Noyau : Rutherford
- Neutron : Chadwick

VI - Atome : pas si solide !

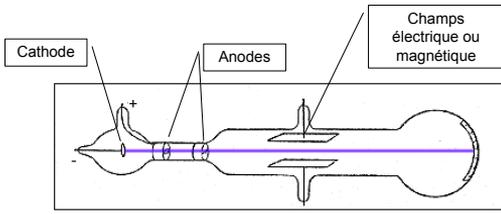
■ a – L'électron

□ 1 - Le tube de Crookes et découverte de l'électron



a – L'électron

■ 2 - Thomson

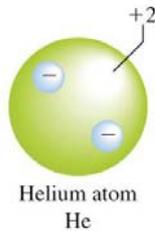


$q/m = 1,76 \times 10^8$ coulombs/gramme (C/g)

a – L'électron

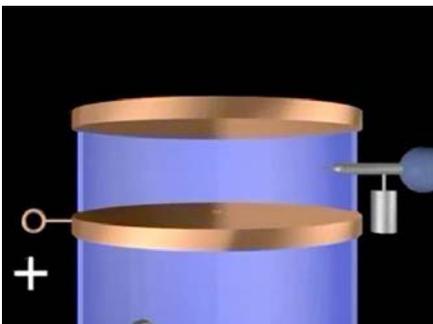
■ 3 - Le « pain au raisin » de Thomson

- L'atome est une sphère de densité uniforme.
- L'atome est fait de particules négatives et de particules positives.
- Le nombre de particules négatives est égal au nombre de particules positives, donc l'atome est neutre.



a – L'électron

■ 4 - Millikan – la charge des électrons



a – L'électron

■ 5 - Propriétés

□ $q/m = 1,76 \times 10^8 \text{ C/g}$

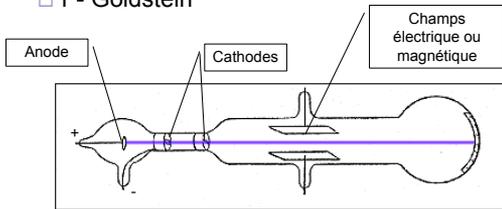
□ $q = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

□ $m = 9 \times 10^{-31} \text{ kg}$

VI - Atome : pas si solide !

■ b – Le noyau

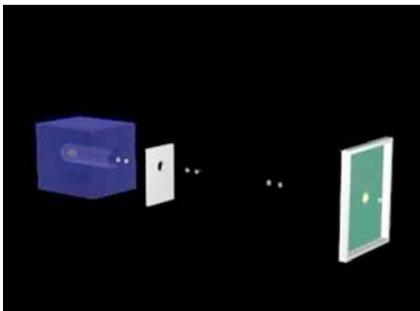
□ 1 - Goldstein



$q/m = 9.59 \times 10^4 \text{ coulombs/gramme (C/g)}$

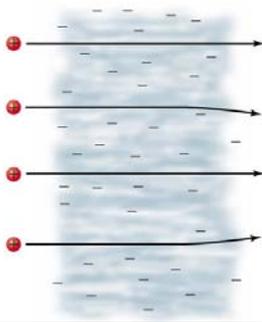
b – Le noyau

■ 2 - Rutherford et les radiations



b – Le noyau

■ 3 - Rutherford et le noyau



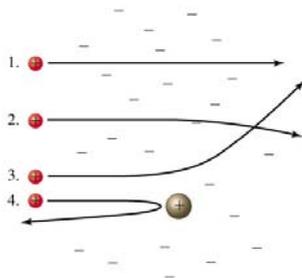
b – Le noyau

■ 3 - Rutherford et le noyau



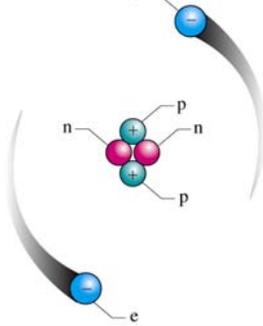
b – Le noyau

■ 3 - Rutherford et le noyau



b – Le noyau

■ 4 – Les neutrons de Chadwick



b – Le noyau

■ 5 - L'atome vu par Rutherford

- Un noyau est constitué de **Z protons** et de **N neutrons**
- La charge totale vaut +Ze. **Z** est le **numéro atomique**
- $Z + N = A$ est le **nombre de masse** de l'atome
- Z électrons** assurent la neutralité électrique de l'atome. Ils évoluent autour du noyau en formant le **nuage électronique**

5 - L'atome vu par Rutherford

- La paire Z et A caractérise un atome. On appelle **nucléide** l'ensemble des atomes ainsi définis.
- On le symbolise par ${}^A_Z X$ ${}^{12}_6 C$ ${}^{19}_9 F$
- Un atome peut gagner ou perdre des électrons. Il porte alors une ou des charges et devient un **ion**. Un ion positif est appelé **cation**. Un ion négatif est un **anion**. ${}^{19}_9 F^-$

5 - L'atome vu par Rutherford

- On appelle **élément** l'ensemble des nucléides de même **Z**
- L'**Elément** est constitué d'un ensemble d'**isotopes** présents en fonction de leur abondance naturelle



5 - L'atome vu par Rutherford

■ α - Unités

- Unité de masse atomique
 - Référence : ${}^{12}_6\text{C}$ depuis 1961
 - 1 uma = $1/12 \cdot m({}^{12}_6\text{C}) = 1,660540 \cdot 10^{-24}$ g
- Mole
 - Nombre d'atomes dans 12 g de ${}^{12}_6\text{C}$ pur
 - $N = 12 / (12 \cdot 1,660540 \cdot 10^{-24}) = 6,0221367 \cdot 10^{23}$
- Masse molaire
 - Atomique : $M({}^{12}_6\text{C}) = 12$ g / mol
 - Élément : $M_{\text{C}} = 12,011$ g / mol

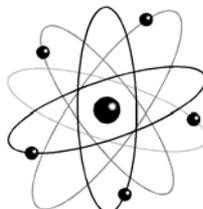
5 - L'atome vu par Rutherford

■ β - Les limites du modèle de Rutherford

- Le modèle n'explique pas :
 - Les propriétés chimiques
 - La valence
 - Les spectres d'émissions

