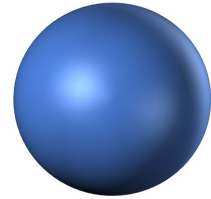


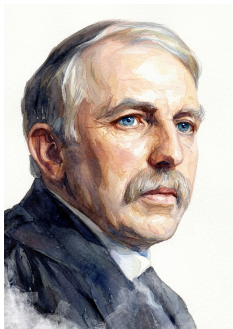
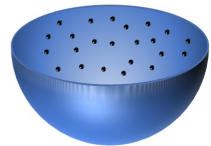
L'avènement de la chimie quantique : contexte historique



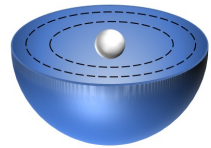
Model de John Delton (1766-1844) : ce physicien britannique relance d'idée de Démocrite en déclarant que la matière est composée d'atomes, il dit " l'atome est une sphère simple et indivisible semblable à une boule de billard" **1803**



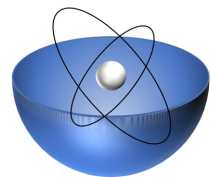
Le Modèle de Joseph John Thomson (1858-1940) : Un atome contient des particules négatives que j'appellerais électrons. Dans mon modèle, l'atome est constitué d'une boule pleine remplie d'une substance électriquement positive collée à des électrons (**1901** : la découverte de l'électron).



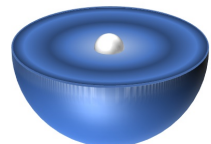
Le Modèle de Ernest Rutherford (1871-1937) : En bombardant une feuille d'or avec des particules positives, j'ai remarqué que la plupart de ces particules traversent la matière sans rebondir. J'en déduis un nouveau modèle : l'atome est constitué d'un noyau central, chargé positivement, autour duquel se déplacent des électrons négatifs. Entre les deux, il y a du vide (**1911** : mise en évidence du noyau).



Model de Niels Henrik David Bohr (1885-1962) : Dans ce modèle semi-classique, l'électron tourne autour du noyau dans une orbite circulaire, comme une planète autour du Soleil (**1913**).



Le Model d'Erwin Schrödinger (1887-1961) il est impossible de connaître la quantité de mouvement des électrons situés autour du noyau. Autrement dit, il est impossible de connaître à la fois la position et la vitesse d'un électron. Ce qui au départ peut être interprété comme un recul est en réalité une évolution fondamentale. Le cortège électronique devient "nuage électronique" (**1927** la théorie quantique)



Chapitre 1.

Atome

Le questionnement sur la nature de la matière remonte aussi loin qu'à l'Antiquité. le philosophe grec **Démocrite** formula l'hypothèse que toute la matière était constituée de particules très petites, qu'il nomma "**átomos**" (c'est-à-dire insécable ou indivisible). cette théorie était loin de faire l'unanimité auprès de ses contemporains. Ce fut plutôt la théorie d'**Aristote**, selon laquelle seuls quatre éléments (l'air, la terre, l'eau et le feu) formaient la matière, qui prévalut durant plusieurs siècles. Il fallut attendre vers les années 1600 avant d'avoir accès à l'expérimentation scientifique. Les expériences permirent d'établir certaines lois qui sont à l'origine de la chimie moderne. Quatre lois, connues sous le nom de "lois pondérales de la chimie", furent établies vers la fin du 18^{ième} siècle et le début du 19^{ième}.

Selon la théorie atomique de **Dalton**, l'atome est la plus petite partie d'un élément qui peut se combiner chimiquement. Cependant, une série d'études, commencées dans les années 1850 et qui se sont poursuivies au 20^{ième} siècle, ont clairement montré que les atomes possèdent une structure interne, c'est-à-dire qu'ils sont faits de particules encore plus petites, appelées particules subatomiques. Ces recherches ont conduit à la découverte de trois de ces particules : les électrons, les protons et les neutrons, il faut noter que Contrairement aux électrons, les protons et les neutrons ne sont pas des particules élémentaires puisqu'ils sont constitués de particules encore plus petites appelées " quarks ".

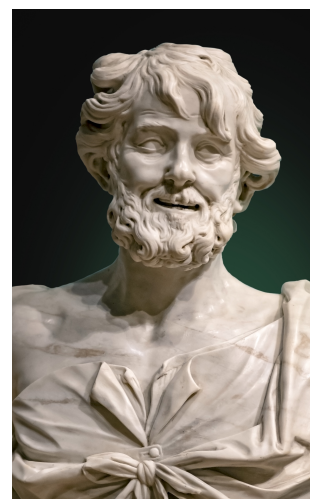


Figure 1.1 Democrite

1.1. Les Constituants de l'atome

1.1.1. Le noyau

Le noyau est le centre de l'atome, constitué de protons (Z) et de neutrons (N). appelé également nucléons (A) (avec $A = Z + N$). La taille du noyau est environ 100 000 fois plus petite que celle de l'atome ($10^{-15}m$) et contient 99,97 % de sa masse. chaque atome est désigné par un élément X , est caractérisé par son nombre de protons Z et de nucléon A . Il s'écrit sous la forme A_ZX .

1.1.2. Le Proton

En 1909, **Ernest Rutherford** proposa d'employer les particules α (rappelons que ces particules sont formées de deux protons et deux neutrons assemblés en une particule analogue au noyau d'hélium) comme projectiles pour tester le modèle atomique de **Thomson**. L'expérience, qu'il mena avec l'assistance de son jeune associé **Hans Geiger** (qui inventa par la suite un compteur de particules) et d'**Ernst Marsden**, donna des résultats totalement inattendus.⁽¹⁾ Le but était d'analyser la trajectoire des rayons α lorsque ceux-ci étaient dirigés vers des atomes (voir Figure 1.3). Ils bombardèrent une mince feuille d'or avec un faisceau de particules α , anticipant peu de déviations de leur part compte tenu

de la répartition de la masse et de la charge selon le modèle de **Thomson**. Or, l'immense majorité des particules traversa la feuille métallique sans dévier de leur trajectoire initiale ou en s'écartant très faiblement. Pourtant, quelques particules furent fortement déviées, certaines allant jusqu'à repartir dans la direction opposée. Ce dernier phénomène était le plus déconcertant, car selon le modèle de **Thomson**, les charges positives de l'atome étaient si diffusées que l'on prévoyait que les particules α les franchissent sans que leur trajectoire soit sensiblement modifiée. En prenant connaissance de ces résultats, **Rutherford** déclara : « C'est aussi incroyable que de tirer un obus de 35 cm sur une feuille de papier et de le voir rebondir vers soi. » Cette observation s'avéra déterminante, car elle permit d'invalider le modèle proposé par **Thomson**. En effet, face à ces résultats, il devenait désormais impossible de continuer à admettre que l'atome était constitué d'une charge positive uniformément répartie dans l'ensemble de son volume.

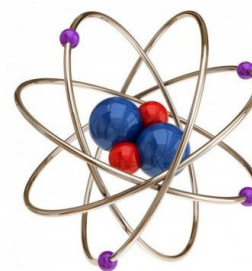


Figure 1.2 L'atome

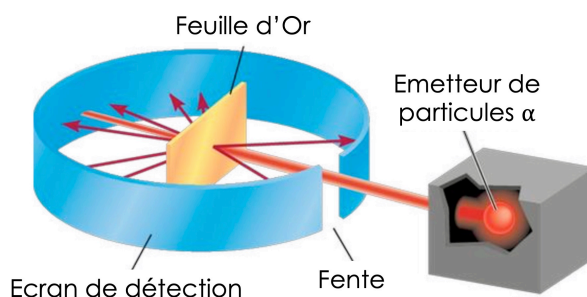


Figure 1.3 L'expérience de Rutherford sur la dispersion des particules α par une feuille d'or⁽²⁾

Rutherford émit alors l'hypothèse que la plupart des particules α n'étaient pas déviées car l'atome est essentiellement vide. Quant aux charges positives, il suggéra qu'elles se concentrent dans un noyau, un corps dense situé au centre et contenant toute la charge positive de l'atome.⁽³⁾ Comme les particules α sont bien plus lourdes et énergétiques que les électrons, elles peuvent facilement les écarter, mais en passant près du noyau, elles sont fortement repoussées, d'où les déviations observées, d'autant plus grandes lorsque les particules s'approchent davantage du noyau.

Les expériences de **Rutherford** et collaborateurs ont révélé la densité du noyau atomique par rapport à sa taille. Le modèle atomique de **Rutherford** peut être imaginé comme un système solaire miniature (comme le chimiste **Jean Perrin** en eut l'idée en 1901), où les électrons tournent autour du noyau à l'image des planètes autour du Soleil, d'où son nom de "modèle planétaire". L'existence des protons, ces particules positives constitutives du noyau atomique, fut mise en évidence en 1919 par **Rutherford** lui-même. Lors d'études ultérieures, il fut établi que la charge d'un proton était positive et égale, en valeur absolue, à celle d'un électron et que sa masse était environ 1800 fois supérieure à celle d'un électron. Alors que l'atome a un rayon de l'ordre de 10^{-10} m, celui du noyau est environ 10 000 fois plus petit, soit 10^{-14} m.

1.1.3. Le Neutron

Le modèle atomique de **Rutherford** avait toutefois un problème majeur : on savait que l'hydrogène, l'atome le plus simple, ne renfermait qu'un proton et que l'hélium en contenait deux. On pouvait donc s'attendre à un rapport de masse hélium/hydrogène de 2 :1 (les électrons étant négligeables), mais ce rapport était en réalité de 4 :1. **Rutherford** postula alors l'existence d'autres particules sans charge électrique dans le noyau, ce que confirma en 1932 le physicien anglais **James Chadwick**.⁽⁴⁾ Bombardant une mince feuille de béryllium avec des particules α , le métal émit un rayonnement de très haute énergie semblable aux rayons γ . Des expériences ultérieures montrèrent que ces rayons étaient en fait composés de particules neutres ayant une masse légèrement supérieure à celle des protons. **Chadwick** nomma ces particules neutrons. Le mystère du rapport des masses trouvait dès lors une explication. Dans le noyau d'un atome d'hélium se trouvent deux protons et deux neutrons, alors que celui de l'hydrogène ne contient qu'un proton et aucun neutron, d'où le rapport 4 :1. La **Figure 1.7** montre les protons et les neutrons dans le noyau atomique. D'autres particules subatomiques existent, mais l'électron, le proton et le neutron sont les trois qui importent en chimie. La **Tableau 1.1** présente les masses et les charges de ces particules.

1.1.4. L'électron

Tandis que les chimistes déterminaient des masses atomiques et découvraient de nouveaux éléments dont ils étudiaient les propriétés, les physiciens exploraient la matière avec des tubes à décharge (rayonnement cathodique) et en mesurant les spectres des éléments. Cela éclaira peu à peu la structure interne des atomes et contribua à faire accepter la théorie atomique tout en modifiant l'idée d'un atome indivisible selon **Dalton**. C'est en étudiant les rayons cathodiques que sir **Joseph John Thomson** fit une découverte⁽⁵⁾ qui transforma la vision de l'atome. Le rayonnement cathodique fut expérimenté pour la première fois par **Faraday** en 1838. Lorsqu'un courant traverse un gaz à basse pression dans un tube de verre contenant deux plaques métalliques, la cathode émet un rayonnement invisible. Quand ce rayon, attiré par l'anode perforée, frappe une surface revêtue d'un matériau spécial, on observe une lumière vive (fluorescence), comme le montre la **Figure 1.4** (à droite). En 1897, **Thomson** modifia l'expérience classique du rayonnement cathodique en appliquant un champ électrique à l'extérieur du faisceau. Le rayonnement cathodique fut aussitôt dévié vers la plaque positive et la déviation mesurée se révéla indépendante de la nature de la cathode, de l'anode et du gaz présent dans le tube (voir **Figure 1.4** à gauche). **Thomson** en déduisit que le rayonnement était constitué de particules négatives, nommées par la suite électrons, et que ces électrons étaient des composants de toute matière. De plus, puisque sous un champ électrique les électrons subissent une déviation proportionnelle à leur charge (e) et inversement proportionnelle

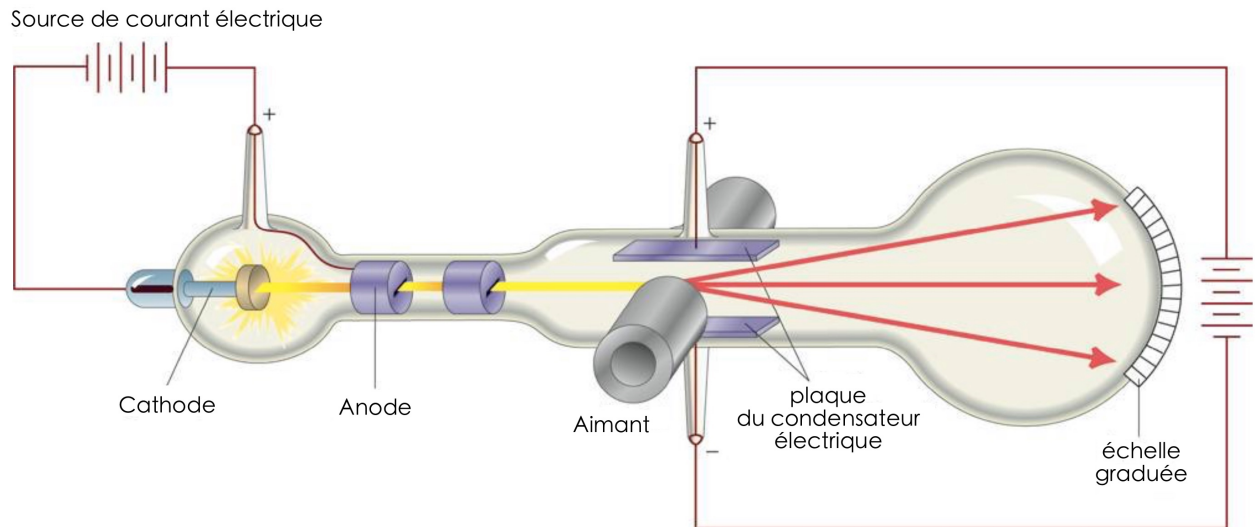


Figure 1.4 Dispositif utilisé par Thomson pour déterminer le rapport entre la masse et la charge.⁽⁶⁾

à leur masse (m), **Thomson** put mesurer expérimentalement le rapport charge/masse (e/m) de l'électron, soit $-1,76 \times 10^8 \text{ C/g}$, où C est le symbole du coulomb, l'unité de charge électrique. **Figure 1.4** montre l'effet d'un aimant sur le rayonnement cathodique.

En 1909, le physicien américain **Robert Millikan** réussit à déterminer la charge d'un électron⁽⁷⁾ en étudiant l'effet d'un champ électrique sur la trajectoire de gouttelettes d'huile ionisées (**Figure 1.5**). La charge de l'électron fut alors établie à $-1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$. Cette charge (en valeur absolue), combinée au rapport e/m de l'électron trouvé par **Thomson**, permet à **Millikan** de calculer la masse de l'électron : $9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$.

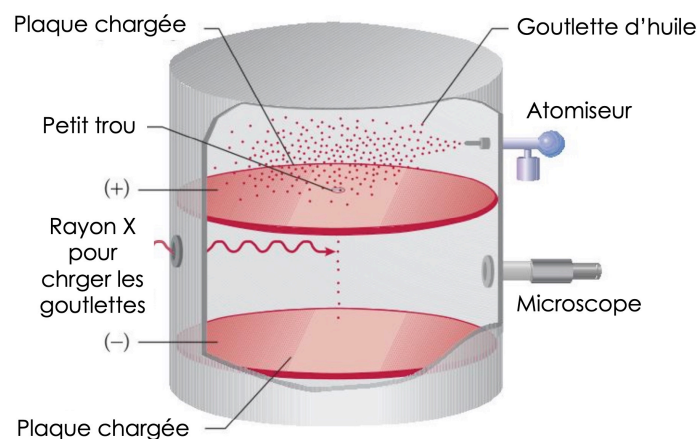


Figure 1.5 Schéma de l'expérience de **Millikan**⁽²⁾

Dans cette expérience, **Millikan** observa dans l'air le comportement de gouttelettes d'huile préalablement chargées par électricité statique créée par ionisation de l'air. Ces gouttelettes étaient maintenues en suspension dans l'air en présence d'un champ électrique, et **Millikan** pouvait suivre leur déplacement au microscope. Après avoir démontré l'existence des électrons, **Thomson** pensa que, puisque des électrons pouvaient être produits par plusieurs métaux (utilisés comme électrodes), ils devaient faire partie intégrante de l'atome. En revanche, il comprit aussi qu'un atome ne pouvait être constitué uniquement de particules négatives. Il imagina donc l'atome comme une sphère uniformément positive, dans laquelle étaient dispersés des électrons, un peu comme des raisins secs dans un gâteau. Le modèle atomique de **Thomson** porte ainsi le nom du célèbre dessert britannique qui l'inspira : le Plum Pudding. En français, on l'appelle parfois le modèle du "pain aux raisins".

Tableau 1.1 Masse et charge des particules subatomiques

Particule	Masse (Kg)	Charge (Coulomb)	Auteur
Proton	1.6726×10^{-27}	$+1.6022 \times 10^{-19}$	E. Rutherford (1910)
Neutron	1.6748×10^{-27}	0	J. Chadwick (1932)
Electron	9.1094×10^{-31}	-1.6022×10^{-19}	J. J. Thomson (1897)

La radioactivité :

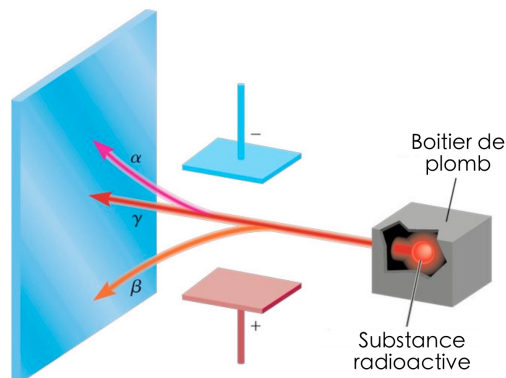
L'étude du rayonnement cathodique⁽⁸⁾ aboutit à deux autres découvertes majeures pour la chimie moderne. En 1895, **Wilhelm Röntgen** observa l'émission d'un rayonnement inhabituel de haute énergie produit par les rayons cathodiques sur le verre et le métal. Ignorant la nature de ces rayons, il les nomma "rayons X"⁽⁹⁾. Presque simultanément, le physicien français **Antoine Henri Becquerel** découvrit par hasard que certains éléments émettaient un rayonnement semblable, sans toutefois nécessiter l'apport de rayons cathodiques ni d'aucune radiation extérieure.

Il constata qu'un morceau d'uranium, par exemple, pouvait imprimer sa propre image sur une plaque photographique, et ce, en l'absence de tout rayonnement connu. **Marie Curie**, qui étudiait alors avec **Becquerel**, proposa le terme radioactivité pour décrire l'émission spontanée de particules ou de radiation. Par conséquent, tout élément qui émet spontanément des radiations est dit "radioactif".

Des travaux ultérieurs de **Becquerel**, de **Pierre** et **Marie Curie** ainsi que d'**Ernest Rutherford** montrèrent que la radioactivité est bien plus complexe que l'émission de rayons X. Il fut en effet établi que la radiation émise par la désintégration de l'uranium comprenait trois faisceaux (ou trois rayons distincts) : les rayons α , β et γ .

Deux de ces trois types de rayons sont déviés par des plaques métalliques de charges opposées (voir **Figure 1.6**). Les rayons alpha (α) sont constitués de particules alpha (α), des particules de charge positive (qui correspondent en tout point à des ions He^{2+}). Les rayons α sont donc repoussés par une plaque chargée positivement. Les rayons bêta (β), ou particules bêta (β), sont des électrons, par conséquent, ils sont repoussés par une plaque chargée négativement. C'est à Ernest Rutherford que l'on doit l'identification des particules α et β en 1899.

Découvert en 1900 par le chimiste **Paul Villard**, le troisième type de radiation radioactive est constitué de rayons à haute énergie appelés rayons gamma (γ).⁽¹⁰⁾ Comme les rayons X, ces derniers n'ont pas de charge, ils ne sont donc influencés ni par un champ électrique ni par un champ magnétique extérieur. Durant les années

**Figure 1.6** Les trois types de rayons émis par des éléments radioactifs.⁽²⁾

qui suivirent l'identification des rayons α , β et γ , plusieurs éléments radioactifs furent découverts, la plupart par **Pierre** et **Marie Curie**.

Des recherches menées à l'Université McGill par **Ernest Rutherford** et **Frederick Soddy** montrèrent que la radioactivité implique des transformations fondamentales au niveau subatomique, c'est-à-dire que des éléments chimiques se transmutent en d'autres éléments.⁽¹¹⁾ De telles transformations sont appelées désintégrations radioactives.