□ Et surtout

- La contradiction avec les lois de l'électromagnétisme



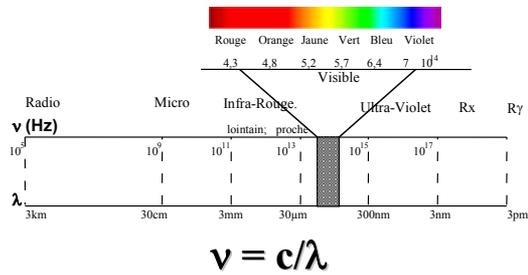
V - Bohr

a - Vers le modèle de Bohr

1. Spectres lumineux
2. Théorie quantique
3. Niveaux d'énergies

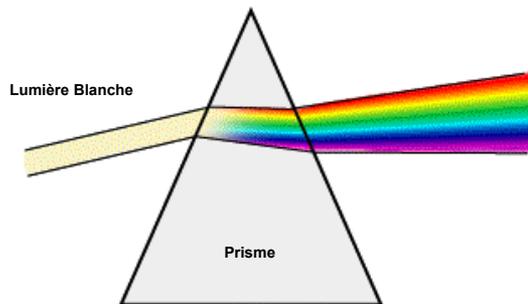
a - Vers le modèle de Bohr

1 - Spectres lumineux



a - Vers le modèle de Bohr

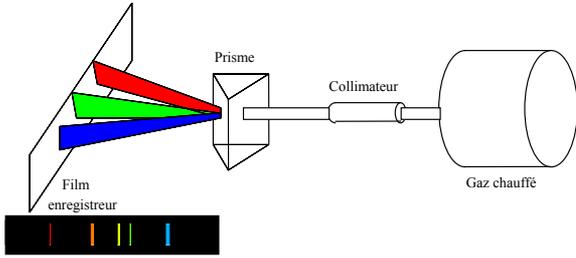
1 - Spectres lumineux



1 - Spectres lumineux

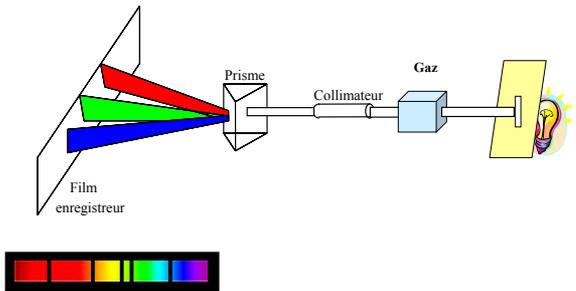
■ α - Spectres atomiques

□ i - Émission



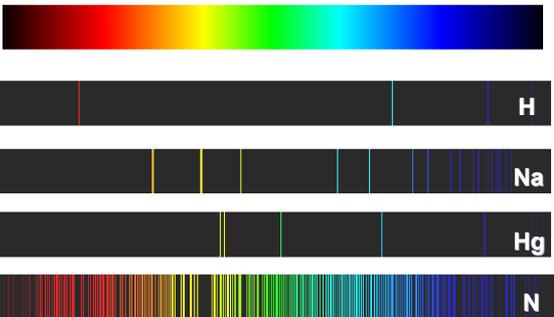
α - Spectres atomiques

■ ii - Absorption



1 - Spectres lumineux

■ β - Exemples de spectres d'émission



1 - Spectres lumineux



γ - Spectre de l'hydrogène

i - Balmer (1885) - Visible

$$\nu = k \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5 \dots$$

ii - Lyman - UV

$$\nu = k \cdot \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4, 5 \dots$$

iii - Paschen (3), Brackett (4) et Pfund (5) - IR

γ - Spectre de l'hydrogène



iv - Rydberg (1890)

$$\nu = R_H \cdot c \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 = 1, 2 \dots \quad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2 \dots$$

□ R_H constante de Rydberg

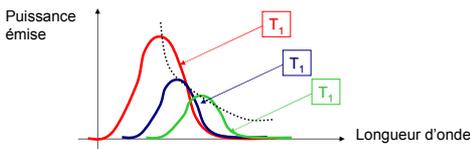
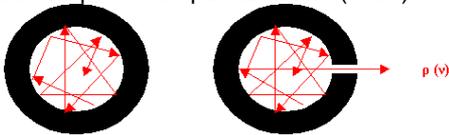
■ $R_H = 109\,677 \text{ cm}^{-1} \sim 1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

■ $c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \sim 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

a - Vers le modèle de Bohr

2 - Corps noir

□ Concept inventé par Kirchhoff (1859)



2 - Corps noir

α - Loi de Stefan-Boltzmann

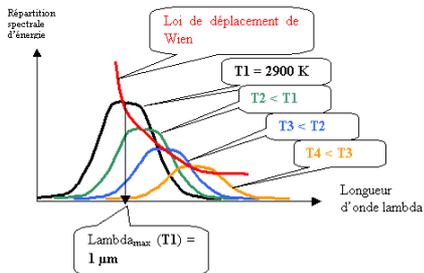
$$M = aT^4$$

- $a = 56,7 \cdot 10^{-9} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$
- M : puissance émise par unité de surface

2 - Corps noir

β - Loi de déplacement de Wien

$$T \cdot \lambda_{\max} = 2900 \mu\text{m.K}$$



2 - Corps noir

γ - La solution de Planck : quantification

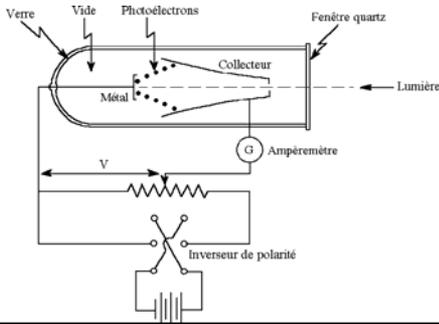
- Seules certaines valeurs d'énergie sont possibles dans les échanges rayonnement/matière

$$E = n \cdot h\nu$$

- $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
- $n = 1, 2, 3, \dots$

a - Vers le modèle de Bohr

3 - Effet photo-électrique



3 - Effet photo-électrique

■ Einstein (Nobel 1921)



■ Photon

- « grain de lumière »
- $E = h \cdot \nu$
- $E_{\text{photon}} = E_{\text{ionisation}} + E_{\text{cinétique}}$

V - Bohr

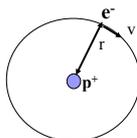
b - L'atome de Bohr (1913)

■ L'atome existe dans une suite discontinue d'états stationnaires stables

1 - Conservation de l'énergie

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{potentielle}}$$

$$E_{\text{totale}} = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

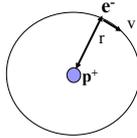


b - L'atome de Bohr (1913)

2 - Équilibre des forces centrifuge et centripète

$$F_{\text{centrifuge}} = F_{\text{centripète}}$$

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

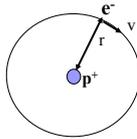


b - L'atome de Bohr (1913)

3 - Conservation du moment de la quantité de mouvement

Moment angulaire : $mvr = \text{constante}$

$$mvr = \boxed{n} \frac{h}{2\pi} \quad \text{où } n \in \mathbb{N}^{+*}$$



b - L'atome de Bohr (1913)

4 - Conséquences

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

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \Rightarrow mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{n^2}{mr^2} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \Rightarrow r = \boxed{\frac{n^2 \epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}} = n^2 a_0 \quad a_0 = 0,53 \text{ \AA}$$

4 - Conséquences

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \Rightarrow v = n \frac{h}{2mvr} = n v_0$$

$$E_{\text{totale}} = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{me^4}{n^2 8\epsilon_0^2 h^2} = -\frac{A}{n^2}$$

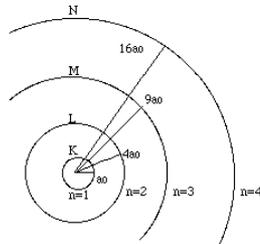
$$E_1 = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -A = -21,8 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$$

4 - Conséquences

- Les électrons gravitent sur des orbites circulaires :

- de rayon $a_0 \cdot n^2$
- d'énergie $E_n = A/n^2$

n : nombre quantique principal



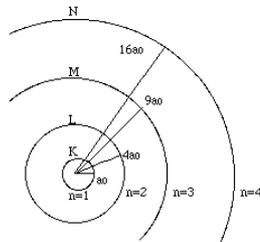
b - L'atome de Bohr (1913)

5 - Interprétation des spectres

- L'atome peut gagner ou perdre de l'énergie si un électron passe d'un niveau quantifié à un autre

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1}$$

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



5 - Interprétation des spectres

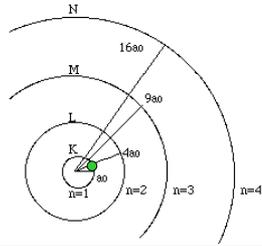
α - Absorption d'un photon

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

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} > 0$$

$$\Delta E = E_{\text{photon}} = h \cdot \nu$$

$$\nu = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$



α - Absorption d'un photon

$$\nu = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\nu = R_H \cdot c \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$R_H = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$$

5 - Interprétation des spectres

β - Constante de Rydberg

$$R_H = \frac{\cancel{m}e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 109737 \text{cm}^{-1}$$

$$R_{\text{exp}} = 109677 \text{cm}^{-1}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \quad R_H = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 109677 \text{cm}^{-1}$$

5 - Interprétation des spectres

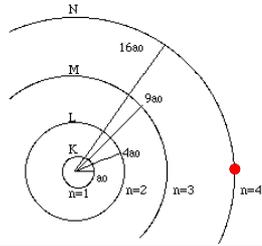
γ - Émission d'un photon

$$\Delta E = E_{finale} - E_{initiale}$$

$$\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2} < 0$$

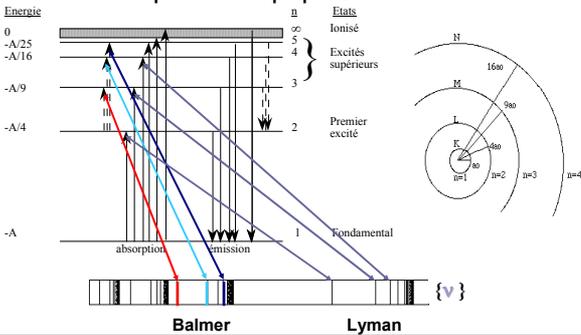
$$\Delta E = -E_{photon} = -h \cdot \nu$$

$$\nu = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$



5 - Interprétation des spectres

δ - Séries spectroscopiques



5 - Interprétation des spectres

■ ϵ - Généralisation

□ Hydrogénéoides : He⁺, Li²⁺...

$$\nu = Z^2 R.c. \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{Balmer}$$

□ Cas général

$$\nu = (Z - b)^2 R.c. \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{Balmer généralisé}$$

$$R = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$$

V - Bohr

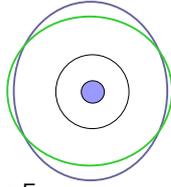
c - Modèle de Bohr-Sommerfeld

1 - Nombre quantique secondaire

■ $l < n$ où $l \in \mathbb{N}^+$

□ $n=1 \Rightarrow l = 0$

□ $n=2 \Rightarrow l = 0$ et $l = 1$



→ Orbite elliptique

- Même nombre de niveau énergétique E_n
- Orbites possibles plus nombreuses (dépend de n)

c - Modèle de Bohr-Sommerfeld

2 – Nombre quantique magnétique

Effets Zeeman et Starck



Champs magnétique ou électrique

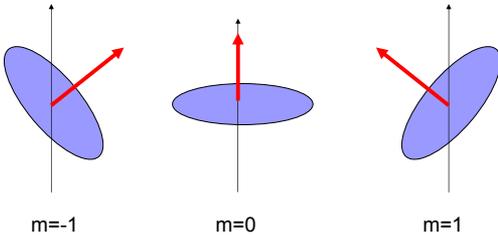


□ Levée de dégénérescence

2 – Nombre quantique magnétique

■ Les plans orbitaux sont orientés

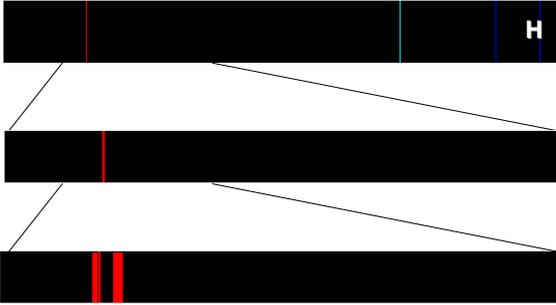
■ Ex : $l = 1$



$-l \leq m \leq l$ où $m \in \mathbb{N}$

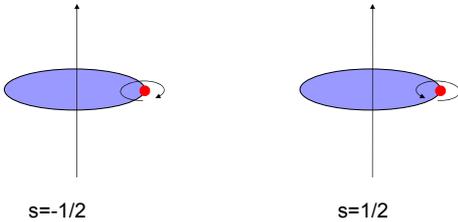
c - Modèle de Bohr-Sommerfeld

3 - Nombre magnétique de spin



3 - Nombre magnétique de spin

■ Spin de l'électron



c - Modèle de Bohr-Sommerfeld

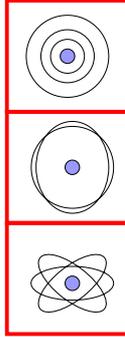
4 - Les 4 nombres quantiques

Symbole	Nom (Nombre quantique...)	Valeurs
n	principal	$n \in \mathbb{N}^{**}$
l	secondaire ou azimutal	$l < n$ ($\in \mathbb{N}^+$)
m	magnétique	$-l \leq m \leq l$ ($\in \mathbb{N}$)
s	magnétique de spin	$-1/2, +1/2$

4 - Les 4 nombres quantiques

α - Orbites électronique

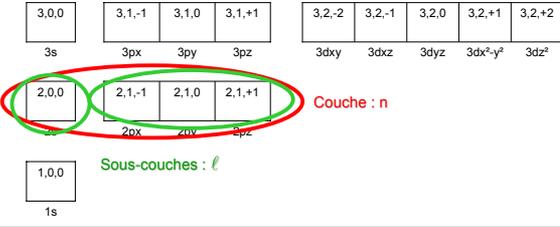
n (couche)	ℓ (sous-couche)	m	s
1 (K)	0 (1s)	0	-1/2, +1/2
	0 (2s)	0	-1/2, +1/2
2 (L)	1 (2p)	-1 (x)	-1/2, +1/2
		0 (y)	-1/2, +1/2
		1 (z)	-1/2, +1/2
3 (M)	0 (3s)	0	-1/2, +1/2
	1 (3p)	-1 (x)	-1/2, +1/2
		0 (y)	-1/2, +1/2
		1 (z)	-1/2, +1/2
	2 (3d)	-2 (xy)	-1/2, +1/2
		-1 (xz)	-1/2, +1/2
		0 (yz)	-1/2, +1/2
1 (x ² -y ²)		-1/2, +1/2	
2 (z ²)	-1/2, +1/2		



4 - Les 4 nombres quantiques

β - Cases quantiques

- Représentation simplifié des trajectoires possibles
 - 1 case = triplet (n, ℓ, m)



c - Modèle de Bohr-Sommerfeld

5 - Atome pluri-électronique

- Schéma des niveaux d'énergie et des orbites (cases quantiques) de H globalement conservé

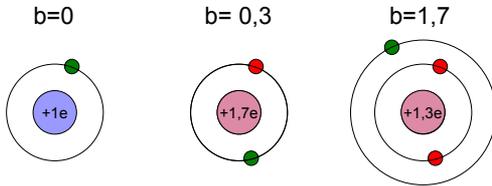
$$V = Z^* \cdot \frac{\mu e^4}{8 \epsilon_0^2 \hbar^3} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

- Z* = (Z-b) : numéro atomique effectif
- b : constante d'écran

5 - Atome pluri-électronique

α - Constante d'écran

$$\square Z^* = Z - b$$



5 - Atome pluri-électronique

β - Règles de Slater

$$\square b = \sum b_i$$

Sous-couche de l'e-	Contribution des autres e-					
	e- des couches < n-1	e- de la couche n-1	Autres e- de la couche n			e- des couches > n
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35*	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

*Exception pour e- 1s : $b_i = 0,31$

β - Règles de Slater

i - Exemple de l'oxygène

$$\square 1s^2, 2s^2, 2p^4$$

$\square b$ pour un électron 2s

$$\blacksquare Z-b = 8 - 0,85 \cdot 2 - 0,35 \cdot 1 - 0 \cdot 4 = 4,55$$

Sous-couche de l'e-	Contribution des autres e-					
	e- des couches < n-1	e- de la couche n-1	Autres e- de la couche n			e- des couches > n
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35*	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

*Exception pour e- 1s : $b_i = 0,31$

β - Règles de Slater

i – Exemple de l'oxygène

□ $1s^2, 2s^2, 2p^4$

□ b pour un électron 2s

■ $Z-b = 8 - 0,85 \cdot 2 - 0,35 \cdot 1 - 0 \cdot 4 = 4,55$

Sous-couche de l'e-	Contribution des autres e-					
	e- des couches < n-1	e- de la couche n-1	Autres e- de la couche n			e- des couches > n
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35*	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

*Exception pour e- 1s : b, = 0,31

β - Règles de Slater

i – Exemple de l'oxygène

□ $1s^2, 2s^2, 2p^4$

□ b pour un électron 2s

■ $Z-b = 8 - 0,85 \cdot 2 - 0,35 \cdot 5 = 4,55$

Sous-couche de l'e-	Contribution des autres e-					
	e- des couches < n-1	e- de la couche n-1	Autres e- de la couche n			e- des couches > n
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35*	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