Ces travaux valurent à **Rutherford** le prix Nobel de chimie en 1908.⁽¹²⁾ Fait intéressant : il en garda toujours une légère déception, lui qui se considérait avant tout comme un physicien.⁽¹³⁾

Quant à **Soddy**, il fut à son tour lauréat du prix Nobel de chimie, quelques années plus tard (en 1921), pour ses contributions à la chimie des substances radioactives et à celle des isotopes.⁽¹⁴⁾

1.1.5. Le numéro atomique, le nombre de masse , les isotopes et les ions :

Tous les atomes peuvent être identifiés selon le nombre de protons et de neutrons. Le nombre de protons contenus dans le noyau de chaque atome d'un élément s'appelle numéro atomique (Z). La nature d'un élément chimique peut être déterminée par son seul numéro atomique. Par exemple, le numéro atomique de l'azote **N** est 7, ce qui signifie que chaque atome d'azote possède sept protons. Autrement dit, chaque atome de l'Univers qui possède sept protons est de l'azote. Un changement dans le numéro atomique engendre un changement dans la nature de l'élément. Par exemple, si un atome d'azote arrivait à perdre un proton par désintégration spontanée, il ne serait plus de l'azote, il deviendrait du carbone **C**, puisque tous les éléments qui contiennent 6 protons sont du carbone. Pour un même élément, le nombre de protons ne change donc jamais. Dans un atome électriquement neutre, le nombre de protons et le nombre d'électrons sont égaux. Un atome d'oxygène **O** ($Z = 8$) contient donc huit protons et huit électrons. Contrairement au nombre de protons, le nombre d'électrons peut changer pour un même élément. Les atomes peuvent donc gagner ou perdre des électrons, selon leurs propriétés et l'expérience

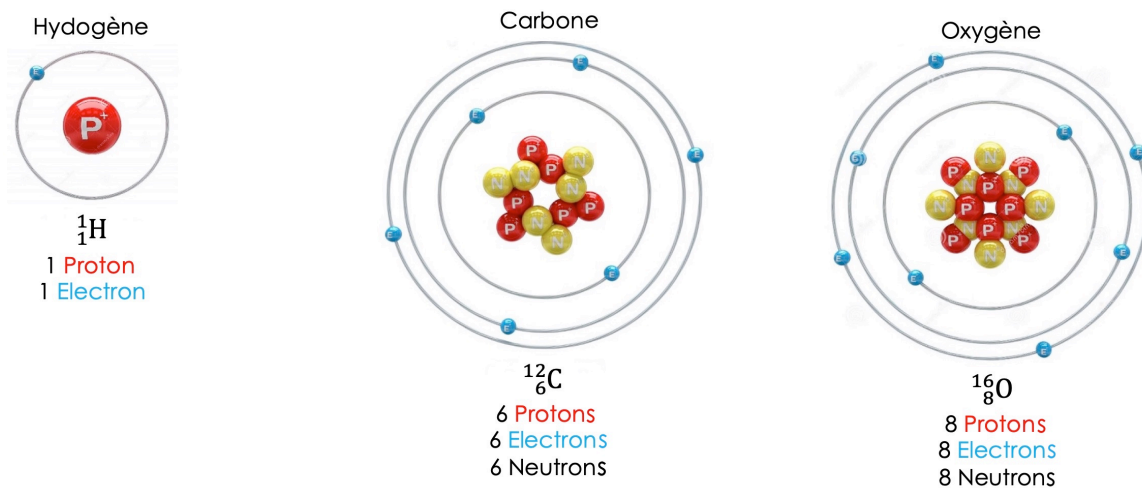


Figure 1.7 Position des particules dans l'Hydrogène, le Carbone et l'Oxygène.

effectuée. Bien évidemment, le nombre de protons restera intact. Lorsque le nombre de protons et d'électrons diffère, l'atome n'est plus électriquement neutre, il s'agit des ions.

ce sont des éléments ayant le même nombre de masse A , mais qui diffèrent par leur nombre d'électrons, nous avons deux possibilités, cation et anion, gain et perte d'électrons respectivement, dans les deux cas les éléments conservent le même nom.

Exemple : ${}^A_{Z'}X$ l'atome X avec Z' électrons (Z' indépendant du (Z)).

Les électrons étant des particules négatives, un atome qui perd des électrons aura une charge résiduelle positive, puisqu'il sera en déficit d'électrons : il s'agira d'un cation. Par exemple, un atome de sodium (Na^+) peut facilement perdre un électron et devenir un cation sodium, représenté par Na : **Cation** : ${}^A_{Z'-i}X^{i+}$ perte d'un ou plusieurs électrons (i : nombre d'électrons), Na^+ , Pb^{2+} .

à l'inverse, un atome qui gagne des électrons aura une charge résiduelle négative (un surplus d'électrons) : il s'agira d'un anion, un atome de chlore (Cl) peut gagner un électron et devenir un ion chlorure Cl^- .

Anion : ${}^A_{Z'+i}X^{i-}$ Gain d'un ou plusieurs électrons (i nombre d'électrons), O^{2-} , Cl^- .

Alors que les électrons occupent pratiquement tout l'espace atomique et ne pèsent presque rien, les protons et les neutrons n'occupent que très peu d'espace et confèrent à peu près toute sa masse à l'atome. Le nombre de masse (A) correspond donc à la somme du nombre de protons et du nombre de neutrons contenus dans le noyau d'un atome. On appelle aussi nucléons l'ensemble des protons et des neutrons du noyau. Le nombre de masse d'un atome est donc égal à son nombre de nucléons.

Il est donc possible de connaître le nombre de neutrons contenus dans un atome d'après son numéro atomique et son nombre de masse. Par exemple, un atome d'oxygène ($Z = 8$) dont le nombre de masse est 16 contient 8 neutrons ($16 - 8 = 8$). Tous les atomes d'un même élément ont le même nombre de protons, mais ils n'ont pas tous la même masse. Cela revient à dire qu'ils n'ont pas tous le même nombre de neutrons. En effet, bien que la plupart des atomes d'hydrogène rencontrés dans la nature n'aient pas de neutrons, certains en ont un ou deux, il s'agit respectivement du deutérium et du tritium.

Des atomes d'un même élément qui diffèrent par leur nombre de neutrons sont appelés **isotopes**. L'hydrogène

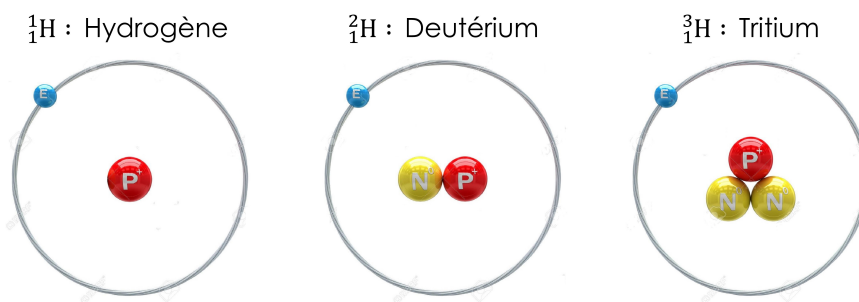


Figure 1.8 Isotopes d'hydrogène

a donc trois isotopes naturels, qui portent tous le numéro atomique 1, mais qui ont des nombres de masse de 1, 2 et 3 respectivement [Figure 1.8](#).

Les deux isotopes courants de l'uranium ayant respectivement des nombres de masse de 235 et de 238. Le premier de ces isotopes est utilisé dans les réacteurs nucléaires et les bombes atomiques. Les isotopes des éléments sont identifiés par leur nombre de masse. Les deux isotopes nommés précédemment sont généralement appelés "Uranium 235" et "Uranium 238", contrairement à l'hydrogène où chaque isotope a son propre nom [Figure 1.8](#).

Les propriétés chimiques d'un élément sont déterminées principalement par les protons et les électrons contenus dans ses atomes, les neutrons ne participent pas aux réactions chimiques dans des conditions normales. C'est pourquoi les isotopes d'un même élément ont des propriétés chimiques identiques, ils forment les mêmes types de composés et réagissent de la même façon.

1.1.6. La Masse Atomique (m)

La masse atomique (ou poids atomique) est la masse d'un atome en particulier ou un élément chimique en général. En effet la masse d'un atome est proportionnelle en première approximation au nombre de ses nucléons, dit nombre de masse. autrement dit, La masse d'un atome est la somme des masses de ses divers constituants (exprimée en Kg où unité de masse atomique u.m.a).

$$m_{\text{atome}} = \sum m_{\text{proton}} + \sum m_{\text{neutron}} + \sum m_{\text{électron}}$$

La masse des atomes étant très faible, on préfère souvent utiliser une échelle de masses adaptée. La référence de cette échelle relative est l'atome $^{12}_6\text{C}$ pour lequel la masse atomique vaut 12 u.m.a (avec $1 \text{ u.m.a} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$). Toutes les masses atomiques sont ensuite définies par rapport à cette valeur.

La masse élémentaire de référence, appelée unité de masse atomique, est définie depuis les années 1960 comme le douzième de la masse de l'atome de carbone 12 (Atome de référence).

$$m = 6 \times (9.1094 \times 10^{-31} + 1.6726 \times 10^{-27} + 1.6749 \times 10^{-27}) = 1.99625 \times 10^{-26} \text{ Kg}$$

ça correspond à 12 uma donc $1 \text{ uma} = 1.99625 \times 10^{-26} / 12 = 1.66 \times 10^{-27} \text{ Kg}$.

1.1.7. Nombre d'Avogadro (N_A)

Le nombre d'Avogadro est le nombre d'entités élémentaires (atomes, ions ou molécules) contenues dans une mole de ces mêmes entités. En d'autres termes, il correspond au nombre d'atomes de carbone contenus dans 12 grammes de carbone ^{12}C , soit approximativement 6.022×10^{23} , unité (atome, ou molécule)

Si une mole de Carbone pèse 0.012 Kg, et le poids d'une atome fait $1.99625 \times 10^{-26} \text{ Kg}$, dans ce cas on a combien d'atomes par mole ?

$$N_A = 0.012 \text{ (Kg/mole)} / 1.99625 \times 10^{-26} \text{ (Kg)} = 6.022 \times 10^{23}$$

Remarque : La mole est la grandeur qui permet de quantifier la matière. Les atomes et les molécules étant très petits et donc très légers, l'idée est d'en faire un "paquet", pour arriver à travailler sur des masses comprises entre 1 et des dizaines de grammes.

1.1.8. La Masse Molaire (M)

La masse molaire d'une espèce chimique (atomique, moléculaire ou ionique) est la masse d'une mole de cette dernière, ou autrement dit, c'est la masse de 6.022×10^{23} atomes, et l'unité est exprimée en g/mole (dans le

système d'unité cgs) ou Kg/mole (système mKs).

- a) Dans le cas des atomes, elle est donnée par le nombre de masse A d'élément figurant sur le tableau périodique.

En générale : La masse molaire atomique d'un élément est déterminée en tenant compte de l'abondance naturelle des isotopes de cet élément (définition des isotopes [Page 10](#)).

$$M = \frac{\sum(x_i M_i)}{100}$$

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

Exemple : L'exemple classique est celui de l'élément Magnésium, présent dans la nature en trois isotopes, à 78.6 % sous forme $^{24}_{12}Mg$, à 10.1 % sous forme $^{25}_{12}Mg$ et à 11.3 % de $^{26}_{12}Mg$, dans ce cas quelle est la masse molaire moyenne de Magnésium ?

$$M_{Mg} = \frac{78,6 \times 24 + (10,1 \times 25) + (11,3 \times 26)}{100} = 24,33 \text{ g/mole}$$

- b) Dans le cas des molécules, elle est obtenue en additionnant toutes les masses molaires des atomes constitutifs de la molécule.

Exemple : Quelle est la masse molaire du composé suivant $Mg(NO_3)_2$?

$$M = 24,33 + (14 \times 2) + (16 \times 6) = 144,33 \text{ g/mole}$$

Exercice (1) :

- a) On pèse à l'aide d'une balance 10g de $NaCl$. Quelle est la quantité en moles de $NaCl$ de la masse pesée ?
b) Les 10 g de $NaCl$ sont placés dans une fiole de 250 mL. Quelle est la concentration molaire de la solution ?
on donne $M_{NaCl} = 58,5 \text{ g/mole}$

Exercice (2) : On souhaite préparer une solution de 250 mL à 2,5 mole/L de sulfate de cuivre $CuSO_4$. On donne $M_{Cu} = 63,55 \text{ g/mole}$ et $M_S = 32 \text{ g/mole}$ et $M_O = 16 \text{ g/mole}$

- a) Quelle masse de $CuSO_4$ faut-il peser ?
b) On prélève à la pipette 10 mL de cette solution que l'on place dans une fiole jaugée de 250 mL. Quelle est la concentration de la solution obtenue ?

Exercice (3) : On a mis en solution 5 g de $FeCl_3$ dans une fiole jaugée de 250 mL. On donne $M_{Fe} = 55,9 \text{ g/mole}$ et $M_{Cl} = 35,5 \text{ g/mole}$.

- a) Calculer la masse molaire de $FeCl_3$
b) quelle est la concentration molaire de la solution en $FeCl_3$
c) quelle est la concentration molaire en ions Cl^- ?

Solution (1) : a) 0,171 mole. b) 0,684 mole/L

Solution (2) : a) $m = 99,72 \text{ g}$. b) $C = 0,1 \text{ mole/L}$

Solution (3) : a) 162,4 g/mole. b) 0,123 mole/L. c) 0,369 mole/L.

L'étude des particules microscopiques est totalement différente de ce qui sont observés à l'échelle macroscopique, d'où la nécessité d'utiliser la physique quantique au lieu de la mécanique classique. on trouve que l'énergie de l'électron ne peut prendre que des valeurs discrètes. On dit alors qu'elle est quantifiée. L'équation de **Schrödinger** qui nous aide à rationaliser d'avantage l'observation expérimentale, par contre Les traitements mathématiques associés à la résolution de cette équation sont souvent assez complexes.

1.2. Modèle de Niels Bohr

L'image la plus facilement reconnaissable d'un atome est celle d'un système solaire miniature dans lequel les électrons suivent des trajectoires concentriques semblables aux orbites planétaires et le noyau se trouve au centre comme le Soleil. **Niels Bohr**⁽¹⁵⁾ a suggéré que les électrons ne s'agitent pas au hasard autour du noyau, mais suivent des orbites (trajectoire circulaire, ou Orbites permises ce sont des orbites stationnaires) à une distance fixe du noyau (rayon atomique) qui s'exprime avec cette fonction.

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

n : exprime le niveau ou se trouve l'électron, (avec $n \in \mathbb{N}$) $n = \{1, 2, 3, \dots\}$

$2\pi r$: exprime la circonférence d'un cercle (la trajectoire de l'électron.

λ : longueur d'onde.

Dans ce modèle, chaque orbite est associée à une énergie particulière, et l'électron peut changer d'orbite en émettant ou en absorbant de l'énergie par quantités fixes appelées quanta ΔE (Figure 1.11).

L'objectif de **Niels Bohr**, est d'étudier le comportement et l'énergie qui régit l'atome d'hydrogène, afin de s'approcher le mieux au modèle expérimentale. de ce fait il posa des hypothèses :

- L'électron décrit une trajectoire circulaire autour du noyau (orbite) de rayon (r) (Figure 1.9).
- L'électron est soumis à une force d'attraction coulombienne (F_1).

$$F_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{+e \cdot -e}{r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}$$

Avec :

- ϵ_0 : Permittivité du vide, c'est une mesure du degré auquel le matériel est sensible au champ électrique dans lequel il se trouve ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} C^2 \cdot N^{-1} \cdot m^{-2}$).
- e : Charge d'électrons ($-1.602 \times 10^{-19} C$).
- L'électrons est soumis à une force centrifuge (F_2).

$$F_2 = \frac{mv^2}{r}$$

Avec :

- v : Vitesse d'électron.
- m : masse d'électrons ($9.1094 \times 10^{-31} \text{ Kg}$).

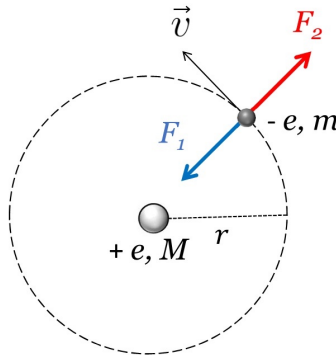


Figure 1.9 Présentation schématique du modèle de Bohr

L'énergie globale ou total de n'importe quel système (macroscopique ou microscopique) obéit à l'équation suivante :

$$E_{total} = E_{cinétique} + E_{potentielle}$$

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, Considérons un électron en mouvement circulaire uniforme autour du noyau de l'atome supposé fixe et pris comme origine du référentiel (un point solide qui comporte trois axes orthogonaux).

L'énergie totale E_{total} de cet électron est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. Elle est constante au cours du temps. La stabilité de l'atome en dépend évidemment. L'énergie cinétique est liée à la vitesse et l'énergie potentielle est de type coulombienne. Il vient alors :

$$E_{potentiel} = \int_r^\infty F_1 dr = \int_r^\infty -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot e^2 \int_r^\infty \frac{1}{r^2} dr = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot e^2 \left[-\frac{1}{r} \right]_r^\infty = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

Donc :

$$E_{total} = \frac{1}{2} \cdot mv^2 + \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \right)$$

Puisque l'électron est, pendant son mouvement, en équilibre sur une orbite stable, il y a donc l'égalité entre la force centripète, liée à l'accélération radiale que subit l'électron en déplacement uniformément accéléré sur son orbite circulaire, et la force d'attraction liée aux charges opposées entre électrons et proton.

$$|\vec{F}_1| = |\vec{F}_2| \iff \frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \iff mv^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

Donc :

$$E_{total} = \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}\right) + \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}\right)$$

$$E_{total} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

Pour trouver l'énergie total il faut d'abord connaître la valeur du rayon (r), pour trouver ce dernier il faut respecter la seule condition, la force d'attraction vaut la force centrifuge ($|\vec{F}_1| = |\vec{F}_2|$).

$$|\vec{F}_1| = |\vec{F}_2| \iff \frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \implies r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{mv^2}$$

On remarque que l'équation du rayon est en fonction de la vitesse, un nouveau paramètre qu'on doit le déterminer aussi. l'équation de **Louis Victor De Broglie** nous sera très utile. elle dit que toute particule de masse (m) qui se déplace à une vitesse (v) on lui associe une longueur d'onde (λ).

Avec : (h) une grandeur scalaire qui exprime la quantité d'énergie (la quanta ΔE) qui est reliée à sa fréquence (ν), on donne $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Joule.s}$.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \implies v = \frac{h}{m\lambda}$$

$$r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2 m}{h^2} \cdot \lambda^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2 m}{h^2} \left(\frac{2\pi r}{n}\right)^2 \implies r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \left(n^2\right)$$

On remarque que le rayon dépend du niveau n , à l'état fondamental, l'électron dans l'atome d'hydrogène se trouve au niveau $n=1$ donc :

$$r = \frac{(6.626 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12}}{3.14 \cdot 9.1094 \cdot 10^{-31} \cdot (1.602 \cdot 10^{-19})^2} \cdot 1^2 = 0.53 \cdot 10^{-10} m$$

Dans le modèle de **Bohr** qui s'intéresse à l'élément le plus simple, la distance entre noyau et le seul électrons est 53 pm (picomètre). si on admet que le noyau de l'hydrogène (le proton) fait un centimètre (1 cm) de diamètre, alors la distance qui lui sépare de l'électron sera 1 Km (de vide ou lacune entre les deux), l'atome a un caractère lacunaire (y a du vide entre noyau et l'électron).