*Exception pour e- 1s : b, = 0,31

β - Règles de Slater

ii – Exemple du zinc

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

□ b pour un électron 4s

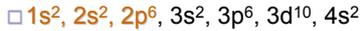
■ $Z-b = 30 - 1 \cdot 10 - 0,85 \cdot 18 - 0,35 \cdot 1 = 4,35$

Sous-couche de l'e-	Contribution des autres e-					
	e- des couches < n-1	e- de la couche n-1	Autres e- de la couche n			e- des couches > n
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35*	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

*Exception pour e- 1s : b, = 0,31

β - Règles de Slater

ii - Exemple du zinc



□ b pour un électron 4s

■ $Z-b = 30 - 1 \cdot 10 - 0,85 \cdot 18 - 0,35 \cdot 1 = 4,35$

Sous-couche de l'e-	Contribution des autres e-					
	e- des couches < n-1	e- de la couche n-1	Autres e- de la couche n			e- des couches > n
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35*	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

*Exception pour e- 1s : b, = 0,31

β - Règles de Slater

ii - Exemple du zinc



□ b pour un électron 4s

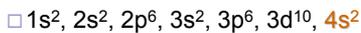
■ $Z-b = 30 - 1 \cdot 10 - 0,85 \cdot 18 - 0,35 \cdot 1 = 4,35$

Sous-couche de l'e-	Contribution des autres e-					
	e- des couches < n-1	e- de la couche n-1	Autres e- de la couche n			e- des couches > n
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35*	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

*Exception pour e- 1s : b, = 0,31

β - Règles de Slater

ii - Exemple du zinc



□ b pour un électron 4s

■ $Z-b = 30 - 1 \cdot 10 - 0,85 \cdot 18 - 0,35 \cdot 1 = 4,35$

Sous-couche de l'e-	Contribution des autres e-					
	e- des couches < n-1	e- de la couche n-1	Autres e- de la couche n			e- des couches > n
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35*	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

*Exception pour e- 1s : b, = 0,31

β - Règles de Slater

ii - Exemple du zinc

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

□ b pour un électron 3d

■ $Z-b = 30 - 1 \cdot 18 - 0,35 \cdot 9 - 0 \cdot 2 = 8,85$

Sous-couche de l'e-	Contribution des autres e-					
	e- des couches < n-1	e- de la couche n-1	Autres e- de la couche n			e- des couches > n
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35*	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

*Exception pour e- 1s : b, = 0,31

β - Règles de Slater

ii - Exemple du zinc

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

□ b pour un électron 3d

■ $Z-b = 30 - 1 \cdot 18 - 0,35 \cdot 9 - 0 \cdot 2 = 8,85$

Sous-couche de l'e-	Contribution des autres e-					
	e- des couches < n-1	e- de la couche n-1	Autres e- de la couche n			e- des couches > n
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35*	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

*Exception pour e- 1s : b, = 0,31

β - Règles de Slater

ii - Exemple du zinc

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

□ b pour un électron 3d

■ $Z-b = 30 - 1 \cdot 18 - 0,35 \cdot 9 - 0 \cdot 2 = 8,85$

Sous-couche de l'e-	Contribution des autres e-					
	e- des couches < n-1	e- de la couche n-1	Autres e- de la couche n			e- des couches > n
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35*	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

*Exception pour e- 1s : b, = 0,31

β - Règles de Slater

ii - Exemple du zinc

- $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2$
- b pour un électron 3d
 - $Z-b = 30 - 1 \cdot 18 - 0,35 \cdot 9 - 0 \cdot 2 = 8,85$

Sous-couche de l'e-	Contribution des autres e-					
	e- des couches < n-1	e- de la couche n-1	Autres e- de la couche n			e- des couches > n
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35*	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

*Exception pour e- 1s : b, = 0,31

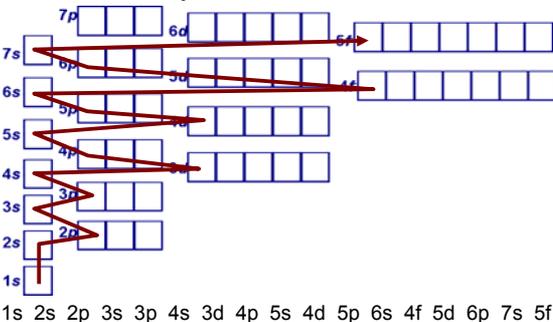
5 - Atome pluri-électronique

γ - Capacité d'accueil des niveaux

- Règle de Klechkowsky
 - Les électrons remplissent d'abord les niveaux d'énergie les plus bas
- Principe d'exclusion de Pauli
 - Dans un atome, 2 électrons ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques identiques
- Règle de Hund
 - Le spin total d'une sous-couche doit être maximal

γ - Capacité d'accueil des niveaux

i - Klechkowsky



i - Klechkowsky

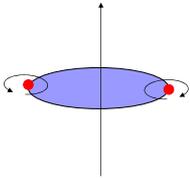
1	2	3	4	5	6	7
s	s	s	s	s	s	s
	p	p	p	p	p	p
		d	d	d	d	d
			f	f	f	f

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

γ - Capacité d'accueil des niveaux

ii - Principe d'exclusion de Pauli

- Une orbite (ou une case quantique) peut accueillir 2 électrons de spin opposé



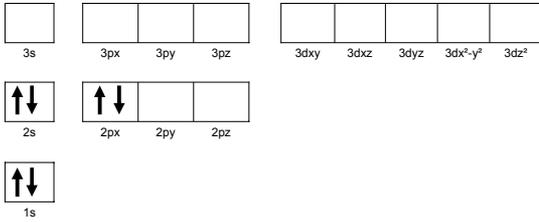
ii - Principe d'exclusion de Pauli

n (couche)	ℓ (sous-couche)	m	s	Nombre électrons		
				Sous-couche	Couche	
1 (K)	0 (1s)	0	-1/2, +1/2	2	2 = 2 * 1 ²	
2 (L)	0 (2s)	0	-1/2, +1/2	2	8 = 2 * 2 ²	
	1 (2p)	-1 (2px)	-1/2, +1/2	6		
		0 (2py)	-1/2, +1/2			
		1 (2pz)	-1/2, +1/2			
3 (M)	0 (3s)	0	-1/2, +1/2	2	18 = 2 * 3 ²	
	1 (3p)	-1 (3px)	-1/2, +1/2	6		
		0 (3py)	-1/2, +1/2			
		1 (3pz)	-1/2, +1/2			
	2 (3d)	-2 (3dxy)	-1/2, +1/2	10		
			-1 (3dxz)			-1/2, +1/2
			0 (3dyz)			-1/2, +1/2
			1 (3dx ² -y ²)			-1/2, +1/2
			2 (3dz ²)			-1/2, +1/2

γ - Capacité d'accueil des niveaux

iii - Règle de Hund

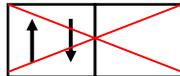
□ Le spin total d'une sous-couche doit être maximal



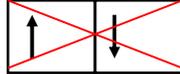
iii - Règle de Hund

■ Le spin total d'une sous-couche doit être maximal

■ $S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$



■ $S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$

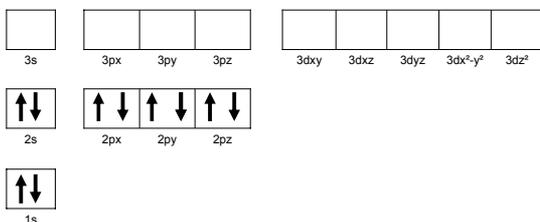


■ $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$



iii - Règle de Hund

■ Le spin total d'une sous-couche doit être maximal

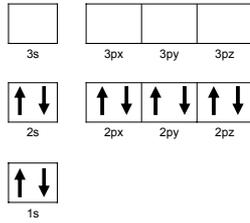


5 - Atome pluri-électronique

δ - Configuration électronique

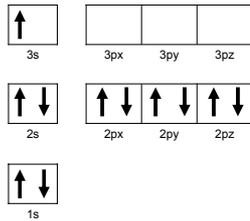
i - Convention typographique

- H : $1s^1$
- He : $1s^2$
- Li : $1s^2 2s^1$
- Be : $1s^2 2s^2$
- B : $1s^2 2s^2 2p^1$
- C : $1s^2 2s^2 2p^2$
- N : $1s^2 2s^2 2p^3$
- O : $1s^2 2s^2 2p^4$
- F : $1s^2 2s^2 2p^5$
- Ne : $1s^2 2s^2 2p^6$



i - Convention typographique

- Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- Na : K L $3s^1$
- Na : [Ne] $3s^1$

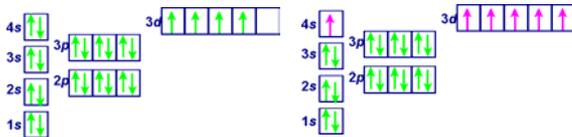


δ - Configuration électronique

ii - Exceptions

- Exemple : Chrome - $_{24}Cr$

- ~~$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$~~
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$



V - Bohr

d - Classification des éléments

1 - DOBEREINER Johann

- 1817 : rapport entre la masse atomique des éléments et leurs propriétés (triades)

2 - NEWLANDS Alexander

- 1865 : loi des octaves ; «...le huitième élément qui suit un élément donné ressemble au premier ... »

3 - MENDELEÏEV Dimitri Ivanovitch

- 1869 : classement périodique par masse atomique croissante

3 - MENDELEÏEV

- Les éléments **disposés d'après la grandeur de leur poids atomique** présentent une **périodicité des propriétés**.
- Les éléments qui se ressemblent par leurs fonctions chimiques présentent des poids atomiques voisins (Pt, Ir, Os), ou bien croissant uniformément (K, Rb, Cs).
- La disposition des éléments ou de leurs groupes d'après la grandeur du poids atomique correspond à leur **valence**.
- Les corps simples les plus répandus sur la terre ont un poids atomique **faible** et tous les éléments à poids atomiques faibles sont caractérisés par des propriétés bien tranchées. Ce sont des éléments typiques.
- La **grandeur** du poids atomique détermine le caractère de l'élément.
- Il faut attendre la découverte de plusieurs corps simples encore **inconnus**, ressemblant, par exemple, à Al et Si et ayant un poids atomique entre 65 et 75.
- La valeur du poids atomique d'un élément peut quelquefois être corrigée si l'on connaît ses analogues. Ainsi, le poids atomique de Te n'est pas 126, mais doit être compris entre 123 et 126.
- Certaines analogies des éléments peuvent être découvertes d'après la grandeur du poids de leurs atomes.

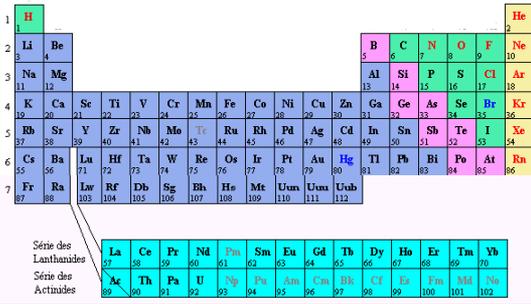
3 - MENDELEÏEV

- α - Le tableau original



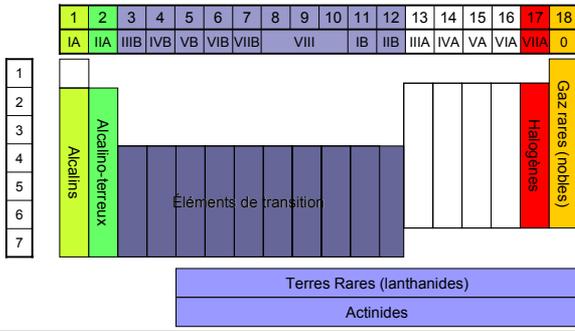
d – Classification des éléments

5 - Classification actuelle



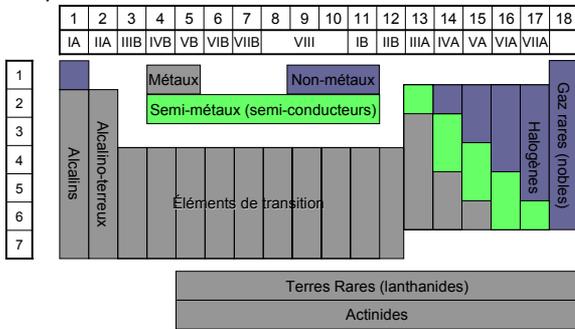
5 - Classification actuelle

α - Famille chimique



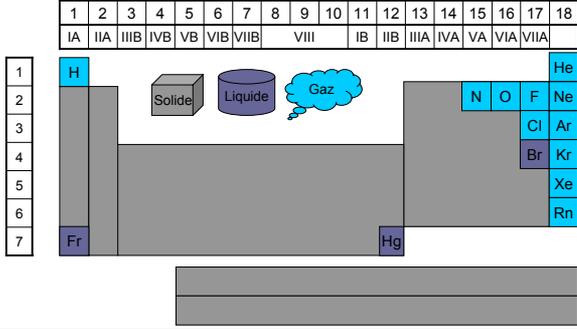
5 - Classification actuelle

β - Métaux et non-métaux



5 - Classification actuelle

γ - États physiques des éléments



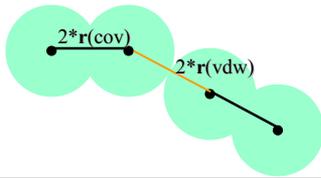
d - Classification des éléments

6 - Propriétés et classification

α - Le rayon atomique

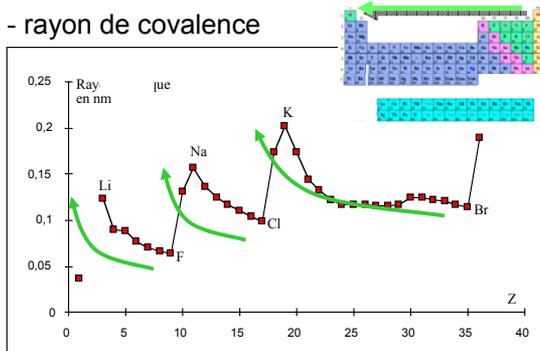
- **Le rayon de covalence** = moitié de la distance entre les noyaux du corps simple correspondant.

- **Le rayon de van der Waals** = moitié de la plus petite distance entre deux noyaux de molécules différentes



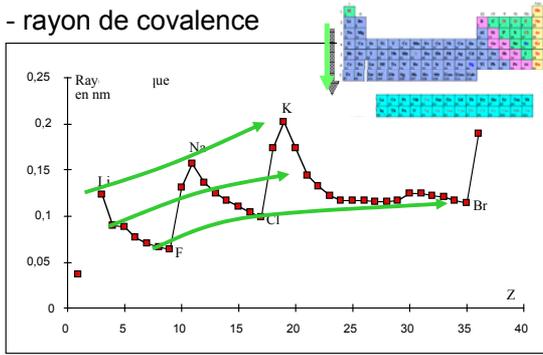
6 - Propriétés et classification

β - rayon de covalence



6 - Propriétés et classification

β - rayon de covalence



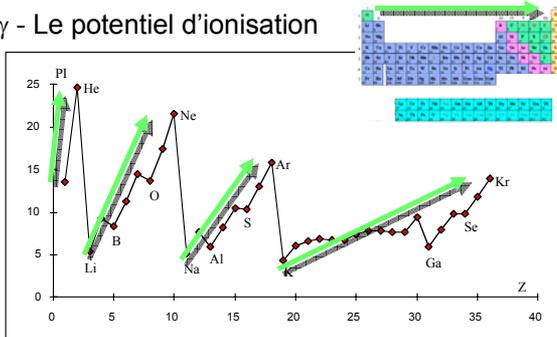
6 - Propriétés et classification

γ - Le potentiel d'ionisation

- Le potentiel d'ionisation est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome
 - $A \rightarrow A^+ + e^- (E_i)$ $A^+ \rightarrow A^{2+} + e^- (E_i')$
- L'affinité électronique est l'énergie qui se dégage lorsqu'un électron est ajouté à l'atome
 - $A + e^- \rightarrow A^- (E_{AE})$ $A^- + e^- \rightarrow A^{2-} (E_{AE}')$