Puisque l'énergie du système est en fonction rayon donc :

$$E_{total} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\pi m e^2}{h^2 \epsilon_0} \cdot \frac{1}{n^2}\right) \iff E_{total} = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2}\right)$$

On remarque là aussi que l'énergie dépend du niveau $n = 1$, l'électron d'hydrogène au niveau $n=1$ possède une énergie qui vaut :

$$E_{total} = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2}\right) = -\frac{9.1 \cdot 10^{-31} \cdot (1.602 \cdot 10^{-19})^4}{8 \cdot (8.85 \cdot 10^{-12})^2 \cdot (6.626 \cdot 10^{-34})^2} \cdot \left(\frac{1}{1^2}\right) = -2.18 \cdot 10^{-18} J = -13.6 \left(\frac{1}{n^2}\right) eV$$

Remarque : On sait qu'on peut exprimer l'énergie par une unité de *Joule*, mais dans le cas des électrons nous avons des valeurs trop petites avec cette unité, il est préférable de passer à une unité similaire en l'occurrence *eV* (électron-Volt, une valeur qui est définie comme étant l'énergie cinétique acquise par un électron accéléré depuis le repos par une différence de potentiel d'un volt), sachant que $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Joule}$.

$$E_{total} = -2.18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{n^2}\right) \text{ Joule} = -13.6 \left(\frac{1}{n^2}\right) eV$$

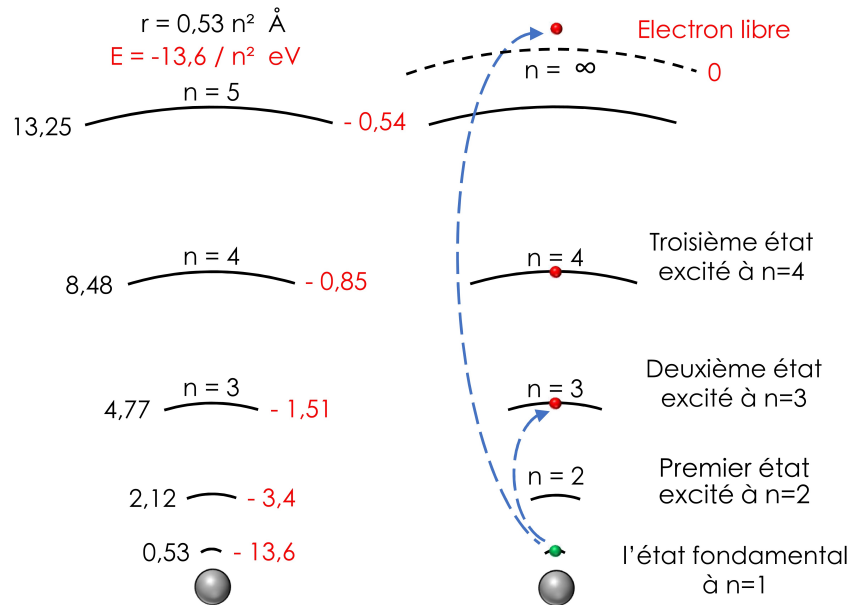


Figure 1.10 L'excitation de l'électron

- l'électron au premier niveau ($n=1$) est dans son état fondamental ou état stable, avec une valeur énergétique qui vaut -13.6 eV à une distance par rapport au noyau de 0.53 Å (le proton dans notre cas).
- Si l'électron change de niveau par exemple passe au niveaux trois ($n=3$) nous avons un :
 - Electron qui a absorbé de l'énergie, il est dans un état excité (instable).
 - Electron lié, toujours dans le champ d'attraction du noyau
 - Electron qui conserve toujours une énergie négative.
 - Electron est dans le quatrième état excité.
- Si l'électron change de niveau mais cette fois passe au niveaux infini ($n = \infty$) nous avons un :
 - Electron qui a absorbé la plus grande quantité d'énergie, donc on dit état ionisé (atome ionisé).
 - Electron libre, il ne dépend plus de noyau, aucune interaction entre les deux.
 - Electron possède une énergie positive.

1.2.1. Transition électronique :

Une transition électronique décrit le passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre. Dans le cas le plus simple celui d'atome d'hydrogène (un électron et un proton), l'électron est piégé dans le champ électrique créé par le proton.

Absorption : L'électron du niveau d'énergie E_i , excité par un rayonnement électromagnétique (exprimé en ΔE_{f-i} , ou λ_{f-i}) passe au niveau d'énergie supérieur E_f , l'électron ou l'atome se trouve dans un état excité, énergétiquement instable (durée de vie très courte), ce dernier revient à l'orbite initiale et émet des photons (émission).

Émission : L'électron du niveau d'énergie E_i (niveau supérieur), désexcité revient au niveau d'énergie inférieur E_f , dans ce cas l'électron perd l'énergie sous forme de photon (exprimé toujours en ΔE_{f-i} , ou λ_{f-i} par exemple ΔE_{1-2} , ou λ_{1-2}).

On exprime les transitions électroniques par une différence d'énergie, on rappelle que le passage d'un électron d'une orbite n_i à une orbite n_f se fait par un échange d'énergie ΔE_{f-i} (La seconde hypothèse de **Bohr**).

$$\Delta E_{f-i} = E_f - E_i = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = 2.18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \text{ Joule}$$

Remarque : Il y a absorption d'un photon lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur, c'est-à-dire lorsque $n_i < n_f$. La valeur de ΔE est alors positive (l'énergie est absorbée par l'électron). à l'inverse, il y a émission d'un photon lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie supérieur vers un niveau d'énergie inférieur, c'est-à-dire lorsque $n_i > n_f$. Par conséquent, la valeur de ΔE est négative (l'énergie est libérée dans le milieu extérieur). Chaque raie du spectre d'émission correspond alors à une transition

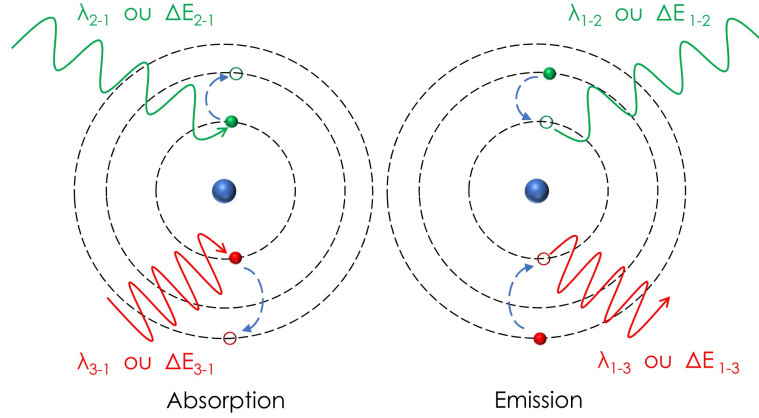


Figure 1.11 La différence entre les transitions électronique

particulière dans l'atome d'hydrogène. Quand on étudie un grand nombre d'atomes d'hydrogène à la fois, on peut provoquer toutes les transitions possibles, et cela permet d'observer les raies spectrales correspondantes. L'intensité d'une raie spectrale dépend du nombre de photons d'une même longueur d'onde qui sont émis. Grâce à l'équation de **Planck**, il est possible de déterminer la fréquence de la raie correspondante. L'énergie d'un photon étant une valeur positive, on utilise la valeur absolue de ΔE dans l'équation de **Planck**.

$$|\Delta E_{\text{photon}}| = h\nu$$

Les résultats des travaux de **Bohr** concordent parfaitement avec les lois empiriques développées par **Balmer** pour le spectre d'émission de l'hydrogène.

$$|\Delta E_{(J)}| = h\nu = h \cdot \frac{C}{\lambda} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ (J.s)} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ (m.s}^{-1}\text{)}}{\lambda_{(m)}}$$

$$|\Delta E_{(eV)}| = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ (J.s)} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ (m.s}^{-1}\text{)}}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot \lambda_{(m)}} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ (J.s)} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ (m.s}^{-1}\text{)}}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot \lambda_{(m)} \cdot 10^{-10}} = \frac{12400}{\lambda_{(\text{\AA})}}$$

Cette relation relie directement l'énergie échangée lors d'une transition (absorption ou émission d'un photon) à la longueur d'onde correspondante. Elle permet ainsi de convertir une mesure spectroscopique (λ) en une énergie (ΔE) exprimée en joules ou en électronvolts, et de comparer quantitativement des transitions électroniques (plus λ est petite, plus ΔE est grande). La forme pratique $\Delta E(\text{eV}) = 12400/\lambda(\text{\AA})$ sert notamment à estimer rapidement des écarts d'énergie et des énergies d'excitation/ionisation à partir de spectres UV-Visible.

Remarque : Les transitions électronique avec ces deux types (Absorption ou Emission) (**Figure 1.11**), sont exprimés avec une différence d'énergie entre deux niveau énergétique (ΔE entre niveau final et initial).

Chaque transition électronique peut aussi être exprimée avec une longueur d'onde λ ou une fréquence ν . il faut noter aussi qu'il y a une relation très étroite entre ces grandeurs.

La longueur d'onde λ est une grandeur définie pour toutes les ondes périodiques, elle représente la distance parcourue par l'onde pendant la durée d'une période T . Elle correspond aussi à la distance sur laquelle s'étend le motif élémentaire de l'onde. La lumière émise par les atomes est bien décrite par une onde monochromatique, La théorie ondulatoire décrit les phénomènes lumineux comme la propagation d'un champ électromagnétique, c'est-à-dire à la fois un champ électrique $\vec{E}$ et un champ magnétique $\vec{B}$. Ces ondes sont dans la majorité des cas des ondes progressives (couplage temps/espace) se propageant à la vitesse C (Célérité de la lumière ou du photon dans le vide) ($C = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$).

La fréquence ν est le nombre de fois qu'un phénomène périodique se reproduit (dans notre cas, une onde) par unité de mesure du temps. Son unité dans le Système international d'unités est le hertz (Hz).

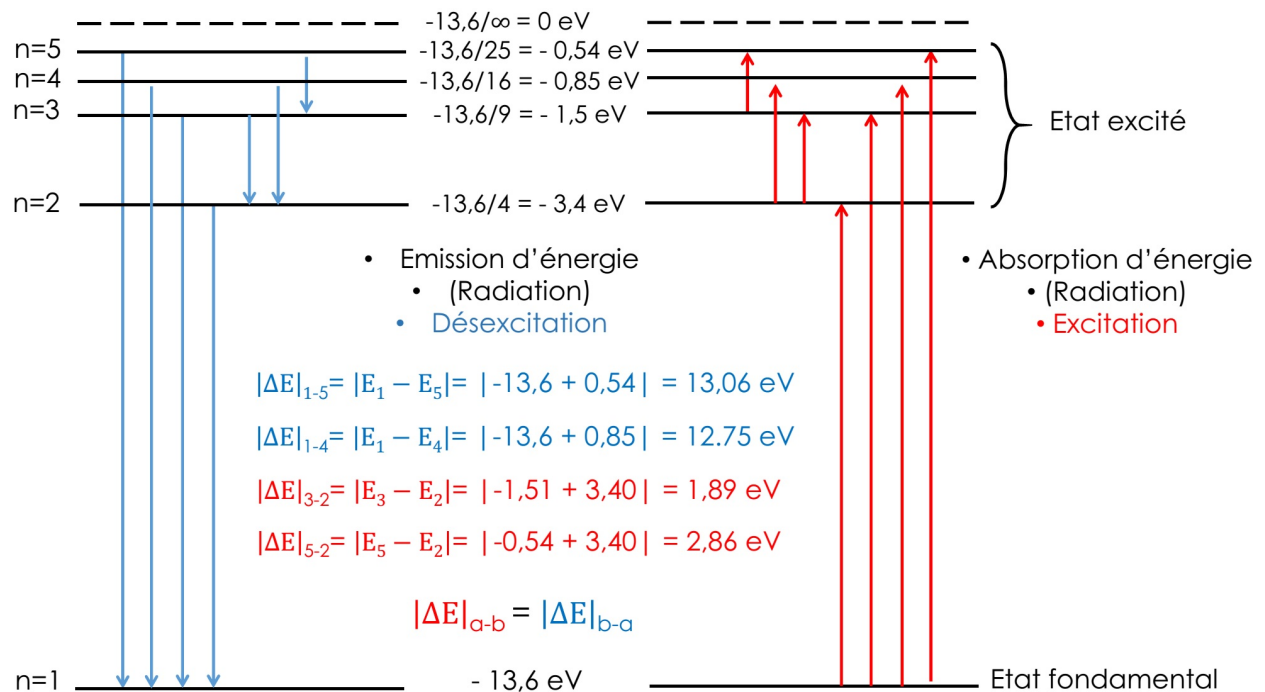


Figure 1.12 Transitions électronique pour l'hydrogène, absorption (Rouge) et émission (Bleu).

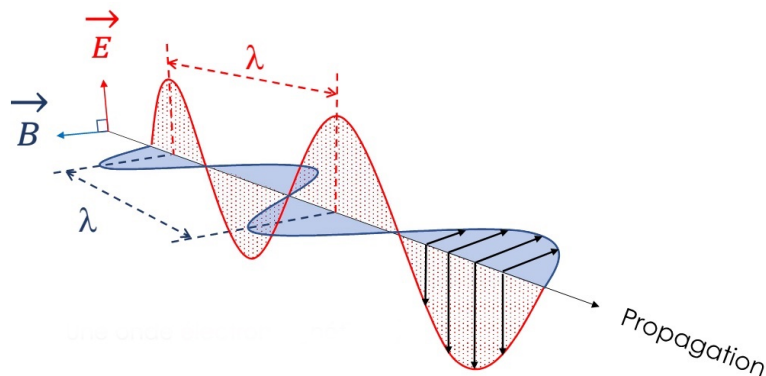


Figure 1.13 Une onde électromagnétique

A retenir :

L'énergie d'atome varie via des transitions électroniques. Concrètement, cela concerne (au moins) un de ses électrons, qui effectue une transition d'un état d'énergie à un autre. Dans le cadre d'une interaction lumière/matière, ces transitions font intervenir des particules lumineuses (les photons).

Absorption :

Un électron est dans un état d'énergie, nommé ici E_i . Si un photon lui apporte exactement l'énergie ΔE correspondant à la différence d'énergie avec un état E_f , alors le photon est absorbé par l'atome, et l'électron effectue une transition $E_i - E_f$. La transition ne peut se faire qu'avec un seul photon en même temps.

Si l'énergie du photon est suffisante, il peut ioniser l'atome, en amenant l'électron dans le continuum des états non liés. Une part de l'énergie du photon sert ainsi à ioniser l'atome, l'énergie restante est emportée par l'électron sous forme d'énergie cinétique.

Emission spontanée :

Quand un électron est dans un état excité, dans notre exemple, il peut effectuer une transition vers un état de plus basse énergie. Dans le cas d'une transition dite radiative, un photon est émis, emportant l'excédent d'énergie, c'est à dire l'écart entre les deux états. Comme son nom l'indique, cette émission se fait spontanément, sans intervention extérieure sur l'atome, de manière aléatoire. Le photon est également émis selon une direction aléatoire.

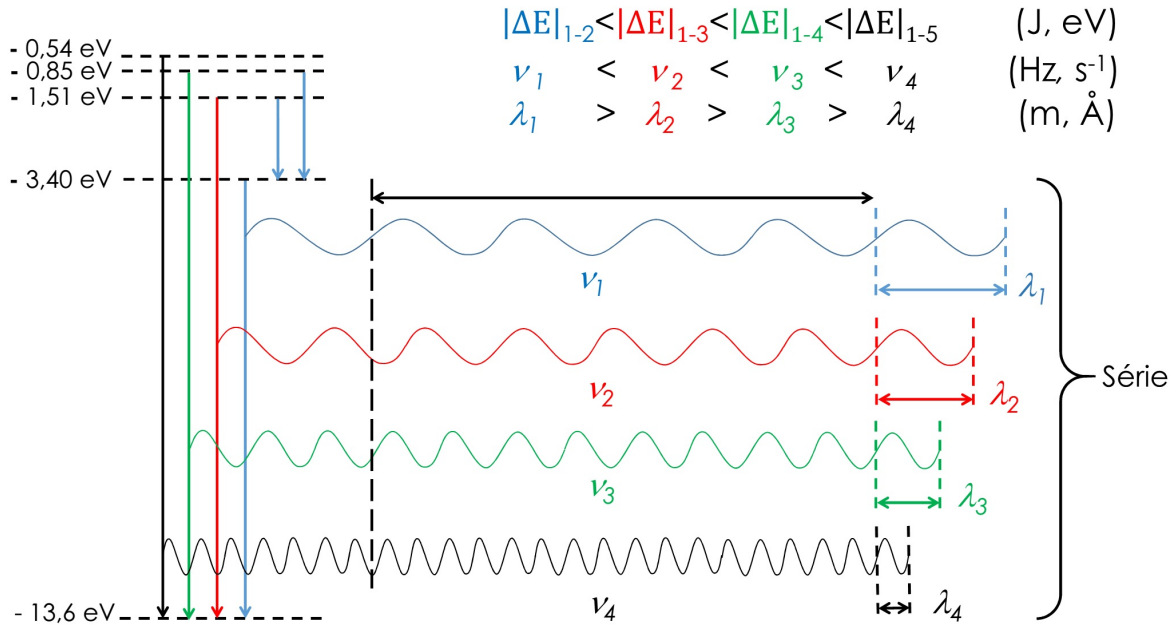


Figure 1.14 Relation entre fréquence et longueur d'onde

Le phénomène d'émission est considéré comme le plus important vue le nombre d'information qu'il peut nous donner. Plusieurs chercheurs se sont penché sur l'étude des raies spectrales qui résulte d'un phénomène d'émission, parmi eux le physicien **Johann Jakob Balmer**.⁽¹⁶⁾

1.2.2. Radiation d'Emission :

il y a une correspondance directe entre une radiation et sa longueur d'onde. une Radiation c'est un rayonnement qui désigne le processus d'émission ou de transmission d'énergie impliquant une onde. il existe plusieurs façon de calculer la longueur d'onde.

Pour obtenir la longueur d'onde d'une radiation, il vous suffit de diviser sa vitesse de propagation par sa fréquence (très important d'utiliser des unités adaptées) :

$$\nu = \frac{C}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{C}{\nu}$$

dans ce partie nous avons une onde électromagnétique qui résulte d'une transition électronique, donc nous allons Calculer la longueur d'onde en fonction de l'énergie d'un photon :

$$\lambda = \frac{hC}{\Delta E}$$

1.2.2.1. Equation de Balmer :

En mécanique quantique la différence d'énergie s'écrit en fonction des niveaux (niveau final et initial).

$$|\Delta E_{f-i}| = h\nu = h\frac{C}{\lambda}$$

Et

$$|\Delta E_{f-i}| = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = 2.18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Donc :

$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{2.18 \cdot 10^{-18}}{hC} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = 1,097 \cdot 10^7 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Avec R_H constante de **Rydberg** qui vaut $1,097 \cdot 10^7 m^{-1}$.

La relation de **Balmer** nous permet de connaître les longueurs d'onde des photons émis lors des transitions des

niveaux excités $n > 2$ de l'atome d'hydrogène vers $n = 2$.

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

le physicien suédois **Johannes Rydberg**⁽¹⁷⁾ s'est inspiré par la relation de **Balmer** (découverte en 1885) pour la généraliser afin de déterminer le spectre complet de la lumière émise par l'hydrogène (1888). Elle fut plus tard généralisée aux hydrogénoïdes par le physicien suisse **Walther Ritz** en 1908.⁽¹⁸⁾

À retenir $\frac{1}{\lambda} = R_M \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ avec $R_M = R_H \cdot Z^2$

R_M c'est la constante de Rhydberg d'un élément chimique et Z c'est son numéro atomique. $n, p \in \mathbb{N}^2$, n c'est l'indice de la raie, et p c'est l'indice de la série, il faut savoir qu'une série c'est un ensemble des raies (voir la partie du haut de la [Figure 1.16](#)).

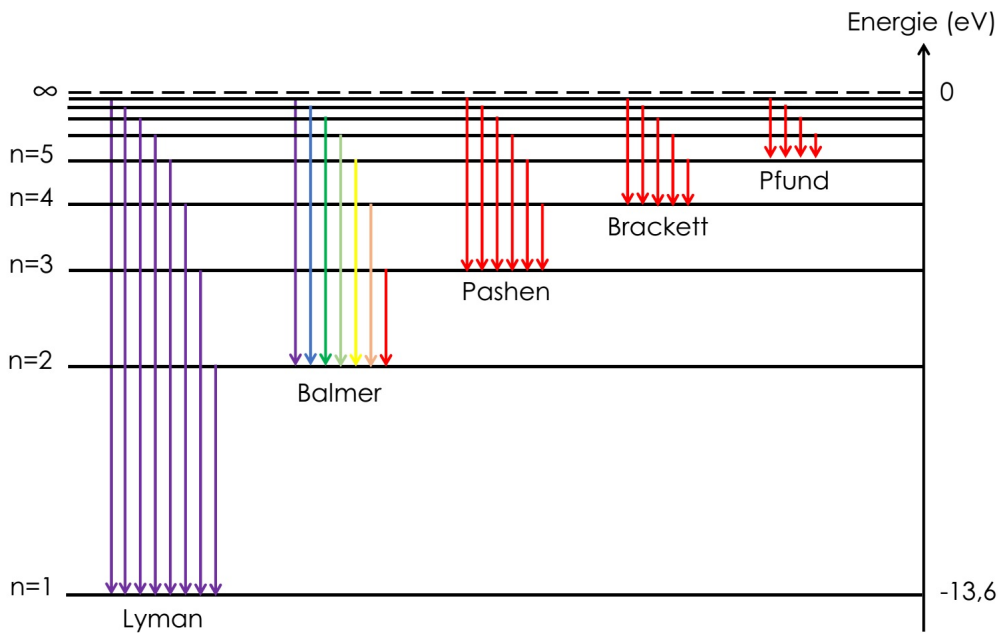


Figure 1.15 Séries spectrales de l'atome d'hydrogène

Tableau 1.2 Séries spectrales de l'atome d'hydrogène

p	n	La série	Domaine	p	n	La série	Domaine
1	2,3,4 ...	Lyman (1906)	Ultrat-Violet	4	5,6,7 ...	Brackett (1922)	IR moyen
2	3,4,5 ...	Balmer (1885)	Lumière Visible	5	6,7,8 ...	Pfund (1924)	IR lointain
3	4,5,6 ...	Paschen (1908)	Infra-Rouge (IR) proche	6	7,8,9 ...	Humphreys (1953)	IR lointain

Nous appelons spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est l'ensemble des ondes électromagnétiques pouvant être émises par un atome d'hydrogène excité (ayant reçu une énergie). Celui-ci est obtenu expérimentalement dans un tube contenant du dihydrogène et muni de deux électrodes métalliques. une décharge est opérée et ionise partiellement le dihydrogène, les ions générés sont accélérés par la différence de potentiel régnant entre les deux électrodes et percutent à grande vitesse les molécules de dihydrogène en provoquant la dissociation en atomes d'hydrogène, ainsi que l'excitation des atomes formés. Les atomes ne gardent que très peu de temps cet excédent d'énergie. ils le libèrent sous forme de lumière (on dit qu'ils se dés excitent).