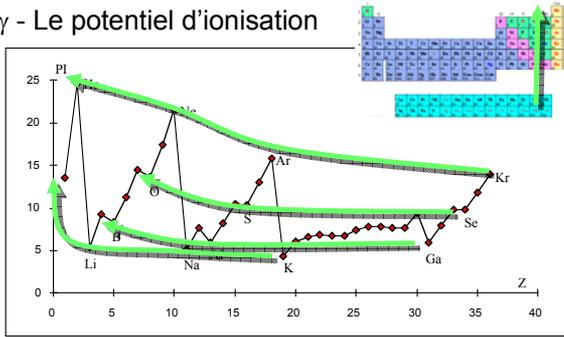
6 - Propriétés et classification

γ - Le potentiel d'ionisation



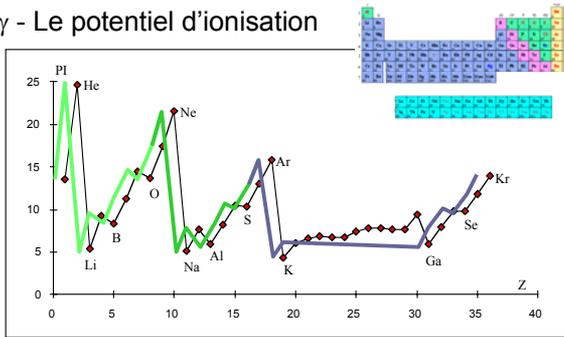
6 - Propriétés et classification

γ - Le potentiel d'ionisation



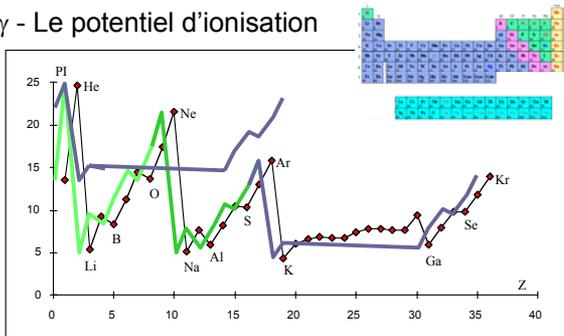
6 - Propriétés et classification

γ - Le potentiel d'ionisation



6 - Propriétés et classification

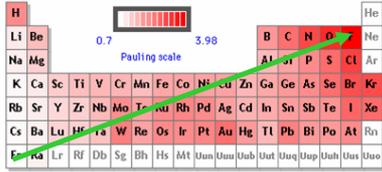
γ - Le potentiel d'ionisation



6 - Propriétés et classification

δ - Electronégativité (Pauling)

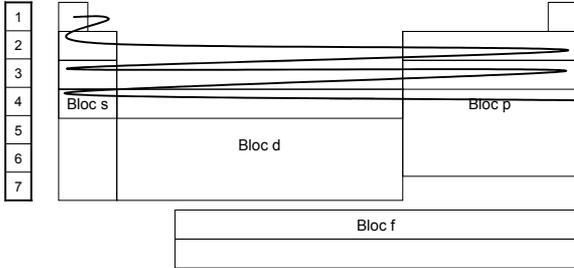
- C'est la capacité d'un atome à attirer vers lui les électrons
- $E(AB) = [E(AA).E(BB)]^{1/2} + 96.48(\chi_A - \chi_B)^2$



6 - Propriétés et classification

δ - Configuration électronique

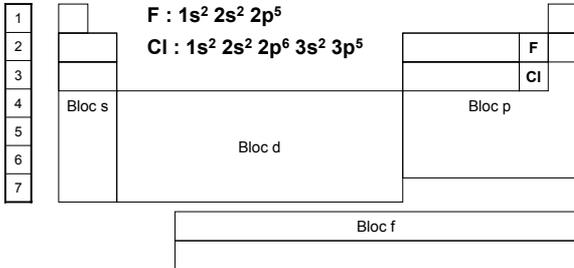
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIA



6 - Propriétés et classification

δ - Configuration électronique

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIA



6 - Propriétés et classification

δ - Configuration électronique

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA			

1																	
2																	
3																	
4	Bloc s					Cr											Ar
5																	
6																	
7																	

Cr : [Ar] 4s¹, 3d⁵
Cu : [Ar] 4s¹, 3d¹⁰

Bloc s Cr Cu Bloc p

Bloc d

Bloc f

V - Bohr

e - Les limites du modèle de Bohr

1 - Positives

- Très bonnes correspondances énergétiques pour l'atome d'hydrogène et pour les hydrogénoïdes, modèle acceptable pour les autres

2 - Négatives

- Ce modèle « planétaire » ne peut pas expliquer la géométrie des molécules parce qu'il est, par définition, de symétrie centrale
- La condition de quantification est arbitraire
- Le problème des électrons qui n'émettent pas demeure...

B - Le modèle ondulatoire

■ I - Dichotomie Onde/particule

a - Modèle de Bohr-Sommerfeld

- Quantique ($E = A/n^2$)
- Corpusculaire (protons, électrons...)
- Application de la mécanique classique

b - Ondes électromagnétiques (lumière)

- Ondulatoire (diffraction, interférences...)
- Quantique ($E = n \cdot h\nu$)
- Corpusculaire (photons)
- Application de la mécanique ondulatoire

B - Le modèle ondulatoire

■ II - Onde associée de De Broglie

a - Photon

■ Relativité

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$$

■ Effet photo-électrique

$$E = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E = pc = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p}$$

II - Onde associée de De Broglie

b - Particule ?

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

c - Expérience de Davisson et Germer (1927)

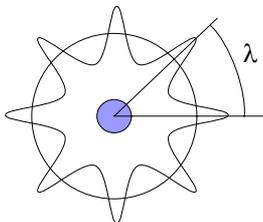
□ e⁻ diffractés par un cristal comme RX



II - Onde associée de De Broglie

d - Application à l'atome de Bohr

□ Onde associée stationnaire



$$n \cdot \lambda = 2 \cdot \pi \cdot r$$

$$n \cdot \frac{h}{mv} = 2 \cdot \pi \cdot r$$

$$\Rightarrow mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

B - Le modèle ondulatoire

■ III - Onde sinusoïdale

- Équation de propagation sur un axe

$$\Psi_{x,t} = \Psi_0 \cdot \sin\left(2\pi\left(\nu \cdot t - \frac{x}{\lambda}\right)\right)$$

- Ψ_0 : amplitude de l'onde
- ν : fréquence
- λ : longueur d'onde

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \lambda^2 \nu^2 \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$

B - Le modèle ondulatoire

■ IV - Équation de Schrödinger (1926)

- Application à une particule de masse m

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

- V : énergie potentielle de la particule
- E : énergie totale de la particule

IV - Équation de Schrödinger

■ Postulat

- L'équation de Schrödinger décrit l'onde de De Broglie associée aux électrons dans le système atomique

- Les solutions, Ψ , de cette équation sont appelées « **fonctions d'onde propres** » et décrivent des « **orbitales atomiques** »

IV - Équation de Schrödinger

a - Interprétation de Born

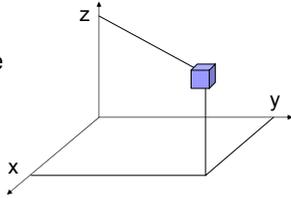
□ Ψ n'a pas de signification physique

□ Probabilité de présence de e^-

■ $dP = |\Psi|^2 \cdot dv$

□ Densité de probabilité

■ $|\Psi|^2 = dP / dv$



IV - Équation de Schrödinger

b - Condition de validité de Ψ

1. Ψ a une valeur finie en tout point de l'espace
2. Si on cherche la particule dans tout l'espace on est certain de la trouver donc

$$P = \int_0^{\infty} dP = \int_0^{\infty} |\Psi|^2 \cdot dv = 1$$

3. Si le point considéré est à l'infini $\Psi = 0$
4. Ψ ne doit pas présenter de discontinuité

IV - Équation de Schrödinger

c - Énergie totale, E

□ Seules certaines valeurs de E conduisent à des solutions répondant aux conditions de validité de Ψ

■ elles sont appelées « **valeurs propres** »

■ ces valeurs de l'énergie, E, sont **quantifiées**

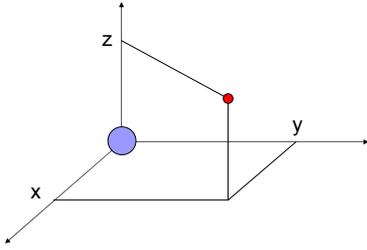
□ Exemple : hydrogéoïdes

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z \cdot \mu \cdot e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

IV - Équation de Schrödinger

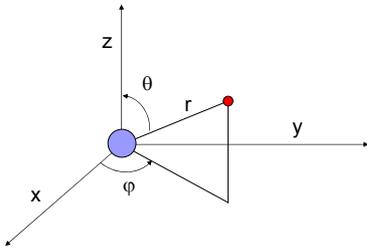
d - Composantes radiale et angulaire

1 - Coordonnées cartésiennes : x, y, z



d - Composantes radiale et angulaire

2 - Coordonnées sphériques : r, θ, φ



2 - Coordonnées sphériques : r, θ, φ

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

■ Exemple : $2p_z$ des hydrogéoides

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{32 \cdot \pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} \cdot r \cdot e^{-\frac{Z \cdot r}{2 \cdot a_0}} \cdot \cos \theta$$

$$R(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot r \cdot e^{-\frac{Z \cdot r}{2 \cdot a_0}}$$

$$Y(\theta, \varphi) = \left(\frac{3}{4 \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \cos \theta$$

B - Le modèle ondulatoire

■ V - Hydrogénoïdes

a - Valeurs propres

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z \cdot \mu \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

b - Orbitales atomiques

$$\Psi = f(n, \ell, m)$$

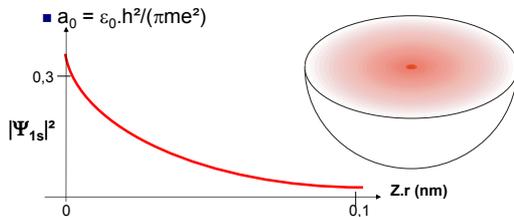
- $n \in \mathbb{N}^{**}$; $\ell < n$ ($\in \mathbb{N}^+$); $-\ell \leq m \leq \ell$ ($\in \mathbb{N}$)
- Exemple : $\Psi(2,1,+1)$: orbitale $2p_z$

b - Orbitales atomiques

1 - Orbitales s

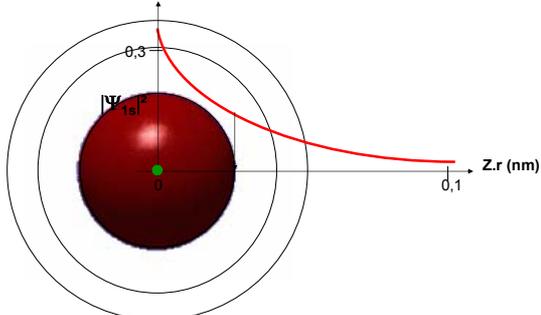
α - Fonction d'onde : 1s

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Z \cdot r}{a_0}}$$



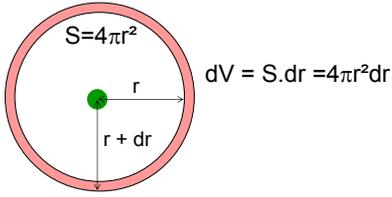
α - Fonction d'onde : 1s

i - Surface d'iso-densité



α - Fonction d'onde : 1s

ii - Densité radiale

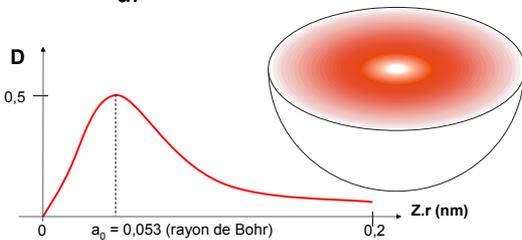


$$dP = |\Psi(r)|^2 \cdot dV = |\Psi(r)|^2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr$$

α - Fonction d'onde : 1s

ii - Densité radiale

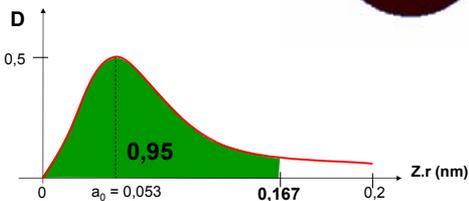
$$D = \frac{dP}{dr} = |\Psi(r)|^2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2$$



α - Fonction d'onde : 1s

iii - Enveloppe de l'orbitale

$$P = \int_0^r dP = \int_0^r \Psi^2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 dr$$



α - Fonction d'onde : 1s

iii - Enveloppe de l'orbitale



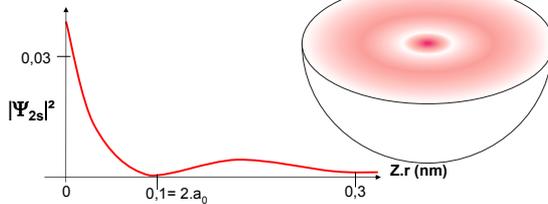
= Surface d'iso-densité délimitant un volume où la probabilité de présence de l'électron est de x%

Par simplification : une orbitale

1 - Orbitales s

β - Fonction d'onde : 2s

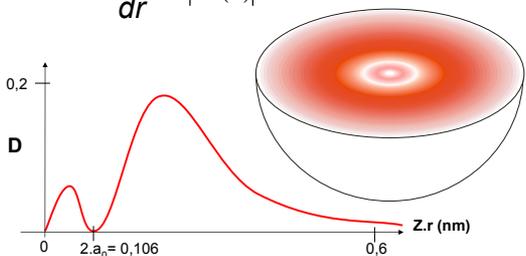
$$\Psi_{2s} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{32 \cdot \pi}} \cdot \left(2 - \frac{Z \cdot r}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{Z \cdot r}{2a_0}}$$



β - Fonction d'onde : 2s

i - Densité radiale

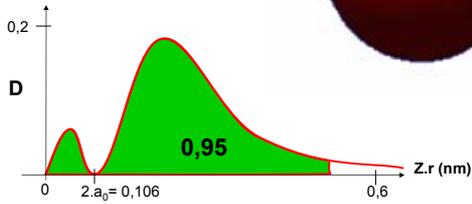
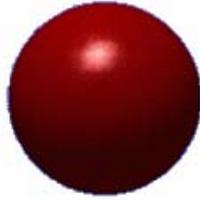
$$D = \frac{dP}{dr} = |\Psi(r)|^2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2$$



β - Fonction d'onde : 2s

ii - Enveloppe de l'orbitale

$$P = \int_0^r dP = \int_0^r \Psi^2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 dr$$

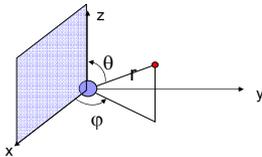


b - Orbitales atomiques

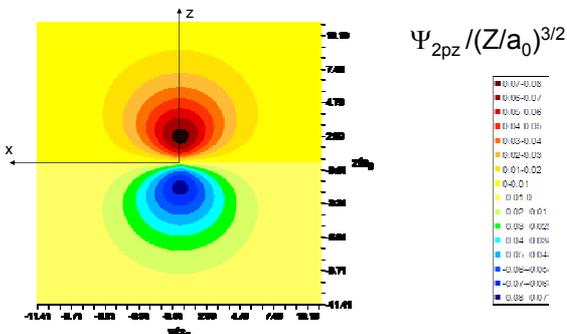
2 - Orbitales p

α - Fonction d'onde : $2p_z$

$$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{\sqrt{32 \cdot \pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} \cdot r \cdot e^{-\frac{Z \cdot r}{2 \cdot a_0}} \cdot \cos \theta$$