Le rayonnement émis est constitué d'une série de raies de longueurs d'onde différentes. C'est le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène ([Figure 1.17](#)).

Les observations expérimentaux En examinant le résultat de l'expérience, nous constatons les faits suivants.

- Seuls certains rayonnements, d'énergies toutes particulières, sont émis par l'atome d'hydrogène. Représenté selon un axe gradué en longueur d'onde, le spectre prend la forme d'un ensemble des raies ([Figure 1.16](#)).

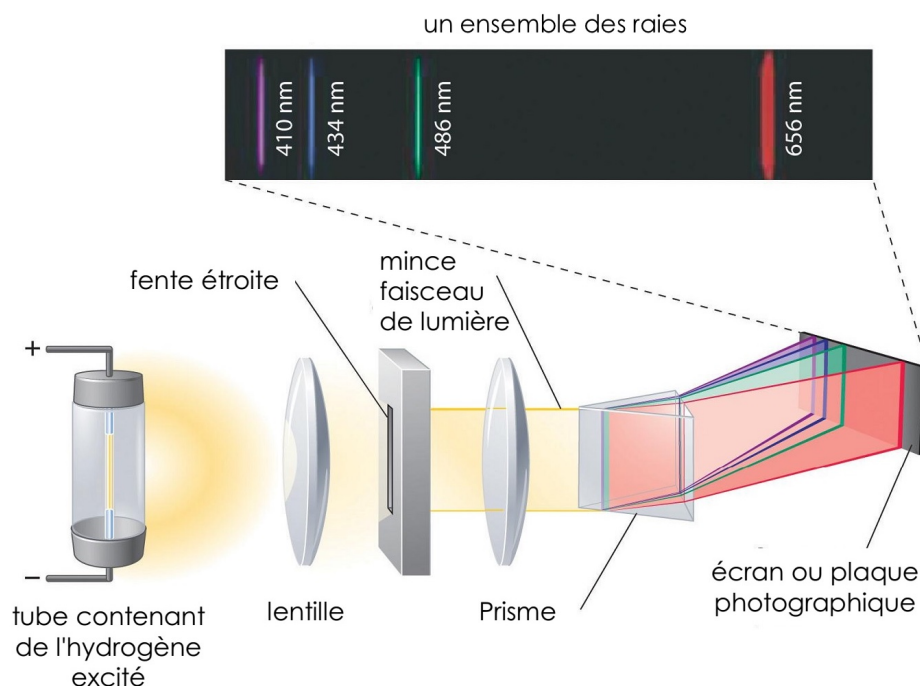


Figure 1.16 L'expérience de Balmer sur les raies spectrales.

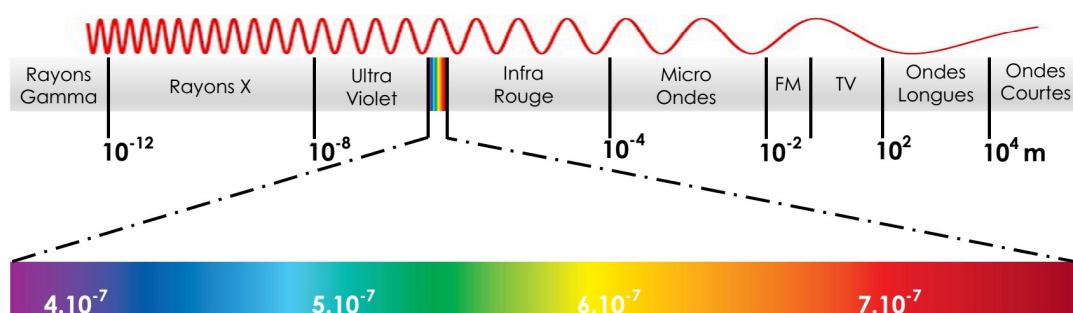


Figure 1.17 Spectroscopie électronique

Usuellement le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est qualifié de spectre de raies. L'énergie des rayonnements émis est quantifiée (notion introduite par **Plank** dès 1900).

- Les raies apparaissent par groupes : le spectre est composé de plusieurs séries de raies. La première série est observée par **Balmer** (série située dans le domaine visible). **Lyman** découvre une série dans l'ultra-violet, puis **Paschen** localise une nouvelle série dans le domaine infra-rouge. De façon postérieure aux théories de **Bohr**, **Bracket** et **Pfund** identifient deux nouvelles séries.
- Au sein d'une même série les raies ne sont pas séparées d'une même longueur d'onde : les raies se rapprochent quand la longueur d'onde diminue et semblent tendre vers une raie limite.

Il est possible d'observer le spectre d'absorption d'un atome. Pour obtenir le spectre d'absorption atomique, un échantillon contenant des atomes de cet élément à l'état gazeux est soumis à un rayonnement incident. Ce dernier est constitué par un spectre continu (il contient toutes les longueurs d'onde). Le rayonnement est analysé après son passage dans l'échantillon, il ne contient plus les longueurs d'onde qui ont été absorbées (ces longueurs d'onde sont les mêmes que celles mises en évidence par un spectre d'émission atomique du même élément). En pratique, un spectre d'absorption se présente sous forme d'un spectre continu dont certaines radiations sont manquantes (absorbées). Les radiations absorbées apparaissent sous forme de fines raies noires. De façon tout à fait empirique, les spectroscopistes ont constaté que la fréquence ou le nombre d'onde σ des radiations émises (ou absorbées) dans le cas de l'atome d'hydrogène vérifie la relation suivante, dite de **Ritz-Rydberg** :

À retenir

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

Attention : La constante R_H ne s'applique qu'au cas du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Par ailleurs, il faut prendre garde aux unités, si elle est en cm^{-1} , le nombre d'onde sigma sera en cm^{-1} et par la suite λ en cm . si vous avez l'unité en mètre ou nanomètre, il faut convertir bien-sur.

Les équations clé a retenir :

Relation entre l'énergie d'un photon et sa fréquence	$E = h\nu$
Relation entre l'énergie d'un photon et sa longueur d'onde	$E = h\frac{C}{\lambda}$
Energie d'un électron dans le nième état d'énergie d'un atome d'hydrogène (eV)	$E_n = \frac{-13.6}{n^2}$
Variation d'énergie lors d'une transition électronique du niveau n_i au niveau n_f	$\Delta E_{f-i} = -13.6 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$
Relation entre l'énergie d'un photon et la variation d'énergie lors d'une transition électronique	$E_{photon} = \Delta E_{f-i} $
Distance entre électron sur son nième niveau et le Noyau d'hydrogène (Å)	$r_n = 0.53 \cdot n^2$
Relation entre les niveaux de transition électronique et la longueur d'onde (cm)	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$

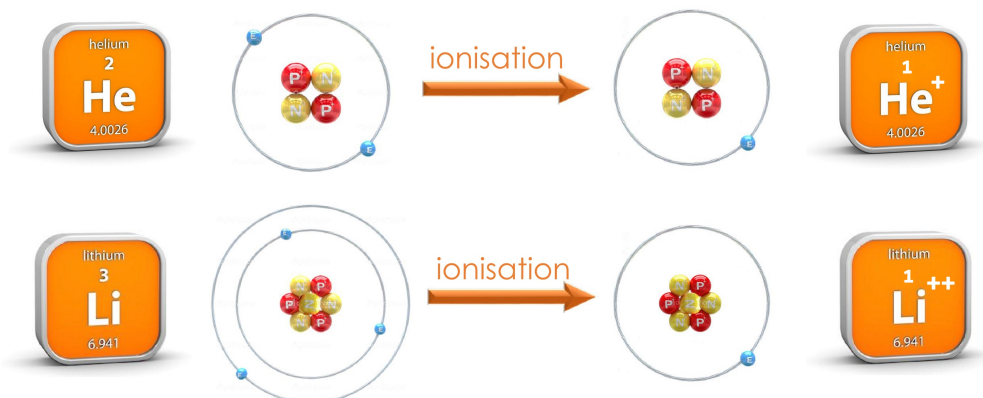
Transition

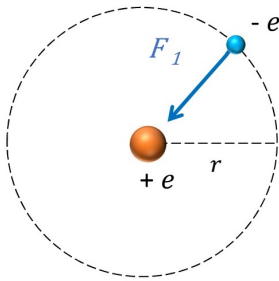
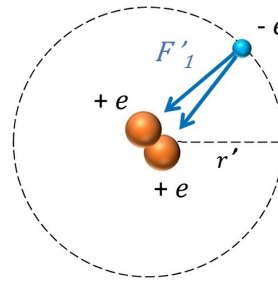
Du modèle de Bohr au modèle hydrogénoïde.

Le modèle de Bohr introduit l'idée essentielle de niveaux d'énergie quantifiés pour l'électron, ce qui rend compte de la stabilité de l'atome d'hydrogène et de ses raies spectrales. Toutefois, son domaine de validité reste limité et sa construction demeure semi-classique. La généralisation naturelle consiste à conserver le même cadre (un seul électron lié au noyau par l'interaction coulombienne) en remplaçant la charge nucléaire $+e$ par $+Ze$. On obtient alors le modèle **hydrogénoïde**, applicable à toutes les espèces monoélectroniques (H, He^+ , Li^{2+} , etc.). Dans ce cadre, l'augmentation de Z renforce l'attraction noyau-électron : les niveaux d'énergie deviennent plus profonds (liaison plus forte) et les dimensions caractéristiques de l'atome se contractent. Cette transition prépare ainsi l'étude systématique des ions hydrogénoïdes et met en évidence le rôle central de Z dans la structure électronique.

1.2.3. Hydrogénoïde

Un hydrogénoïde est un cation monoatomique qui possède un seul électron comme l'hydrogène (Il a une structure électronique semblable à celle de l'atome d'hydrogène : $1s^1$). C'est donc un atome auquel on a arraché les ($Z-1$) électrons. sauf que le noyau contient toujours Z proton, ce dernier peut influencer la force d'attraction F_1 entre noyau et électron (NB : Z est également appelé nombre de charge). la figure suivante traduit cette diffinition :



Grandeur	Hydrogène	Hydrogènoïde
Force d'attraction	$F_1 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}$ 	$F'_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{(\mathbf{Z} \cdot +e) - e}{r'^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\mathbf{Z} e^2}{r'^2}$ 
Rayon	$r = \frac{h^2\epsilon_0}{\pi m e^2} (n^2)$	$r' = \frac{h^2\epsilon_0}{\pi m \mathbf{Z} e^2} (n^2) = \frac{r}{\mathbf{Z}}$
Energie	$E = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) = -13.6 \cdot \left(\frac{1}{n^2} \right)$	$E' = -\frac{m \mathbf{Z}^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) = -13.6 \cdot \left(\frac{\mathbf{Z}^2}{n^2} \right)$
Ecart d'énergie	$\Delta E = -13.6 \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	$\Delta E' = -13.6 \mathbf{Z}^2 \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$
Longueur d'onde	$\lambda = \left[R_H \cdot \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) \right]^{-1}$	$\lambda' = \left[\mathbf{Z}^2 R_H \cdot \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) \right]^{-1}$

1.2.4. Atome polyélectronique

Dans un atome hydrogénoïde (monoélectronique), le calcul des niveaux d'énergie est relativement simple car il n'y a pas d'interaction entre électrons. En revanche, dans un atome polyélectronique, chaque électron interagit non seulement avec le noyau, mais aussi avec tous les autres électrons. Cette complexité rend la résolution exacte de l'équation de Schrödinger impossible, ce qui nous oblige à avoir recours à des approximations.

Dans un atome polyélectronique, un électron donné (surtout s'il est externe) est séparé du noyau par d'autres électrons. Ces derniers forment une sorte de "barrière" qui réduit l'attraction que le noyau exerce sur lui : c'est **l'effet d'écran** (ou effet de blindage).

Par conséquent, la force d'attraction du noyau sur cet électron est plus faible que dans un modèle monoélectronique (où il n'y a pas d'autres électrons pour faire écran). Cette réduction de l'attraction modifie les niveaux d'énergie et donc les raies spectrales observées.

Pour modéliser simplement cette situation, on considère qu'un électron donné est soumis à l'action d'un noyau ayant une charge réduite, appelée **charge nucléaire effective**, notée $\mathbf{Z}^*$. On considère qu'un électron donné est soumis à l'action d'un noyau ayant un nombre de charge dit nombre de charge effectif $\mathbf{Z}^*$ inférieur au nombre de charge Z du noyau de l'atome.

$$\mathbf{Z}^* = Z - \sum \sigma_{j-i}$$

où :

- $\mathbf{Z}$ est le numéro atomique (nombre de protons dans le noyau).
- σ est la **constante d'écran**, qui représente l'effet moyen exercé par les autres électrons sur l'électron considéré (la sphère blanche dans notre exemple).
- La somme $\sum \sigma_{j-i}$ est la somme des constantes d'écran de tous les autres électrons j sur l'électron i .

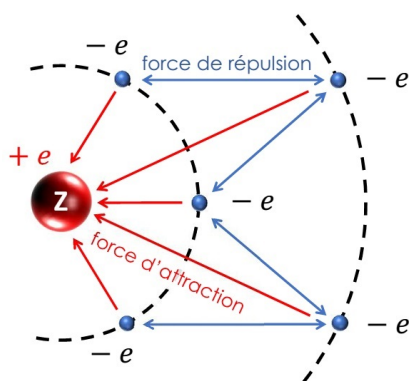


Figure 1.18 Interactions intratomiques dans un atome polyélectronique.

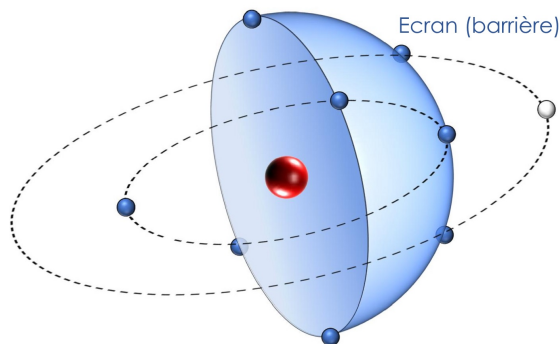


Figure 1.19 Effet d'écran : $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma_j$. Électrons internes masquent charge nucléaire.

A retenir : $\sigma_j = 0.85$ (même couche hors cible); 0.35 (couche $j - 1$); 0 (plus internes).

Que veut dire une constante d'écran ?

La constante d'écran σ dépend de l'orbitale sur laquelle se trouve l'électron. En général :

- Les électrons des couches internes (plus proches du noyau) font très bien écran (σ élevé).
- Les électrons de la même couche font un écran partiel (σ modéré).
- Les électrons des couches externes ne font quasiment pas écran sur les électrons internes ($\sigma \approx 0$).

Pour calculer ces constantes, on utilise souvent les **règles de Slater**,⁽¹⁹⁾ qui permettent d'estimer σ en fonction de la configuration électronique de l'atome. Ces règles établissent que :

- Les électrons des couches plus internes que celle de l'électron considéré contribuent complètement à l'écran ($\sigma = 0,85$ ou 1 selon la couche).
- Les électrons de la même couche contribuent partiellement ($\sigma = 0,35$ pour les électrons de valence).
- Les électrons des couches plus externes ne contribuent pas à l'écran ($\sigma = 0$).

Tableau 1.3 Coefficients d'écran σ selon les règles de Slater (Slater, 1930)

niveau j \ niveau i	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d
1s	0.30	0	0	0	0	0
2s2p	0.85	0.35	0	0	0	0
3s3p	1	0.85	0.35	0	0	0
3d	1	1	1	0.35	0	0
4s4p	1	1	0.85	0.85	0.35	0
4d	1	1	1	1	0.85	0.35

1.2.4.1. Charge nucléaire effective

En chimie quantique, la **charge nucléaire effective**, notée usuellement Z^* , constitue une grandeur sans dimension fondamentale qui exprime l'attraction coulombienne *réellement ressentie* par un électron de valence au sein d'un atome polyélectronique. Cette grandeur rend compte de l'atténuation de l'attraction nucléaire due à la présence des autres électrons, lesquels exercent un *effet d'écran*.

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

où Z représente le numéro atomique et σ la constante d'écran, calculée selon les règles empiriques établies par SLATER en 1930. La valeur de Z^* est un nombre pur, généralement compris entre 2 et 10 pour les électrons de valence des éléments du bloc p de la classification périodique.

Illustration numérique Considérons l'atome de chlore ($Z = 17$) dont la configuration électronique est :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$$

Pour un électron appartenant à la sous-couche $3p$, l'application méthodique des règles de **Slater** conduit à l'évaluation suivante de la constante d'écran :

$$\sigma = \underbrace{6 \times 0,35}_{\text{électrons } 3s3p} + \underbrace{8 \times 0,85}_{\text{électrons } 2s2p} + \underbrace{2 \times 1,00}_{\text{électrons } 1s} = 10,9$$

L'équation de charge effective fournit alors immédiatement la charge nucléaire effective :

$$Z^* = 17 - 10,9 = 6,1$$

La charge nucléaire effective constitue un paramètre déterminant pour l'ensemble des propriétés atomiques fondamentales. Dans le cadre du modèle hydrogénoïde corrigé selon Slater, l'énergie d'une orbitale atomique s'exprime par :

$$E_n = -13,6 \times \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2 \text{ eV}$$

où n^* est le **nombre quantique effectif**, dont la signification et l'origine sont détaillées ci-dessous.

Du modèle hydrogénoïde simple au modèle de Slater : pourquoi deux corrections sont nécessaires.

La première correction : $Z \rightarrow Z^*$. Dans le modèle de Bohr appliqué à l'hydrogène, l'énergie ne dépend que du nombre quantique principal n via la relation $E_n = -13,6/n^2$ (eV). La généralisation aux hydrogénoïdes s'obtient en remplaçant la charge $+e$ du noyau d'hydrogène par $+Ze$, ce qui conduit à multiplier l'énergie par Z^2 :

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

Pour un atome polyélectronique, la première idée consiste à remplacer Z par la charge nucléaire effective $Z^* = Z - \sigma$, afin de tenir compte de l'écrantage par les électrons internes :

$$E_n \approx -\frac{13,6 \times Z^{*2}}{n^2} \text{ eV}$$

Cette correction, bien qu'essentielle, s'avère souvent insuffisante. Elle conduit à des résultats médiocres, en particulier pour les atomes lourds où les électrons de valence occupent des couches de nombre quantique n élevé. Une seconde correction est donc nécessaire.

La seconde correction : $n \rightarrow n^*$. Pour comprendre l'origine de cette seconde correction, il faut quitter le modèle de Bohr (orbites circulaires bien définies) et adopter le point de vue de la mécanique quantique : les électrons ne sont plus localisés sur des trajectoires, mais décrits par des **orbitales**, qui sont des distributions de probabilité de présence. Certaines orbitales, en particulier les orbitales s et p , possèdent la propriété remarquable de **pénétrer** le nuage électronique des couches internes : on parle de **pénétration orbitale**.

A savoir : La pénétration orbitale est la capacité qu'a un électron de valence à s'approcher très près du noyau en traversant le nuage électronique interne. Cette propriété est d'autant plus marquée que le moment cinétique orbital est faible : $s > p > d > f$.

Cette pénétration a une conséquence énergétique majeure : lorsqu'il se trouve dans les régions proches du noyau, l'électron subit une attraction coulombienne beaucoup plus intense, car l'écran des électrons internes y est moins efficace. Il en résulte une **stabilisation supplémentaire** de l'orbitale : l'électron est plus fortement lié que ne le prédirait un modèle où il resterait confiné sur une orbite lointaine.