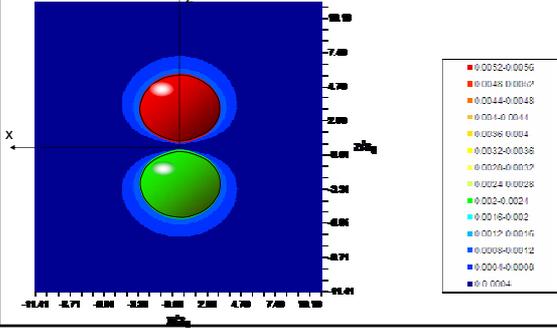


α - Fonction d'onde : $2p_z$



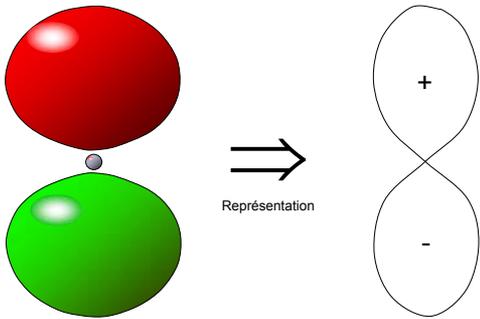
2 - Orbitales p

β – Densité de probabilité : $|\Psi_{2pz}/(Z/a_0)^{1.5}|^2$



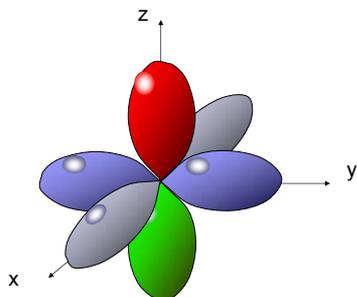
2 - Orbitales p

γ – Enveloppe des orbitales 2p



2 - Orbitales p

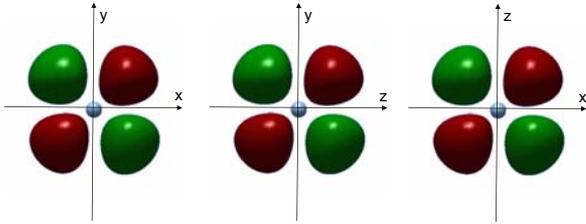
δ – 3 orbitales 2p : $2p_x, 2p_y, 2p_z$



b - Orbitales atomiques

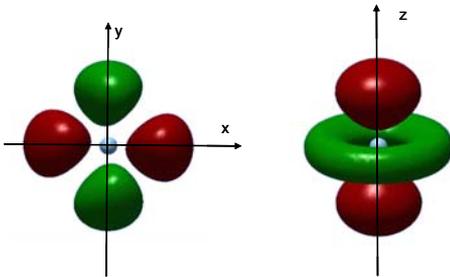
3 - Orbitales d

- 5 orbitales 3d
- $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$



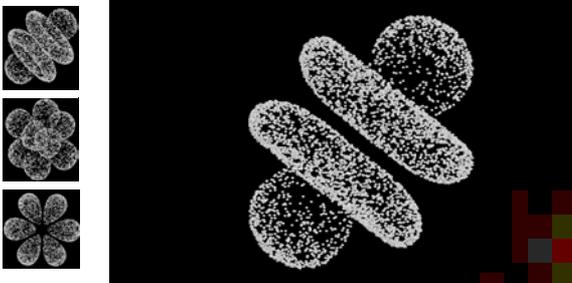
3 - Orbitales d

- $3d_{x^2+y^2}$, $3d_{x^2-z^2}$



b - Orbitales atomiques

- 4 - Orbitales f
- 7 orbitales 4f

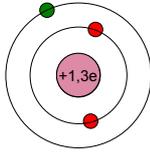


B – Le modèle ondulatoire

VI - Atomes poly-électroniques

a - L'équation de Schrödinger insoluble

- Simplification du système par approximation



- Solutions similaires aux hydrogénoïdes pour $\Psi_{n,\ell,m}$ (même formes) mais $E_{n,\ell}$ (levée de dégénérescence)

VI - Atome poly-électronique

■ b - Capacité d'accueil des niveaux

1 - Règle de Klechkowsky

- Les électrons remplissent d'abord les niveaux d'énergie les plus bas

2 - Principe d'exclusion de Pauli

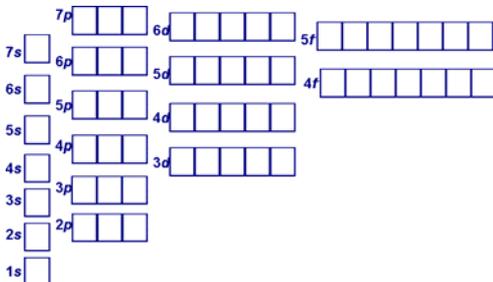
- Dans un atome, 2 électrons ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques identiques

3 - Règle de Hund

- Le spin total d'une sous-couche doit être maximal

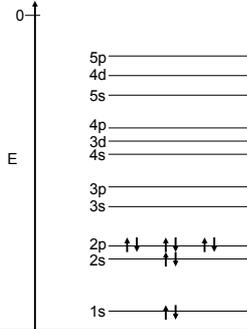
VI - Atome poly-électronique

c - Cases quantiques



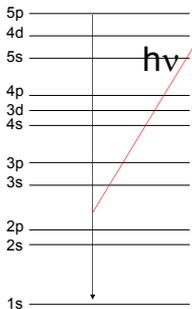
VI - Atome poly-électronique

d - Niveaux électroniques



VI - Atome poly-électronique

■ e - Rayon X



$\lambda \sim \text{Å} (10^{-10}\text{m}) ; \nu \sim 10^{18} \text{ Hz}$

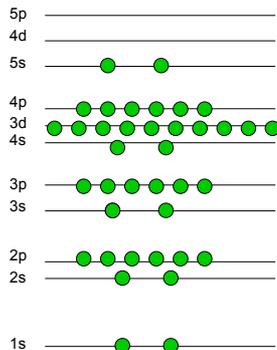
$$\nu = (Z - b)^2 R.c. \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Si Z grand et $n_2 \gg n_1$
 $\Rightarrow \nu \text{ RX}$

e - Rayon X

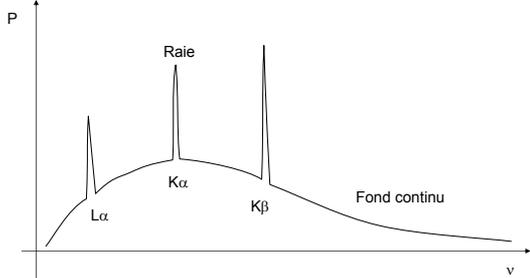
■ Exemple

$$E_{\text{photon}} = h\nu = E_{3s} - E_{1s}$$



e - Rayon X

1 - Spectre de RX : caractéristique d'un élément



e - Rayon X

2 - Nom des raies

<i>Sous-couche</i>	O	<i>Couche</i>
5p _____		
4d _____		
5s _____		
4p _____		
3d _____		
4s _____		
3p _____		
3s _____		
2p _____		
2s _____		
1s _____		
	N	
	M	
	L	
	K	

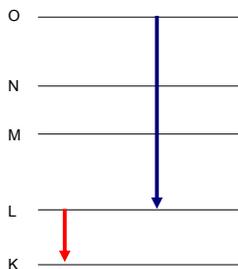
2 - Nom des raies

■ K_{α}

- K : couche d'arrivée ($n_1=1$)
- α : couche de départ $K+1 = L$ ($n_2=2$)

■ L_{γ}

- L : couche d'arrivée ($n_1=2$)
- γ : couche de départ $L+3 = O$ ($n_2=5$)



e - Rayon X

3 - Loi de Moseley

$$\sqrt{\nu} = a \cdot (Z - b)$$

- a ~ constant pour une raie quel que soit l'élément (K_{β} par exemple)
- b ~ constant pour une série quel que soit l'élément (série L - $\alpha, \beta, \gamma \dots$ - par exemple)

⇒ détermination de Z