Traduction mathématique. Pour rendre compte de cet effet sans recourir à des calculs quantiques complexes, Slater a introduit le concept de **nombre quantique effectif** n^* , qui remplace le nombre quantique principal réel n dans toutes les formules de type hydrogénoïde. La formule complète de l'énergie devient alors :

$$E_n = -13,6 \times \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2 \text{ eV}$$

avec $n^* \leq n$. L'écart $\Delta n = n - n^*$ quantifie directement l'importance de la pénétration orbitale : plus l'orbitale est pénétrante, plus n^* s'écarte de n .

Propriétés générales de n^* .

— n^* **croît** avec n , mais **moins vite** que lui.

- Pour les couches profondes ($n = 1, 2, 3$), la pénétration est négligeable et l'on a $n^* = n$.
- Pour les couches plus externes ($n \geq 4$), l'écart se creuse significativement.
- La correction est d'autant plus forte que l'orbitale est **pénétrante** : pour un même n , une orbitale s a un n^* plus faible qu'une orbitale p , elle-même plus faible qu'une orbitale d . La table ci-dessous donne les valeurs moyennes retenues par Slater.

Table complète des nombres quantiques effectifs (règles de Slater).

n (couche réelle)	n^* (effectif)	Écart $n - n^*$
1	1,0	0,0
2	2,0	0,0
3	3,0	0,0
4	3,7	0,3
5	4,0	1,0
6	4,2	1,8
7	4,4	2,6

Analyse détaillée de la table.

- a) **Stabilité des trois premières couches** : Pour $n = 1, 2, 3$, le nombre quantique effectif coïncide exactement avec le nombre quantique réel ($n^* = n$). Ceci traduit le fait que, pour ces couches relativement proches du noyau, la pénétration orbitale est quasi inexistante : les orbitales $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ et $3d$ sont déjà suffisamment contractées pour que l'écrantage soit correctement décrit par la seule correction $Z \rightarrow Z^*$.
- b) **Première correction significative à $n = 4$** : $n^* = 3,7$. L'écart de 0,3 peut sembler modeste, mais dans la formule de l'énergie, n^* apparaît au carré au dénominateur. Pour un même Z^* , le rapport des énergies entre $n = 4$ et $n^* = 3,7$ est :

$$\frac{E(n^* = 3,7)}{E(n = 4)} = \frac{1/3,7^2}{1/4^2} = \frac{16}{13,69} \approx 1,17$$

soit une stabilisation d'environ 17%. Cet effet est particulièrement visible pour le potassium ($4s^1$) et le calcium ($4s^2$), dont les orbitales $4s$ sont nettement plus stables que ne le prédirait un modèle sans correction de n .

- c) **Écarts croissants pour les couches supérieures** : À partir de $n = 5$, l'écart dépasse l'unité. Pour $n = 7$, la couche effective $n^* = 4,4$ correspond à un état bien plus lié que ne le suggérerait $n = 7$. Ce phénomène explique pourquoi les éléments lourds des 6^e et 7^e périodes ont des énergies d'ionisation et des rayons atomiques qui ne suivent pas une simple extrapolation des tendances observées pour les éléments légers.
- d) **Conséquence sur le rayon orbital** : Le rayon d'une orbitale étant proportionnel à n^{*2}/Z^* , la correction de n^* contrebalance partiellement l'augmentation du rayon avec n . Sans cette correction, le rayon des orbitales $6s$ et $7s$ serait prédit beaucoup trop grand. La contraction orbitale observée expérimentalement pour les éléments lourds (notamment les lanthanides et actinides) trouve ici une explication partielle.

Pourquoi la table s'arrête-t-elle à $n = 7$? La table de Slater originale ne s'étend pas au-delà de $n = 7$ pour plusieurs raisons :

- **Limite historique** : Les éléments connus à l'époque de Slater (1930) s'arrêtaient à l'uranium ($Z = 92$), dont les électrons de valence appartiennent aux couches $n = 5, 6$ et 7 . Aucune donnée expérimentale n'était disponible pour des couches supérieures.
- **Limite physique : la prépondérance des effets relativistes**. Au-delà de $n = 7$, les effets relativistes deviennent dominants et le modèle de Slater, purement non relativiste, perd sa validité. Pour les éléments superlourds, les électrons des orbitales $7s$ et $7p$ sont accélérés à des vitesses proches de celle de la lumière : leur masse effective augmente (augmentation relativiste de la masse avec la vitesse), ce qui contracte les orbitales et modifie profondément les énergies. Cette physique relève de la chimie quantique relativiste et dépasse le cadre du modèle de Slater.
- **Absence de données expérimentales** : Les éléments de la 8^e période ($Z > 118$) n'ont pas encore été synthétisés en quantité suffisante pour permettre des mesures spectroscopiques fiables de leurs niveaux d'énergie. Toute extension de la table au-delà de $n = 7$ serait purement spéculative.

Attention : Le modèle de Slater est un modèle approché, empirique. Il ne remplace pas un calcul quantique complet (type Hartree-Fock), mais il fournit des estimations rapides et qualitativement correctes pour de nombreuses propriétés atomiques.

Illustration numérique : le cas du potassium ($Z = 19$). Considérons le potassium, dont l'électron de valence occupe l'orbitale $4s$. Avec $Z^* = 2,20$ (calculé selon les règles de Slater) :

— **Sans correction de n** (en utilisant $n = 4$) :

$$E_{4s} = -13,6 \times \frac{(2,20)^2}{4^2} = -13,6 \times \frac{4,84}{16} \approx -4,11 \text{ eV}$$

— **Avec la correction de Slater** (en utilisant $n^* = 3,7$) :

$$E_{4s} = -13,6 \times \frac{(2,20)^2}{(3,7)^2} = -13,6 \times \frac{4,84}{13,69} \approx -4,81 \text{ eV}$$

— **Valeur expérimentale** : $E_I(\text{K}) = 4,34 \text{ eV}$, soit $E_{4s} = -4,34 \text{ eV}$.

L'erreur relative passe de :

$$\varepsilon_{\text{sans } n^*} = \frac{|4,11 - 4,34|}{4,34} \approx 5,3\%$$

à :

$$\varepsilon_{\text{avec } n^*} = \frac{|4,81 - 4,34|}{4,34} \approx 10,8\%$$

Attention : Ces résultats appellent une analyse nuancée. Contrairement à ce qu'on pourrait attendre, la correction de n^* ne réduit pas systématiquement l'erreur : ici, elle augmente légèrement l'écart à la valeur expérimentale (de 5,3% à 10,8%).

Analyse critique de ce résultat. Ce constat mérite une discussion approfondie :

- Le modèle de Slater reste un modèle approché** : Il ne prend pas en compte explicitement les effets de corrélation électronique, d'échange, ni les effets relativistes. Pour le potassium ($Z = 19$), l'électron $4s$ est soumis à une physique complexe que les règles empiriques de Slater ne capturent qu'imparfaitement.
- La correction n^* n'est pas un paramètre ajustable** : La table des n^* a été établie par Slater de manière globale, pour l'ensemble du tableau périodique. Les valeurs sont des compromis : elles améliorent la description pour la plupart des éléments, mais peuvent la dégrader pour quelques cas particuliers. Le potassium fait partie de ces cas où la correction semble « trop forte », produisant une énergie trop négative ($-4,81 \text{ eV}$ au lieu de $-4,34 \text{ eV}$).
- Comparaison des deux erreurs : une mise en perspective essentielle.** Les deux estimations (avec et sans n^*) restent dans un ordre de grandeur acceptable pour un modèle semi-empirique. Une erreur de 5 à 11% peut sembler élevée à un étudiant habitué aux résultats exacts de la physique classique, mais elle est en réalité tout à fait **typique des modèles approchés comme celui de Slater**.

Pour situer le curseur, rappelons les ordres de grandeur des erreurs obtenues par différentes méthodes de chimie quantique sur les énergies d'ionisation :

- **Règles de Slater (modèle semi-empirique)** : erreur typique de 5 à 20% selon les éléments. Le modèle ne résout aucune équation fondamentale ; il se contente d'appliquer des règles empiriques simples.
- **Méthode de Hückel simple (modèle semi-empirique)** : erreur pouvant atteindre 30 à 50% sur les énergies absolues. Utilisée uniquement pour des tendances qualitatives.
- **Hartree-Fock (méthode *ab initio*¹)** : erreur typique de 1 à 3% sur les énergies d'ionisation. La méthode résout l'équation de Schrödinger de manière approchée mais sans paramètre empirique ajustable.
- **CCSD(T) (méthode post-Hartree-Fock²)** : erreur inférieure à 0,1% pour les petits systèmes. C'est la méthode de référence pour la spectroscopie de précision, mais son coût de calcul est prohibitif pour les grosses molécules.

Ainsi, l'erreur de 10,8% obtenue pour le potassium avec la correction n^* n'a rien d'alarmant : elle reflète simplement la nature approchée du modèle de Slater. L'étudiant doit comprendre qu'en chimie quantique, **un modèle n'a pas vocation à donner la valeur exacte, mais à fournir une estimation rapide et à dégager des tendances**. Le modèle de Slater remplit parfaitement cet office : il explique pourquoi l'énergie d'ionisation diminue de Na (5,14 eV) à K (4,34 eV), et prédit correctement le sens de variation, ce qui est souvent plus important que la valeur absolue elle-même.

- Le sodium, lui, est moins bien décrit** : Pour le sodium ($n = 3$, $n^* = 3$), l'erreur est d'environ 42%

1. *Ab initio* : locution latine signifiant « depuis le commencement ». Désigne une méthode qui résout l'équation de Schrödinger en n'utilisant que les constantes fondamentales de la physique ($\hbar$, m_e , e , ε_0), sans aucun paramètre ajusté sur l'expérience.

2. CCSD(T) : *Coupled Cluster with Singles, Doubles and perturbative Triples*. Méthode de chimie quantique de très haute précision, souvent considérée comme le « gold standard » pour les petites molécules. Elle corrige le défaut principal de Hartree-Fock en décrivant la corrélation électronique, c'est-à-dire le fait que les électrons s'évitent mutuellement.

($-7,31$ eV contre $-5,14$ eV expérimental). Le modèle de Slater est donc plus précis pour les alcalins lourds (K, Rb, Cs) que pour le sodium. Ceci s'explique par le fait que, pour les gros alcalins, l'électron de valence est très externe et l'approximation d'un potentiel central effectif est meilleure.

Conclusion. Le nombre quantique effectif n^* n'est pas un simple artifice mathématique : il traduit une réalité physique profonde, la **pénétration des orbitales de valence dans le cœur électronique**. Sa prise en compte améliore globalement la description des atomes polyélectroniques dans le cadre du modèle de Slater, même si des écarts subsistent pour certains éléments. Ces écarts rappellent les limites du modèle et la nécessité, pour une description quantitative précise, de recourir à des méthodes de chimie quantique plus élaborées (Hartree-Fock, post-Hartree-Fock, DFT).

A savoir : La formule complète et rigoureuse du modèle de Slater s'écrit :

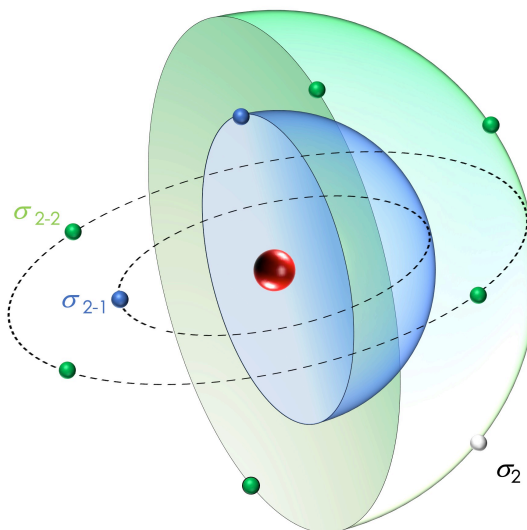
$$E_n = -13,6 \times \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2 \text{ eV}$$

où $Z^* = Z - \sigma$ est la charge nucléaire effective et n^* le nombre quantique effectif. Les deux corrections — Z^* au numérateur et n^* au dénominateur — sont **toutes deux nécessaires** pour obtenir une description qualitativement correcte des tendances périodiques.

Visualisation de l'effet d'écran :

On prend un atome X qu'on désire calculer une constante d'écran (σ_2) de l'un de ses électrons périphérique (sphère blanche, qui se trouve sur le dernier niveau, dans cet exemple $j = 2$), ce dernier va subir une influence (des forces de répulsion) exercer par les électrons i du niveau j et $j - 1$:

$$\sigma_j = \sum \sigma_{j-i} \iff \sigma_2 = \sigma_{2-1} + \sigma_{2-2} \quad \sigma_2 = 2 \cdot (0,85) + 6 \cdot (0,35) \quad \sigma_2 = 3,8$$



Extension au modèle polyélectronique : La généralisation du modèle hydrogénoïde aux atomes polyélectroniques s'opère par la substitution systématique du numéro atomique Z par la charge nucléaire effective Z^* et du nombre quantique principal n par le nombre quantique effectif n^* dans l'ensemble des expressions des grandeurs physiques. Cette double substitution, bien qu'approchée, rend compte à la fois de l'écrantage des électrons internes et de la pénétration orbitale, et fournit des estimations remarquablement précises des propriétés atomiques.

Force coulombienne effective : La force d'attraction entre le noyau et un électron de valence, après prise en compte de l'effet d'écran, s'écrit :

$$F = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z^* e^2}{r^2}$$

où la charge nucléaire effective Z^* (sans dimension) apparaît comme un facteur multiplicatif de la charge élémentaire e . Notons que la force coulombienne ne fait pas intervenir n^* , car elle ne dépend que de la distance instantanée r au noyau.

Paramètres orbitaux effectifs : Dans ce formalisme, le rayon de l'orbitale (valeur moyenne de la distance électron-noyau) et l'énergie totale de l'électron prennent les formes adaptées suivantes :

$$r_n = \frac{h^2 \varepsilon_0}{\pi m e^2} \cdot \frac{n^{*2}}{Z^*} = a_0 \cdot \frac{n^{*2}}{Z^*}$$

où $a_0 = \frac{h^2 \varepsilon_0}{\pi m e^2} \approx 0,529 \text{ \AA}$ désigne le rayon de **Bohr**.

$$E_n = -\frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13,6 \cdot \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$$

Transitions électroniques : L'énergie mise en jeu lors d'une transition entre deux niveaux n_i et n_f ($n_f > n_i$ pour une absorption, $n_f < n_i$ pour une émission) s'exprime par :

$$|\Delta E| = 13,6 \cdot Z^{*2} \cdot \left| \frac{1}{n_f^{*2}} - \frac{1}{n_i^{*2}} \right|$$

attention : Dans cette expression, n_f^* et n_i^* sont les nombres quantiques effectifs associés aux couches finale et initiale, et non les nombres quantiques principaux réels n_f et n_i .

La longueur d'onde correspondante du rayonnement électromagnétique émis ou absorbé est alors donnée par la relation :

$$\lambda = \left[Z^{*2} \cdot R_H \cdot \left(\frac{1}{p^{*2}} - \frac{1}{n^{*2}} \right) \right]^{-1}$$

où $R_H \approx 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ représente la constante de RYDBERG pour l'atome d'hydrogène, et où p^* et n^* désignent respectivement les nombres quantiques effectifs inférieur et supérieur ($p^* < n^*$).

Ces expressions, bien que dérivées d'un modèle à un électron, fournissent des estimations quantitatives satisfaisantes pour de nombreux atomes polyélectroniques, particulièrement pour décrire :

- les énergies d'ionisation successives.
- les spectres d'émission des atomes alcalins (où l'électron de valence est faiblement lié au noyau).
- les tendances périodiques des rayons atomiques et covalents.

La limitation principale réside dans l'absence de prise en compte explicite de la répulsion interélectronique et des effets d'échange, qui nécessiteraient un traitement par des méthodes plus élaborées (Hartree-Fock, interaction de configuration).

Remarques : L'évolution de Z^* dans le tableau périodique obéit à une double tendance :

- **Le long d'une période (ligne) :** Z^* **croît** régulièrement de la gauche vers la droite, car l'augmentation du numéro atomique Z n'est que partiellement compensée par un effet d'écran quasi-stationnaire.
- **Le long d'un groupe (colonne) :** Z^* **décroît** lorsqu'on descend dans la classification, l'accroissement du nombre quantique principal n s'accompagnant d'un effet d'écran plus important exercé par les électrons internes.

Exemples concrets « biomédicaux » : La pertinence de la charge nucléaire effective dépasse largement le cadre de la chimie théorique pour trouver des applications concrètes en sciences biomédicales :

- **Le fer dans l'hémoglobine.** L'ion Fe^{2+} ($Z = 26$, configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$) possède une charge nucléaire effective $Z^* = 6,25$ pour ses électrons $3d$ (calcul détaillé : $\sigma = 5 \times 0,35 + 18 \times 1,00 = 19,75$, d'où $Z^* = 26 - 19,75 = 6,25$). Cette valeur relativement élevée se traduit par des orbitales $3d$ contractées, favorisant une liaison forte avec les atomes donneurs d'électrons comme l'azote des cycles porphyriniques et le dioxygène. C'est cette propriété qui permet à l'hémoglobine de fixer réversiblement O_2 : le fer doit être suffisamment attracteur pour capter O_2 , mais pas trop pour pouvoir le libérer dans les tissus.
- **La réactivité comparée des halogènes en pharmacie.** Le fluor ($Z = 9$, $Z_{2p}^* = 5,20$) et l'iode ($Z = 53$, $Z_{5p}^* = 7,60$) illustrent l'importance de distinguer charge effective et électronégativité. Bien que l'iode possède un Z^* supérieur à celui du fluor, son électron de valence se trouve sur la couche $n = 5$, beaucoup plus éloignée du noyau que la couche $n = 2$ du fluor. Résultat : l'attraction réelle ressentie par un électron supplémentaire est plus faible pour l'iode, d'où une électronégativité moindre (2,66 pour I contre 3,98 pour F sur l'échelle de Pauling). Cette différence explique pourquoi les dérivés iodés sont plus stables et moins réactifs que leurs analogues fluorés, une propriété mise à profit dans de nombreux agents de contraste radiologiques et antiseptiques.

Exemple concret sur l'atome de sodium ($Z = 11$) : Prenons l'électron de valence du sodium, situé sur la couche $3s$ (configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$). Cet électron est partiellement masqué de l'attraction du

noyau par les électrons des couches internes.

Appliquons les règles de Slater pour un électron de type ns ou np (appartenant au groupe $[3s, 3p]$) :

- Contribution des autres électrons du même groupe $[3s, 3p]$: l'électron $3s$ étant seul dans ce groupe, cette contribution est nulle ($0 \times 0,35 = 0$).
- Contribution des électrons des couches $(n-1)$, soit $[2s, 2p]$ (8 électrons) : $8 \times 0,85 = 6,80$.
- Contribution des électrons des couches $(n-2)$ et inférieures, soit $[1s^2]$ (2 électrons) : $2 \times 1,00 = 2,00$.

La constante d'écran totale σ est donc :

$$\sigma = 0 + 6,80 + 2,00 = 8,80$$

La charge nucléaire effective ressentie par l'électron $3s$ est alors :

$$Z^* = Z - \sigma = 11 - 8,80 = 2,20$$

Interprétation physique : La valeur obtenue $Z^* = 2,2$ signifie que l'électron $3s$ du sodium évolue dans un potentiel central effectif équivalent à celui d'un noyau de charge $+2,2 \times e$. Cela traduit une atténuation incomplète de l'attraction nucléaire par les électrons internes. Dans le cadre du modèle hydrogénoïde corrigé selon Slater, l'énergie de cet électron s'écrit :

$$E_{3s} = -\mathcal{R} \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}, \quad \text{avec } \mathcal{R} = 13,6 \text{ eV (énergie de Rydberg)}, \quad n^* = 3$$

L'application numérique donne (pour $n = 3$, $n^* = 3,0$) :

$$E_{3s} = -13,6 \times \frac{(2,20)^2}{3^2} = -13,6 \times 0,538 \approx -7,31 \text{ eV}$$

L'énergie d'ionisation expérimentale du sodium vaut $E_I = 5,14 \text{ eV}$. L'écart avec notre estimation s'explique par le caractère approximatif des règles de Slater, qui négligent notamment les effets de corrélation électronique et d'échange.

Pour le sodium ($n = 3$), on a $n^* = 3$, donc la correction de n^* n'apparaît pas. En revanche, pour le potassium ($n = 4$, $n^* = 3,7$) ou le calcium ($n = 4$, $n^* = 3,7$), l'utilisation de n^* est indispensable pour obtenir une estimation correcte de l'énergie d'ionisation (voir l'illustration numérique ci-dessus).

À titre de comparaison, un électron unique soumis à un potentiel coulombien de charge $+1$ aurait pour énergie, à $n = 3$:

$$E_{n=3}^{(Z=1)} = -13,6 \times \frac{1^2}{9} \approx -1,51 \text{ eV}$$

L'énergie bien plus basse (en valeur algébrique) obtenue avec $Z^* = 2,2$ ($-7,31 \text{ eV}$ au lieu de $-1,51 \text{ eV}$) illustre quantitativement l'influence de la charge effective : l'électron $3s$ est bien plus lié que ne le laisserait supposer une simple charge $+1$, ce qui justifie l'énergie d'ionisation mesurée, intermédiaire entre celle d'un hydrogénoïde de charge $+1$ et celle d'un hydrogénoïde de charge $+2$.

Pour relier directement l'énergie d'ionisation à la charge effective, on peut écrire :

$$E_I = -E_{3s} = \mathcal{R} \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$$

Ce qui donnerait avec notre estimation :

$$E_I \approx 13,6 \times \frac{4,84}{9} \approx 7,31 \text{ eV}$$

La valeur expérimentale ($5,14 \text{ eV}$) correspondrait quant à elle à une charge effective légèrement plus faible :

$$Z_{\text{exp}}^* = \sqrt{\frac{E_I^{\text{exp}} \times n^{*2}}{\mathcal{R}}} = \sqrt{\frac{5,14 \times 9}{13,6}} = \sqrt{3,40} \approx 1,84$$

Cet écart entre $Z^* = 2,20$ (Slater) et $Z_{\text{exp}}^* \approx 1,84$ illustre les limites du modèle simple de Slater, qui surestime légèrement l'écran pour les électrons de valence des éléments légers.

1.3. L'insuffisance du modèle de Bohr

Le modèle de Bohr reproduit avec succès les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes (comme He^+ ou Li^{2+}), via la formule :

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

Cependant, il se révèle rapidement incapable de décrire les atomes à plusieurs électrons, et ce pour plusieurs raisons fondamentales :

- Il néglige totalement les interactions entre électrons (répulsion coulombienne), pourtant essentielles dans les atomes polyélectroniques.
- Il permet de calculer les longueurs d'onde des raies, mais pas leur **intensité**, qui dépend de probabilités de transition.
- Il échoue à expliquer des phénomènes comme l'**effet Zeeman** (dédoublment des raies spectrales sous champ magnétique), car il ignore l'existence du spin de l'électron.
- Enfin, la notion d'orbite électronique bien définie est incompatible avec le principe de dualité onde-particule proposé par Louis de Broglie en 1924.

La révolution de la mécanique quantique

L'équation de Schrödinger (1926) marque une rupture conceptuelle profonde. Elle abandonne la description déterministe de trajectoires pour adopter une approche probabiliste. L'état de l'électron n'est plus décrit par une orbite, mais par une **fonction d'onde** $\psi(\vec{r}, t)$. Le carré de son module, $|\psi|^2$, représente la densité de probabilité de présence de l'électron en un point de l'espace. C'est ce qu'on appelle une **orbitale atomique**. Cette interprétation est en parfait accord avec le principe d'incertitude de Heisenberg :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

qui stipule qu'il est impossible de connaître avec précision à la fois la position et la quantité de mouvement d'une particule, rendant caduque l'idée même de trajectoire.

1.3.1. l'équation de Schrödinger :

En 1926 **Schrödinger** établit l'équation du mouvement associé à l'électron de l'atome d'hydrogène.

$$(E_c + E_p)\Psi = (E_t)\Psi \iff -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \Psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \Psi = E_t \Psi$$

ou, elle s'écrit :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \Psi + (E_p - E_t)\Psi = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + (E_p - E_t)\Psi = 0$$

Avec :

- Ψ : fonction d'onde, dépend de trois variables x, y, z que l'on appelle les variables d'espace.
- ∇ : l'opérateur de Laplace, énergie cinétique associé au mouvement de l'électron.
- h : Constante de Plank.
- E_t : énergie totale.
- E_p : énergie potentielle.
- m : masse de l'électron.

Remarque : un nouveau terme apparaît Ψ que nous écrivons $\Psi(x, y, z)$, c'est la fonction d'onde associée à l'électron ou onde associée à l'électron, conformément au postulat de **Louis Victor De Broglie**.⁽²⁰⁾

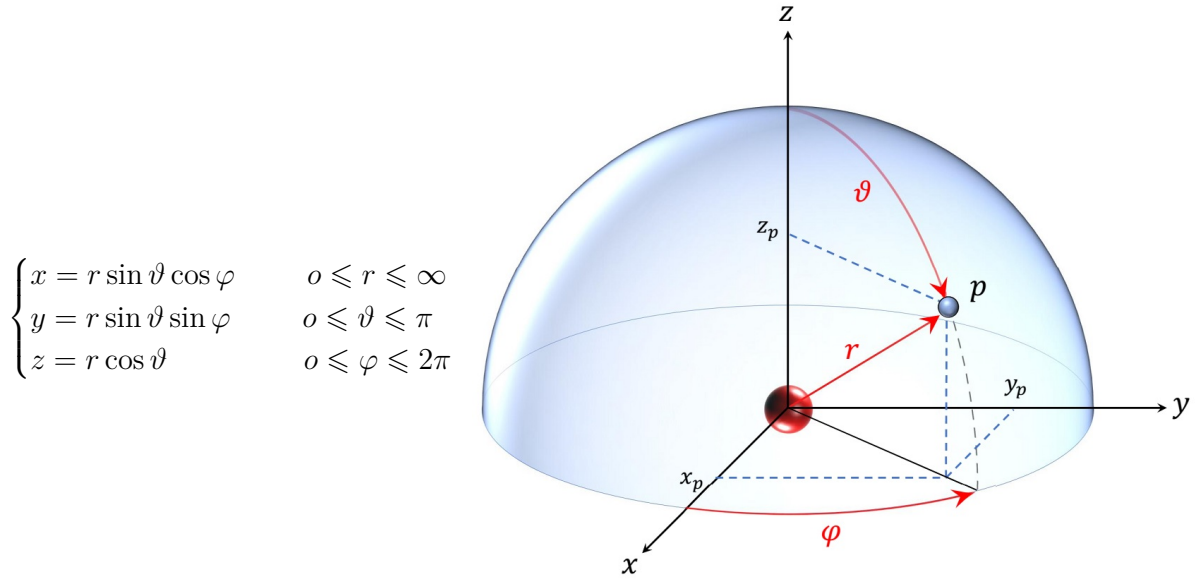
Avec cette approche on va remplacer la notion classique de position exacte à un instant t , par la notion de probabilité de présence élémentaire dP à l'intérieur de ce volume dV , Cette probabilité s'exprime par la relation suivante .

$$\frac{dP}{dV} = |\Psi(x, y, z)|^2$$

Si on veut calculer la probabilité de présence de la particule $P(V)$ à l'intérieur d'un volume fini, il faut procéder à une intégration sur ce volume de la probabilité élémentaire.

$$P(V) = \int_v |\Psi(x, y, z)|^2 dv$$

Pour résoudre cette équation différentielle à trois variables, il faut remplacer les coordonnées cartésiennes (x, y, z) par des coordonnées sphérique polaires (r, ϑ, φ) .



Cette figure présente les coordonnées polaires sphériques pour une particule confinée à la surface d'une sphère.

Remarque : $\Psi(x, y, z)$ la fonction d'onde n'a pas de signification physique.

En Cartésienne :

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

En sphérique :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

pour rendre l'équation plus simple à résoudre on sépare ses variables et on aura trois équations différentielle à une seul variable, pour l'atome d'hydrogène par exemple.

$$E_t \Psi(r) = E_c + E_p = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \Psi(r)$$

$$E_t \Psi = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \left[\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \Psi(r)$$

l'expression mathématique de la fonction d'onde de l'hydrogène s'écrit en deux parties la Radial $R(r)$ et L'angulaire $Y(\vartheta, \varphi)$.

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = \underbrace{R(r)}_{n, \ell} \overbrace{P(\vartheta) F(\varphi)}^{\ell, m} = R_{n, \ell}(r) Y_{\ell, m}(\vartheta, \varphi)$$

$$R_{n\ell}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}} e^{-r/(na_0)} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

$$Y_{\ell, m}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \cdot \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos \vartheta) \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\varphi}$$

Avec :

- a_0 : Rayon de Bohr .
- r : distance électron - noyau à l'instant t
- $L_{n+\ell}^{2\ell+1}$ et P_ℓ^m : Polynômes de Legendre (des solutions particulières de l'équation).
- n, m, ℓ des nombres quantiques.

il existe une infinité de solutions à cette équation, et les seules retenues sont celles qui ont une signification physique, ce qui impose des propriétés bien précises à cette densité de probabilité dans son domaine de définition. les solutions de l'équation de **Schrödinger** : $\Psi_1, \Psi_2, \dots \Psi_n$, sont admet que pour certaines valeurs bien définies de l'énergie électronique totale $E_1, E_2 \dots E_n$.

Au niveau d'énergie E_1 (état fondamental) caractérisé par $n = 1$ la solution de l'équation fait correspondre la fonction d'onde Ψ_1 .

$$a_0 = \frac{h^2 \varepsilon_0}{m \pi e^2}$$

$$E_1 = -\frac{e^2}{8 \pi \varepsilon_0 a_0}$$

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \cdot e^{-\left(\frac{r}{a_0}\right)}$$

On constate que la fonction d'onde Ψ_1 ne dépend que d'une seule variable d'espace r , puisque les deux autres variables d'espace ϑ, φ n'apparaissent pas dans son expression. Mais les autres solutions de l'équation de Schrödinger, associées aux niveaux d'énergie $n = 2, 3 \dots$ etc, sont de la forme $\Psi_i(r, \vartheta, \varphi)$. Cette dépendance en ϑ, φ introduit au cours de la résolution de l'équation deux autres nombres quantiques appelés ℓ et m , associés respectivement à chacune de ces variables.

donc : la fonction Ψ c'est la solution de l'équation de **Schrödinger**, elle dépend des trois variables n, ℓ et m , nommées les nombres quantiques.

1.3.2. Les nombres quantiques

La fonction d'onde de l'électron dépend de trois coordonnées spatiales, qu'elles soient cartésiennes (x, y, z) ou sphériques (r, ϑ, φ) . Ces dernières sont utilisées lors de la résolution de l'équation de Schrödinger, ce qui conduit naturellement à l'introduction de trois nombres quantiques. L'orbitale est définie par les trois premiers nombres quantiques :

- **Nombre quantique principal (n)** : c'est un nombre entier qui peut prendre des valeurs non nulles ($n \in \mathbb{N}^*$ c-à-d $1, 2, 3 \dots$), il définit le niveau (couche), la taille de l'orbitale (son rayon) et aussi son énergie.
- **Nombre quantique secondaire ou azimutal (ℓ)** : appelé aussi le nombre quantique du moment angulaire orbitale, définit le sous-niveau, la forme de l'orbitale ($\ell \in \mathbb{N}$) avec : $0 \leq \ell \leq n - 1$.
 - pour le premier niveau ($n = 1$) nous avons $\ell = 0$ (vue que $0 \leq \ell \leq n - 1$) donc nous avons une seule valeur d'une géométrie sphérique nommé l'orbitale **s** (du nom **Sharp**). Ce terme provient des spectres d'émission des métaux alcalins (Na, K...) étudiés par Rydberg (1889). La série sharp désignait des raies spectrales particulièrement nettes et étroites, correspondant aux transitions vers l'état $\ell = 0$. Sommerfeld (1916) a repris cette notation **s** pour le nombre quantique $\ell = 0$. Et pour ce qui est de la forme sphérique, elle a été découverte plus tard.
 - pour le deuxième niveau ($n = 2$) nous avons $\ell = 0, 1$, nous avons deux valeurs, deux formes géométriques, la première pour $\ell = 0$ d'une géométrie Sphérique (orbitale **s**). la deuxième pour $\ell = 1$ orbitale nommé **principal (p)**, d'une géométrie de deux lobes.
Dans les spectres des métaux alcalins, la série principale regroupait les raies les plus intenses et caractéristiques (plus importante visuellement), visibles aussi en absorption (comme le doublet sodium jaune). Rydberg les identifia en 1881 comme transitions vers $\ell = 1$. Sommerfeld conserva **p** pour $\ell = 1$.
 - pour le troisième niveau ($n = 3$) nous avons $\ell = 0, 1, 2$ donc nous avons trois formes géométriques :
pour $\ell = 0$ une forme Sphérique (l'orbitale **s**).
pour $\ell = 1$ une orbitale de type **p**.
pour $\ell = 2$ forme géométrique à quatre lobes au maximum (**Figure 1.29**), nommé **diffuse d**.
Dans les spectres alcalins, la série diffuse (étalé, flou) présentait des raies élargies et brouillées visuellement, causées par la séparation énergétique fine des niveaux atomiques (doublets/triplets) des niveaux $\ell = 2$. Kayser et Runge (1890) les distinguèrent des raies nettes. Sommerfeld attribua **d** à $\ell = 2$.
 - pour le quatrième niveau ($n = 4$), $\ell = 0, 1, 2, 3$, nous avons une orbitale de plus par rapport le troisième niveau, nommée **fondamentale**, d'une forme géométrique très spécifique (**Figure 1.32**), on dit orbitale type **f**.
Origine de **f** : Quatrième et dernière série spectrale des alcalins (découverte par Rydberg), appelée série fondamentale car complétant le schéma des 4 séries (principal, sharp, diffuse, fondamentale).
Raies à structure fine complexe, transitions vers $\ell = 3$. Sommerfeld attribua **f** à $\ell = 3$.
- **Nombre quantique tertiaire ou magnétique m, m_ℓ** : définit l'orientation des orbitales dans l'espace, ($m \in \mathbb{Z}$) et $-\ell \leq m \leq +\ell$ comme le nombre quantique précédent, m c'est un ensemble des valeurs (un intervalle).
Par exemple nous somme au troisième niveau ($n = 3$) et sur l'orbitale atomique **d** ($\ell = 2$), et $-2 \leq m \leq +2$ on trouve $m = \{-2, -1, 0, +1, +2\}$ on voit que nous avons cinq valeurs qui correspondent à cinq orientations dans l'espace et par la suite nous avons cinq orbitales atomiques de type **d** ($d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$)
- **Nombre quantique magnétique de spin s, m_s** : Les nombres quantiques dits " intrinsèques " expriment un état quantique unique d'un électron dans un atome (case quantique pour être plus précis), on trouve aussi qu'il signifie le moment angulaire intrinsèque des particules, essentiel en mécanique quantique.

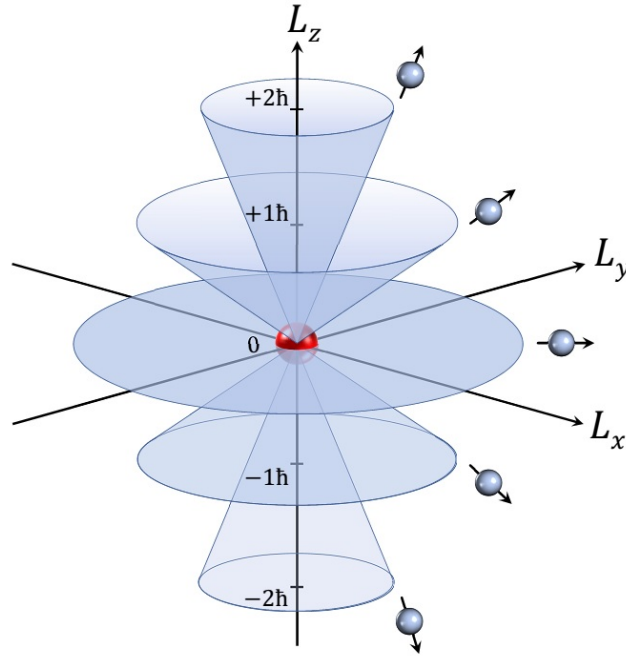
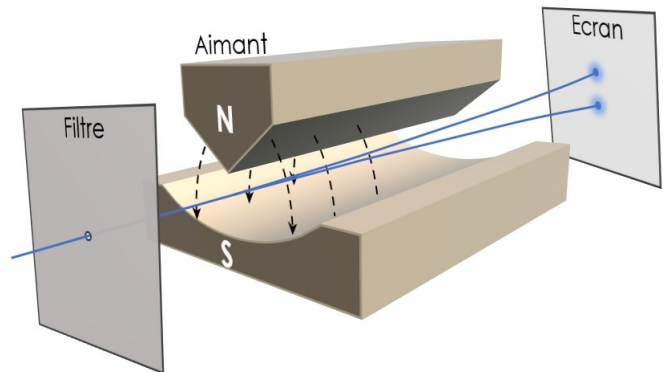


Figure 1.20 Modèle vectoriel du nombre m_ℓ pour le nombre quantique azimutal $\ell = 2$.

Expérience de Stern et Gerlach :
a montré qu'en mécanique quantique, on ne peut pas utiliser uniquement le moment angulaire L , opérateur vectoriel qui possède trois composantes, correspondant chacune aux différentes dimensions de l'espace.



Pour l'expliquer cette expérience, on doit distinguer le moment angulaire (cinétique - orbitale) propre à la rotation de l'électron autour du noyau. et le moment angulaire ou cinétique intrinsèque ou spin s (du verbe to spin qui signifie tourner sur sois) pour la rotation de la particule sur elle-même. ce nombre quantique peut prendre que deux valeurs.

$s = +1/2$ désigne un spin up, ou une flèche pointée vers le haut $\uparrow$

$s = -1/2$ désigne un spin down, ou une flèche pointée vers le bas $\downarrow$

Cela veut dire, que si on applique un champ magnétique à l'électron et qu'on le considère comme un dipôle, il va se placer soit parallèlement au champ, position la plus stable ($s = +1/2$), ou antiparallèle au champ, position la moins stable ($s = -1/2$). Ces positions correspondent à deux niveaux énergétiques.

1.4. Présentation des orbitales atomiques

La résolution de l'équation de **Schrödinger** donne une fonction d'onde Ψ , solution de l'équation. Cette fonction d'onde dépend des nombres quantiques et permet de déterminer la forme et l'énergie des orbitales atomiques.

1.4.1. Orbitale s (sharp) :

Pour cet orbitale nous allons prendre des cas simple $n = \{1, 2, 3\}$ pour, $\ell = 0$ et $m = 0$ qui correspond a la fonction $\Psi_{n,0,0}$. Nous avons vue que la fonction d'onde est repartie en deux partie partie radiale $R_{n,\ell}(r)$ (définis la taille de l'orbitale) et partie angulaire $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$ (définis la forme de l'orbitale).

Exemple : On prend les quatre premiers niveaux et on voit ce qu'ils contiennent comme sous-niveaux.

Tableau 1.4 Les nombres quantiques et les orbitales atomiques

n	$0 \leq \ell \leq n-1$	$-\ell \leq m \leq +\ell$	Remarque
1	0	0	Pour le premier niveau, $\ell = 0$ une seule valeur nulle donc une seule orbitale atomique d'une symétrie sphérique. $m_\ell = 0$ une seule orientation dans l'espace donc une seule case quantique
2	0	0	$2s$
	1	-1, 0, +1	Pour le deuxième niveau, et la deuxième valeur $\ell = 1$, présente une orbitale atomique de type p . m_ℓ a trois valeurs pour trois orientations dans l'espace donc trois cases quantiques p (p_x, p_y, p_z)
3	0	0	$3s$
	1	-1, 0, +1	$3p$
	2	-2, -1, 0, +1, +2	Le troisième niveau, et pour la troisième valeur $\ell = 2$, présente une orbitale atomique de type d . m_ℓ présente cinq valeurs pour cinq orientations dans l'espace, donc cinq cases quantiques d ($d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$)
4	0	0	$4s$
	1	-1, 0, +1	$4p$
	2	-2, -1, 0, +1, +2	$4d$
	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	Le quatrième niveau, la quatrième valeur $\ell = 3$, présente une orbitale atomique de type f . m_ℓ , sept valeurs donc sept cases quantiques $f_{z^3}, f_{yz^2}, f_{yz^2}, f_{xyz}, f_{x(x^2-3y^2)}, f_{z(x^2-y^2)}, f_{y(3x^2-y^2)}$

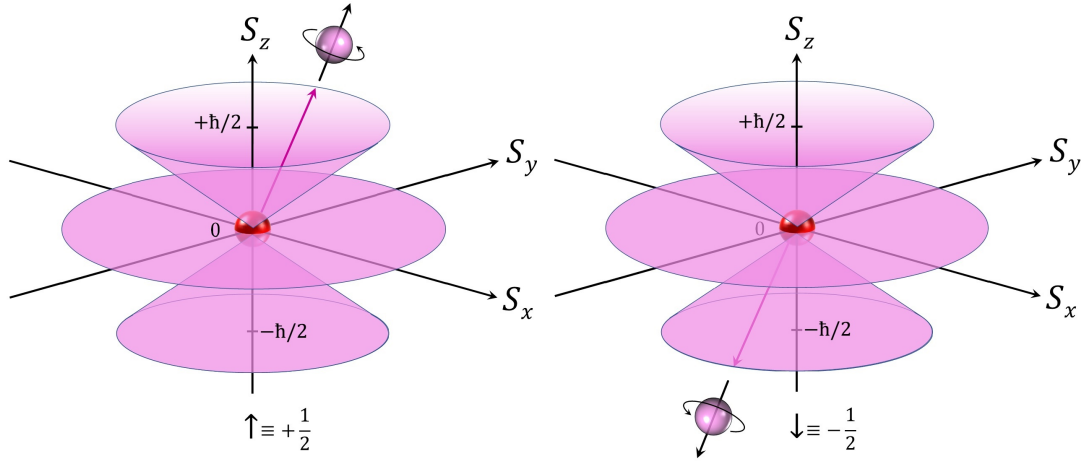


Figure 1.21 Modèle vectoriel du nombre quantique magnétique de spin up (à gauche) et down (à droite).

$$\Psi_{(n,\ell,m)} = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \iff \Psi_{(n,0,0)} = R_{n,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \phi)$$

Donc :

$$\Psi_{(1,0,0)} = R_{1,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \phi) = 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \cdot e^{-\left(\frac{r}{a_0}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\Psi_{(2,0,0)} = R_{2,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-\left(\frac{r}{2a_0}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\Psi_{(3,0,0)} = R_{3,0}(r) \cdot Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{1}{3a_0^3}} \cdot \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) \cdot e^{-\left(\frac{r}{3a_0}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

nous remarquons que les $\Psi_{n,0,0}$ dépend que de r et elles ont la partie angulaire identique et constante $= (1/4\pi)^{1/2}$ donc les orbitales de type s ont une forme sphérique. Pour justifier ces remarques on va les exprimer par la densité de probabilité $|\Psi(r)|^2$ (c'est la notion de trouver la particule sur r ($0 \leq r \leq \infty$)), et d'utiliser la probabilité $Pr_n(r)$ de trouver la particule dans un volume V autour de r .

$$Pr_n = |\Psi_{n,0,0}|^2 \cdot 4\pi r^2$$

D'où vient le $4\pi r^2$?

On sait que le volume d'une sphère de rayon r est donné par :

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Si on augmente le rayon d'une quantité infinitésimale dr , le volume augmente d'une quantité dV . Cette augmentation correspond au volume d'une fine **coquille sphérique** située entre r et $r + dr$.

Mathématiquement, ce volume dV est obtenu en dérivant V par rapport à r :

$$\frac{dV}{dr} = \frac{d}{dr} \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \right) = 4\pi r^2$$

Ainsi :

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

Le terme $4\pi r^2$ représente donc **la surface de la sphère** de rayon r , et multiplié par dr (l'épaisseur), il donne le volume de la coquille sphérique.

Remarque : On peut trouver dans quelques ouvrages une simplification portée à ces équations :

$$\rho = \frac{r}{a_0} \quad (\text{avec } a_0 = 0.53 \text{ \AA} \text{ comme unité atomique})$$

On va écrire l'équation de probabilité sous la forme suivante :

$$Pr_{ns} = |\Psi_{(n,0,0)}|^2 \cdot 4\pi r^2 = [R_{n,0}(r)]^2 \cdot [Y_{0,0}(\theta, \phi)]^2 \cdot 4\pi r^2$$

$$Pr_{1s} = |\Psi_{1,0,0}|^2 \cdot 4\pi r^2 = \frac{4\rho^2}{a_0} \cdot e^{-\left(\frac{2\rho}{1}\right)}$$

$$Pr_{2s} = |\Psi_{2,0,0}|^2 \cdot 4\pi r^2 = \frac{\rho^2}{8a_0} \cdot (2 - \rho)^2 \cdot e^{-\left(\frac{2\rho}{2}\right)}$$

$$Pr_{3s} = |\Psi_{3,0,0}|^2 \cdot 4\pi r^2 = \frac{\rho^2}{4920,75 \cdot a_0} \cdot (27 - 18\rho + 2\rho^2)^2 \cdot e^{-\left(\frac{2\rho}{3}\right)}$$

nous allons tracer ces fonctions ce qui se résume à tracer juste la partie radiale. sur le fait que le produit entre la partie angulaire et $4\pi r^2$ va produire un r^2 qui va s'ajouter à la partie radiale, la fonction devient principalement en fonction de r (une fonction radiale). Dans notre exemple, chaque fonction R_n présente l'orbitale ns (n : niveau).

Remarque :

1s	1 pic	$r = a_0$	identique par rapport le model de Bohr
2s	2 pics	$r = 5 a_0$	4 a_0 dans le model de Bohr
3s	3 pics	$r = 13 a_0$	9 a_0 dans le model de Bohr

On prend le cas de 1s, la distance qui exprime une probabilité importante vaut $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ (c'est l'endroit le plus probable de trouver l'électron). Mais la distance moyenne $\langle r \rangle$ est donnée par l'expression suivante.

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r \cdot Pr(r) \cdot dr = \frac{3}{2}a_0 = 0,79 \text{ \AA}$$

Distance moyenne à l'équilibre (force d'attraction égale à force centrifuge).

Remarque : De part sa signification physique, la densité de probabilité impose des propriétés suivantes à la fonction d'onde.

- Etre de carré sommable, ne doit pas tendre vers l'infini dans son domaine de définition.
- Etre continue dans son domaine de définition, ne prendre qu'une seule valeur en un point.
- La dérivée première doit être continue dans son domaine de définition.

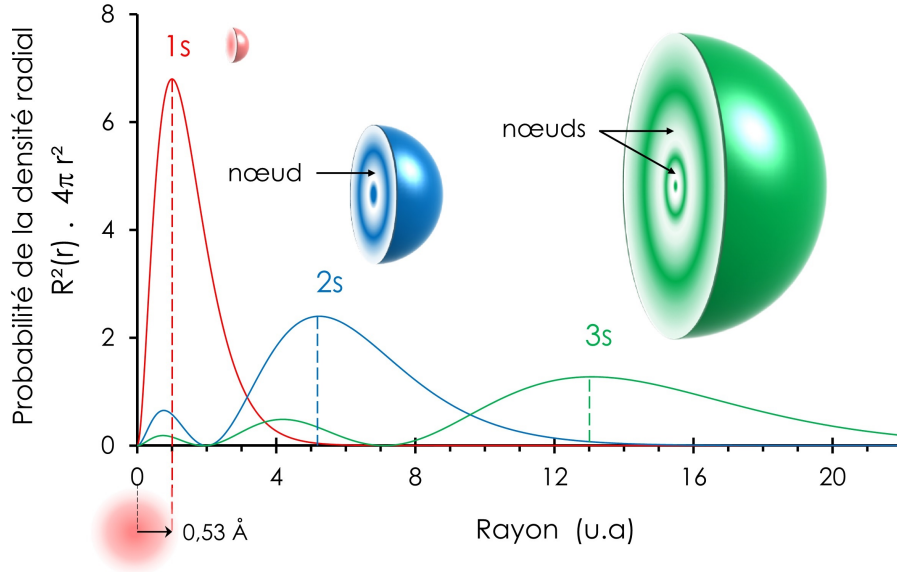


Figure 1.22 Probabilité de présence de l'électron pour les orbitales atomiques 1s, 2s et 3s.

○ la fonction doit être normalisée. Ceci signifie que la fonction décrit un objet qui existe quelque part dans son domaine de définition.

$$Pr(r, \vartheta, \varphi) = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{n,\ell,m}|^2 r^2 \cdot \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi = 1$$

1.4.2. Orbitale p (principal) :

Les orbitales *p* sont caractérisées par un nombre quantique secondaire (azimutale) $\ell = 1$ et $m_\ell = \{-1, 0, +1\}$ valable pour les niveaux supérieurs à un ($n > 1$). on prend l'exemple de l'orbitale p du deuxième niveau.

$$\Psi_{(2,1,0)} = R_{2,1}(r) \cdot Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \cdot \rho e^{-\left(\frac{\rho}{2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$$

$Y_{1,0}(\vartheta, \varphi)$ est indépendant de φ , donc on a une symétrie par rapport à l'axe z .

$Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) = 0$ Si $\vartheta = 90^\circ$ donc $\Psi_{2,1,0} = 0$ sur le plan z ce dernier sera appelé plan nodal (plan où la densité de probabilité de présence de l'électron est nulle).

Si $m = -1$ on a une symétrie par rapport à l'axe x , donc l'orbitale est appelée $p(x)$ ou p_x .

$$\Psi_{(2,1,-1)} = R_{2,1}(r) \cdot Y_{1,-1}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \cdot \rho e^{-\left(\frac{\rho}{2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$$

Si $m = +1$ on a une symétrie par rapport à l'axe y , donc c'est l'orbitale $p(y)$ ou p_y .

$$\Psi_{(2,1,+1)} = R_{2,1}(r) \cdot Y_{1,+1}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \cdot \rho e^{-\left(\frac{\rho}{2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$$

Nous allons faire la même simplification d'équation afin d'avoir une information sur la taille de cette orbitale (avec $\rho = r/(a_0)$ $a_0 = 1 \text{ u.a.}$ comme unité atomique, sachant que $a_0 = 0.53 \text{ Å}$), en traçant la courbe de probabilité d'une densité radiale (R_n) $^2 4\pi r^2 = fct(r)$.

$$Pr_{2p} = |\Psi_{2,1,0}|^2 \cdot 4\pi r^2 = \frac{\rho^4}{8a_0} \cdot e^{-\left(\frac{2\rho}{2}\right)} \cdot \cos^2 \vartheta$$

$$Pr_{3p} = |\Psi_{3,1,0}|^2 \cdot 4\pi r^2 = \frac{\rho^2}{820,12 \cdot a_0} (6\rho - \rho^2)^2 \cdot e^{-\left(\frac{2\rho}{3}\right)} \cos^2 \vartheta$$

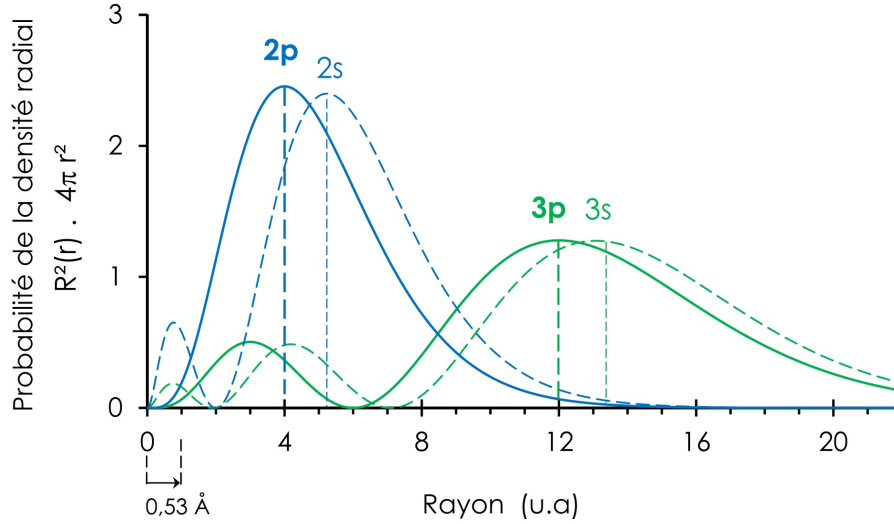


Figure 1.23 Probabilité de présence de l'électron pour les orbitales atomiques $2s$, $2p$, et $3s$, $3p$.

Remarque :

Concernant la taille de l'orbitale (le rayon pour être précis) nous remarquons sur les courbes que la distance la plus probable de trouver l'électron sur l'orbitale s ou p est à peu près identique ($4 a_0$ pour le $2p$ et $5 a_0$ pour le $2s$) et ($12 a_0$ pour le $3p$ et $13 a_0$ pour le $3s$).

Concernant la forme géométrique de l'orbitale, nous allons traiter la partie angulaire de la fonction d'onde en l'occurrence $Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$. pour mieux visualiser cette dernière c'est à travers une courbe polaire. Le rayon unitaire (à $\cos 0^\circ$) est dessiné et à partir du centre, plusieurs autre rayons sont dessinés sous différents angles (de 0° à 360°).

on prend le cas le plus simple celui de l'orbitale $2p$ de l'axe z . sa fonction angulaire est simple $Y_{1,0} = \cos \vartheta$ (dans ce cas $\cos \vartheta$ présente la distance qui sépare noyau de l'électron).

ϑ	0	30	60	90	...	120	150	210	...	300	360
$\cos \vartheta$	1	0.866	0.500	0.000	...	-0.500	-0.866	-0.866	...	0.500	1

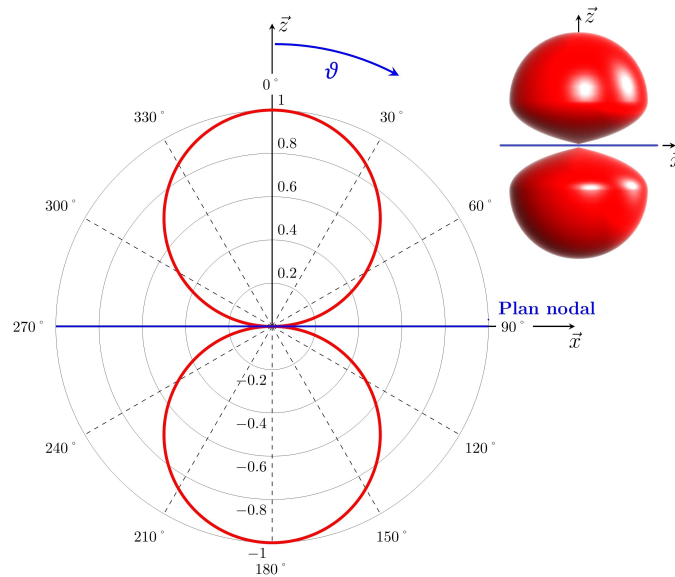


Figure 1.24 graphiques en coordonnées polaires ou sphériques de l'orbitale p .

Nous remarquons que la forme de l'orbitale p constitué de deux lobes symétrique séparé par un plan nodal. celle du haut (au-dessus le plan nodal) avec des valeurs positives, et celle du bas avec des valeurs négatives, et par conséquent le signe de la fonction d'onde est due au signe la partie angulaire.

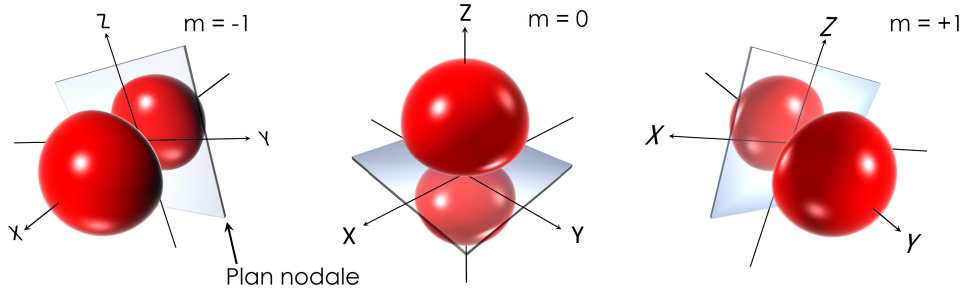


Figure 1.25 Présentation tridimensionnelle des orbitales p .

1.4.3. Orbitale d (diffuse) :

Les orbitales d sont caractérisées par un nombre quantique secondaire (azimutale) $\ell = 2$ et $m_\ell = \{-2, -1, 0, +1, +2\}$ valable pour les niveaux supérieurs à deux ($n > 2$). on prend l'exemple de l'orbitale $3d_{z^2}$ pour tracer la courbe de probabilité radiale afin de déduire la taille.

$$Pr_{3d} = |\Psi_{3,2,0}|^2 \cdot 4\pi r^2 = \left[\frac{4}{81\sqrt{30}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \rho^2 \cdot e^{-\left(\frac{\rho}{3}\right)} \right]^2 \cdot \left(\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cdot 3 \cos^2 \vartheta - 1 \right)^2 \cdot 4\pi r^2$$

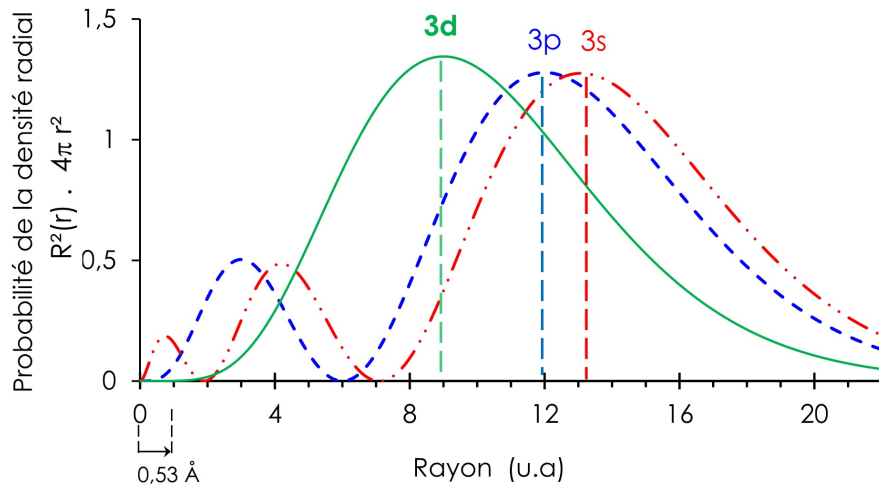


Figure 1.26 Probabilité de présence de l'électron pour les orbitales atomiques $3s$, $3p$ et $3d$.

Nous remarquons sur la courbe suivante que sur le niveau trois, le rayon de l'orbitale s est supérieur à celui de p , et ce dernier est supérieur à celui de l'orbitale d ($13 a_0 > 12 a_0 > 9 a_0$).

Pour la forme géométrique, nous utilisons la courbe polaire au coordonné sphérique de la partie angulaire ($Y_{(2,0)}$) de la fonction d'onde (NB : juste avec la variation de l'angle ϑ).

$$Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) = P_{\ell,m}(\vartheta) F_m(\varphi)$$

$$F_0(\varphi) = \sqrt{2} \quad F_m(\varphi) = \sqrt{2} \cos(m\varphi) \quad F_{-m}(\varphi) = \sqrt{2} \sin(m\varphi)$$

$$P_{2,0}(\vartheta) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad P_{2,\pm 1}(\vartheta) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} (\cos \vartheta \cdot \sin \vartheta) \quad P_{2,\pm 2}(\vartheta) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} (\sin^2 \vartheta)$$

La forme géométrique de l'orbitale $3d_{x^2}$ qui occupe l'axe z est bien spécifique, deux lobes ovales centrés par un anneau, les deux parties sont séparées par deux plans nodaux d'une forme conique, avec un angle au sommet de $2 \times 54.74^\circ$. nous allons prendre un autre exemple et une autre équation, il s'agit de l'orbitale $3d_{xz}$. comme l'exemple précédent, on utilise la partie angulaire sans qu'on prenne en considération la partie imaginaire.

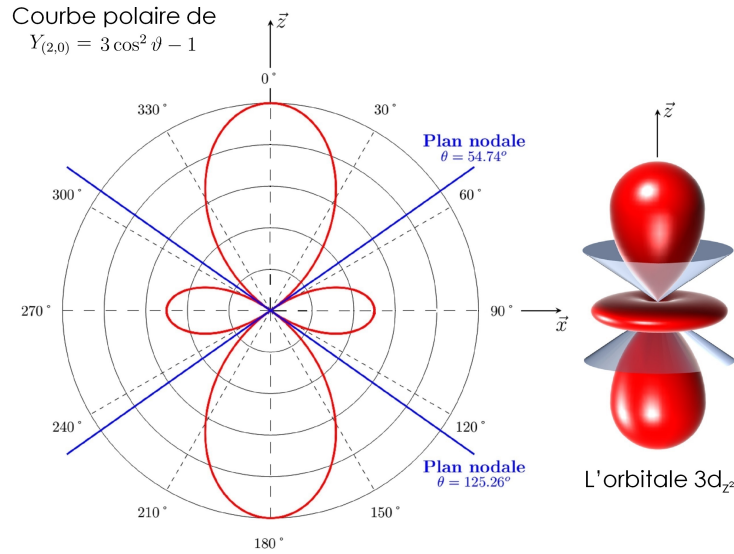


Figure 1.27 graphiques en coordonnées polaires ou sphériques de l'orbitale $3d_{z^2}$.

$$Pr_{3d} = |\Psi_{3,2,1}|^2 \cdot 4\pi r^2 = \left[\frac{4}{81\sqrt{30}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \rho^2 \cdot e^{-\left(\frac{\rho}{3}\right)} \right]^2 \cdot \left(\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi \right)^2 \cdot 4\pi r^2$$

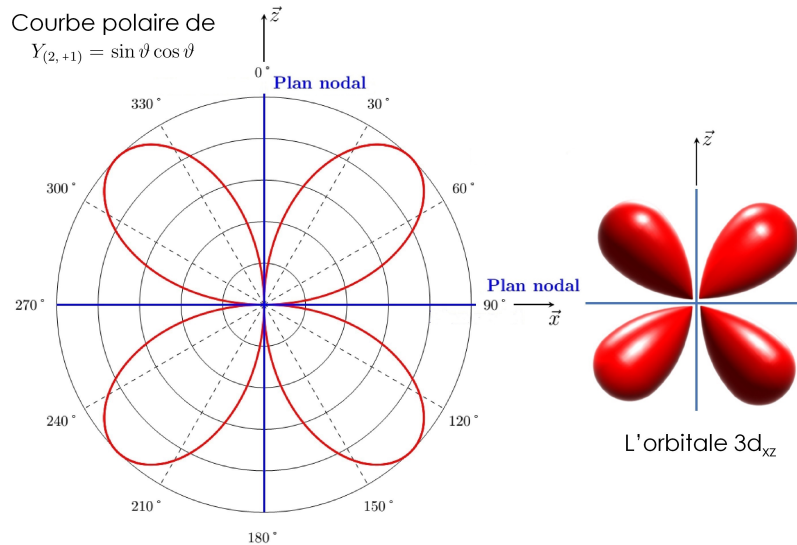


Figure 1.28 graphiques en coordonnées polaires ou sphériques de l'orbitale $3d_{xz}$.

Contrairement à l'orbitale s ou les orbitales p qui se ressemblent (sphérique ou deux lobes ovale), les orbitales atomique de type d ont tous leur propre symétrie dictée par l'équation angulaire qui change en fonction du nombre quantique azimutale et magnétique.

1.4.4. Orbitale f (fondamental) :

Les orbitales f sont caractérisées par un nombre quantique secondaire (azimutale) $\ell = 3$, ce qui donne les valeurs suivantes $m_\ell = \{-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3\}$ valable pour les niveau supérieur à trois ($n > 3$). on prend l'un des orbitales, on trace la courbe de probabilité radial afin de déduire la taille de cet orbitale.

Nous remarque sur cette courbe que sur le niveau quatre ($n=4$), le rayon de l'orbitale f est le plus petit entre les quatre ($s(25 a_0) > p(23 a_0) > d(21 a_0) > f(16 a_0)$).

Pour la forme géométrique, nous utilisons la courbe polaire au coordonnés sphériques de la fonction angulaire

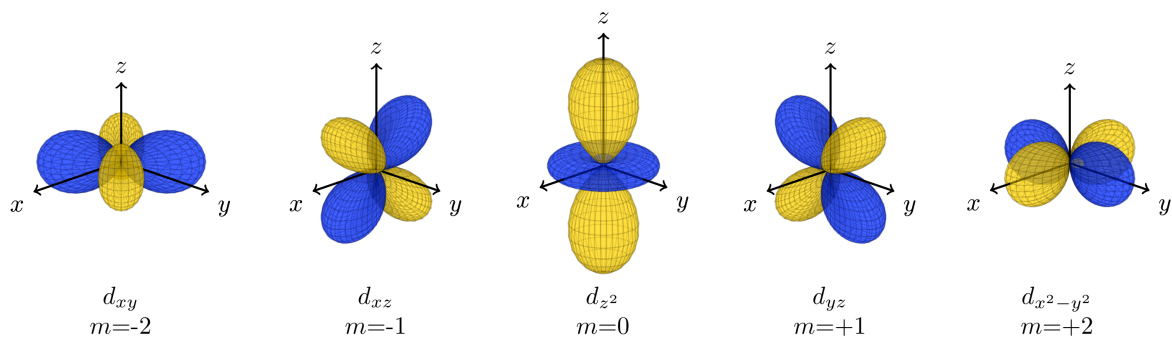


Figure 1.29 Présentation tridimensionnelle des orbitales d .

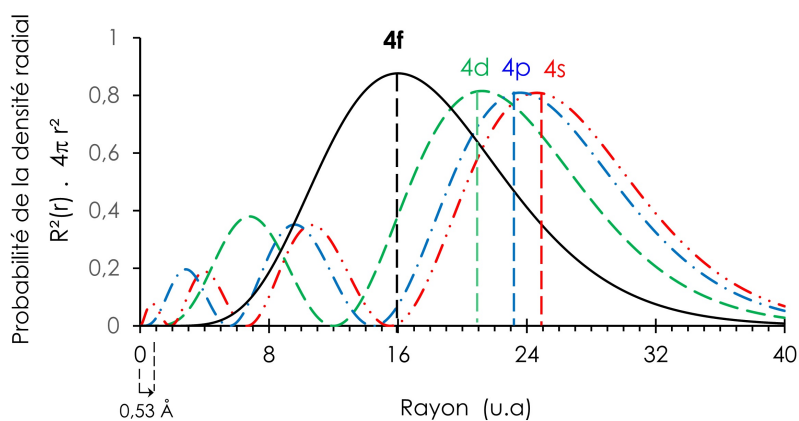


Figure 1.30 Probabilité de présence de l'électron pour les orbitales atomiques $4s$, $4p$, $4d$ et $4f$.

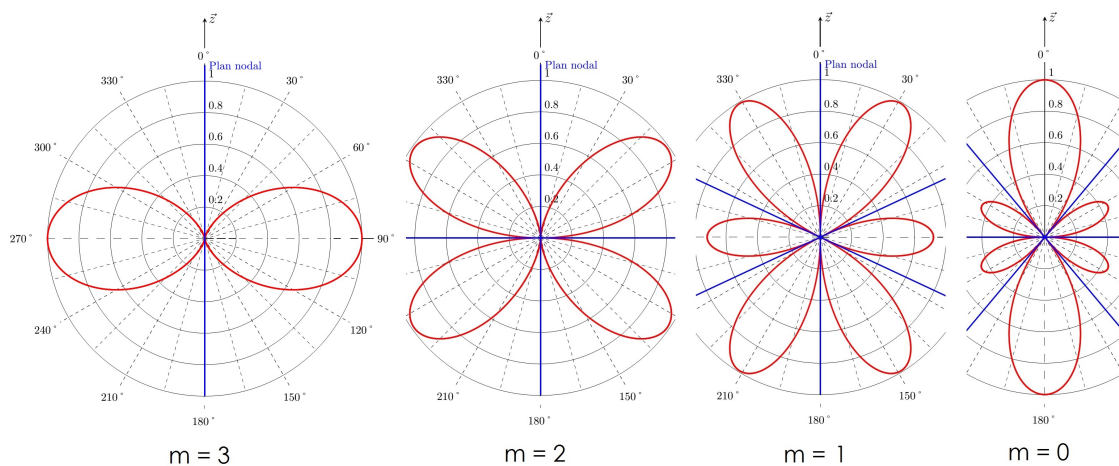


Figure 1.31 graphiques en coordonnées polaires ou sphériques de l'orbitale f .

($P_{3,m}(\vartheta)$) une partie de la fonction d'onde(**NB** : juste avec la variation de l'angle ϑ).

nous remarquons une nette différence entre les orbitales f pour voir d'avantage cette différence il faut passer à une présentation tridimensionnelle de la fonction angulaire $V_{3,m}(\vartheta, \varphi)$ en fonction des deux angles.

1.5. Remplissage des orbitales atomiques

Les électrons se placent autour du noyau en respectant quelques règles dites de stabilité.

1.5.1. La règle de Klechkowski

Établie par **Vsevolod Klechkowski**,⁽²¹⁾ un chimiste russe, on la trouve également appelée règle de **Madelung** (du nom d'Erwin Madelung, un physicien allemand). C'est une méthode empirique permettant de prédire avec

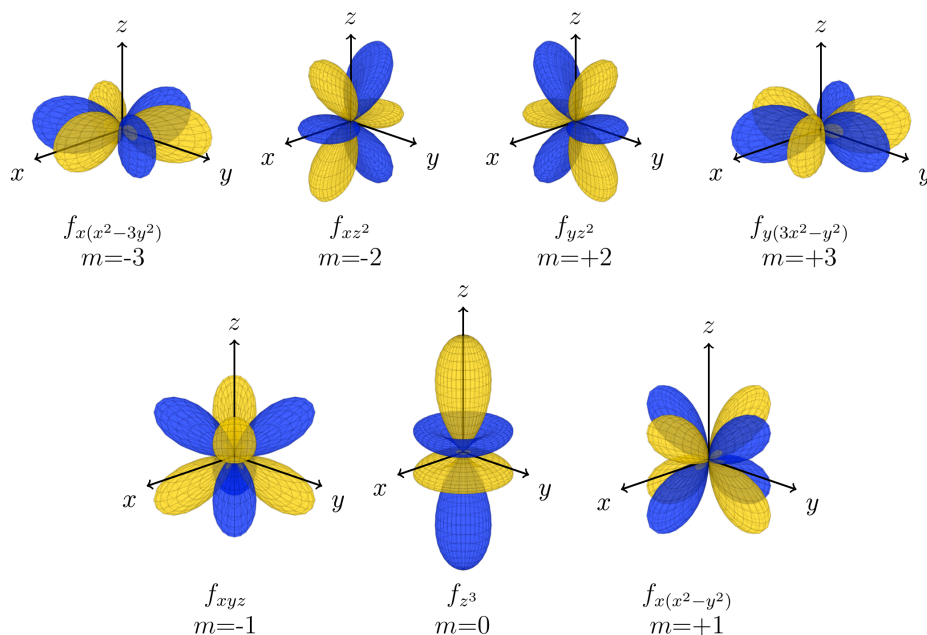
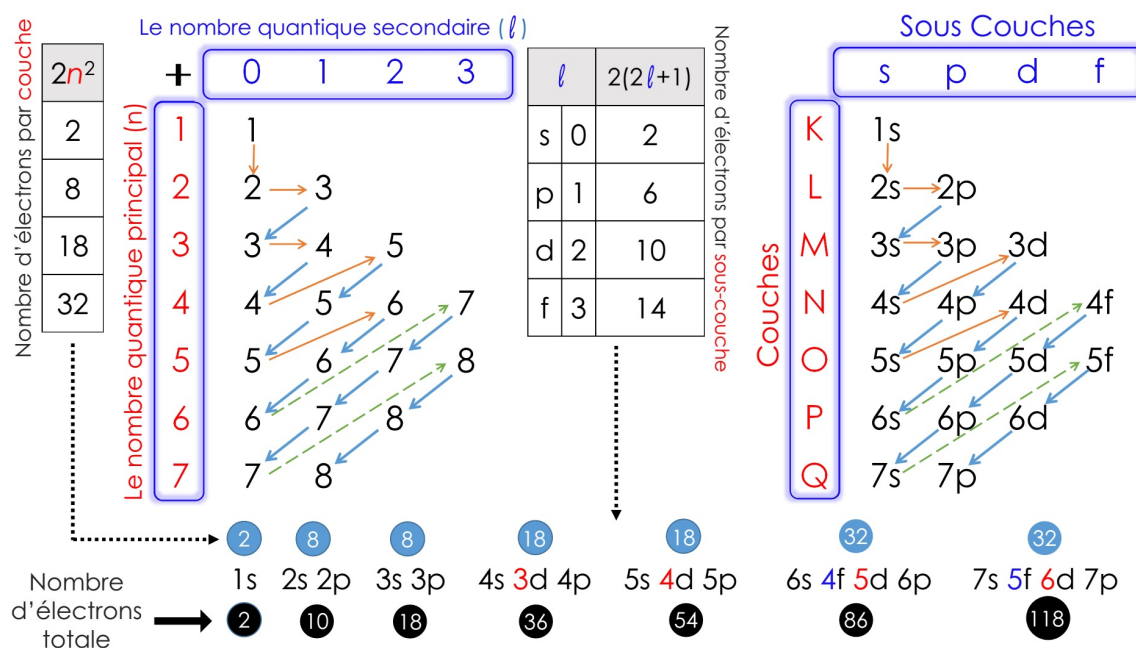


Figure 1.32 Présentation tridimensionnelle des orbitales f .

une assez bonne précision l'ordre de remplissage des électrons dans les sous-couches des atomes électriquement neutres (état fondamental). Avec la règle de **Hund** et le principe d'exclusion de **Pauli**, elle constitue l'un des outils de base permettant de prévoir le remplissage des orbitales atomiques.

- **Principe d'exclusion de Pauli**⁽²²⁾ : dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir les mêmes nombres quantiques (ou le même état quantique), sachant que ces nombres sont comme des coordonnées de l'électron dans la matière.
- **Règle de Hund**⁽²³⁾ : les électrons occupent un maximum d'orbitales définies par le nombre quantique azimutal ℓ avant de les compléter par un deuxième électron de spin opposé.
- **La règle de Klechkowski** : les niveaux d'énergie sont remplis par ordre d'énergie croissante.
 - Cette énergie est une fonction croissante de la somme $(n + \ell)$.
 - Si deux orbitales atomiques présentent la même somme $(n + \ell)$, c'est l'orbitale atomique possédant la plus petite valeur de n qui présente l'énergie la plus faible.

La règle de **Klechkowski** peut être illustrée par un schéma qui permet de retrouver rapidement et sans risque d'erreur l'ordre de remplissage.



l'ordre de remplissage : $1s / 2s\ 2p / 3s\ 3p / 4s\ 3d\ 4p / 5s\ 4d\ 5p / 6s\ 4f\ 5d\ 6p / 7s\ 5f\ 6d\ 7p$

- On observe un croisement des niveaux à partir du troisième puisque l'orbitale $4s$ ($n + \ell = 4$) se remplit avant l'orbitale $3d$ ($n + \ell = 5$). y a d'autre cas tel que en $5s$ et $4d$ ou le $6s$ et $4f$... ect.
- On observe aussi que les sous couches s et p se trouvent toujours sur le même niveau, tandis que la d se trouve à $n - 1$ par rapport s et p , et la sous couche f est à $n - 2$.

Exemple : Pour les éléments suivants, à l'aide de la configuration électronique, déterminer la période (ligne) et le groupe (famille) de chaque élément.

${}_3Li$	$1s^2 / 2s^1$	$n = 2$ et groupe 1A ou IA
${}_9F$	$1s^2 / 2s^2\ 2p^5$	$n = 2$ et groupe 7A ou VIIA
${}_{22}Ti$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 / 4s^2\ 3d^2$	$n = 4$ et groupe 4B ou IVB
${}_{30}Zn$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 / 4s^2\ 3d^{10}$	$n = 4$ et groupe 2B ou IIB
${}_{35}Br$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 / 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$	$n = 4$ et groupe 7A ou VIIA
${}_{54}Xe$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6 / 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$	$n = 5$ et groupe 8A ou VIIIA
${}_{61}Pm$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6 / 6s^2\ 4f^5$	$n = 6$ Lanthanide
${}_{24}Cr$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 / 4s^1\ 3d^5$	$n = 4$ et groupe 6B ou VIB
${}_{29}Cu$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 / 4s^1\ 3d^{10}$	$n = 4$ et groupe 1B ou IB
${}_{42}Mo$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6 / 5s^1\ 4d^5$	$n = 5$ et groupe 6B ou VIB
${}_{47}Ag$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6 / 5s^1\ 4d^{10}$	$n = 5$ et groupe 1B ou IB
${}_{79}Au$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6 / 6s^1\ 4f^{14}\ 5d^{10}$	$n = 6$ et groupe 1B ou IB
${}_{64}Gd$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6 / 6s^2\ 4f^7\ 5d^1$	$n = 6$ Lanthanide

Méthode générale pour déterminer la période et le groupe

Pour retrouver la position d'un élément dans le tableau périodique à partir de sa configuration électronique, il faut analyser la fin de celle-ci, c'est-à-dire la partie située après le dernier gaz noble implicite, qu'on appelle la **configuration de valence**. C'est elle qui détermine à la fois la ligne (période) et la colonne (groupe/famille) de l'élément.

1. Déterminer la période (la ligne, le niveau, ou la couche)

La règle est simple et absolue : la période correspond au **nombre quantique principal le plus élevé** ($n_{\max}$) qui apparaît dans la configuration électronique. C'est le n le plus grand que vous voyez de la sous couche s .

- Pour le Lithium ($1s^2\ 2s^1$), $n_{\max} = 2$: l'élément est dans la 2^e période.
- Pour le Titane ($\dots 4s^2\ 3d^2$), $n_{\max} = 4$: l'élément est dans la 4^e période, même si la sous-couche $3d$ est en cours de remplissage.
- Pour le Prométhium ($\dots 6s^2\ 4f^5$), $n_{\max} = 6$: l'élément est bien dans la 6^e période, car la sous-couche $4f$ a un n inférieur ($n = 4$).

Cette règle fonctionne pour tous les éléments, sans exception. Il suffit de repérer le chiffre n le plus élevé dans l'écriture de la configuration.

2. Déterminer le groupe (famille, colonne)

La détermination du groupe est plus nuancée car elle dépend de la **nature de la dernière sous-couche** occupée dans la séquence de remplissage, selon la règle de Klechkowski. On distingue quatre blocs, qui correspondent à quatre grandes régions du tableau périodique.

Bloc s — Les deux premières colonnes à gauche

- La configuration de valence se termine par $\dots ns^\alpha$. La dernière sous-couche est une sous-couche s .
- Ces éléments appartiennent au **groupe A** (éléments représentatifs, colonnes 1 et 2).
- Le numéro du groupe est simplement égal au nombre d'électrons α présents sur cette sous-couche ns .
- Exemple : configuration $\dots 4s^1$ (Potassium) $\rightarrow$ période 4, groupe **1A** (IUPAC : groupe 1).

Bloc p — La grande région de droite

- La configuration de valence se termine par $\dots ns^\alpha\ np^\beta$ ou, si une sous-couche d ou f pleine est présente avant, par $\dots ns^\alpha\ (n-1)d^{10}\ np^\beta$ ou $\dots ns^\alpha\ (n-2)f^{14}\ (n-1)d^{10}\ np^\beta$. Dans tous les cas, la **dernière sous-couche remplie est une sous-couche p** .
- Ces éléments appartiennent également au **groupe A** (colonnes 13 à 18 dans la numérotation IUPAC).
- Le numéro du groupe est donné par la **somme des électrons de valence du niveau n** : c'est-à-dire $\alpha + \beta$.
- Attention : si la somme $\alpha + \beta$ dépasse 2, cela signifie que la sous-couche p est partiellement remplie. On obtient alors les groupes 3A, 4A, ... jusqu'à 8A pour les gaz nobles ($\alpha = 2$, $\beta = 6$, total = 8).
- Exemple : configuration $\dots 4s^2\ 4p^5$ (Brome) $\rightarrow$ période 4, groupe $2 + 5 = 7 \rightarrow$ **7A** (IUPAC : groupe 17).

Bloc d — Les métaux de transition (la grande zone centrale)

- La configuration de valence se termine par $\dots ns^\alpha\ (n-1)d^\theta$. La **dernière sous-couche dans l'ordre de remplissage est la sous-couche d** .
- Ces éléments appartiennent au **groupe B** (colonnes 3 à 12 en IUPAC).
- La détermination du numéro est ici plus subtile car elle fait intervenir la somme des électrons ns et $(n-1)d$, soit $\alpha + \theta$, qui détermine le groupe dans la notation IUPAC (groupe 3 à 12). Pour la notation ancienne (A/B) utilisée ici, la règle est la suivante :

- Si $\alpha + \theta \leq 8$, alors le numéro du groupe B est directement $\alpha + \theta$.
- Si $\alpha + \theta = 9$ ou 10 , alors le numéro du groupe B est 8 (ces éléments forment les triades du groupe VIII).
- Si $\alpha + \theta = 11$ ou 12 , alors le numéro du groupe B est simplement α (le nombre d'électrons sur la sous-couche ns).
- Exemples :
 - Titane : $\dots 4s^2 3d^2 \rightarrow \alpha + \theta = 4 \leq 8 \rightarrow$ groupe **4B** (IUPAC : 4).
 - Fer : $\dots 4s^2 3d^6 \rightarrow \alpha + \theta = 8 \rightarrow$ groupe **8B** (VIII B).
 - Zinc : $\dots 4s^2 3d^{10} \rightarrow \alpha + \theta = 12 \rightarrow$ on prend $\alpha = 2$, groupe **2B** (IUPAC : 12).

Bloc f — Les lanthanides et actinides (les deux lignes détachées en bas)

- La configuration de valence se termine par $\dots ns^\alpha (n-2)f^\omega$, parfois suivie ou non d'un électron sur la sous-couche d .
- Ces éléments ne portent pas de numéro de groupe A ou B dans la notation classique. Ils sont simplement désignés comme **Lanthanides** (si le remplissage concerne la sous-couche $4f$) ou **Actinides** (si le remplissage concerne la sous-couche $5f$).
- Dans une version très simplifiée du tableau périodique, on les place souvent comme une note en bas, mais leur période est donnée par le n le plus élevé, généralement $n = 6$ pour les lanthanides et $n = 7$ pour les actinides.

Le schéma suivant résume tous les cas possibles de manière visuelle :

$${}_Z^A E : 1s^2 \dots / ns^\alpha$$

La dernière sous-couche est s donc groupe **A**.

Nous avons α électrons de valence.

* La nouvelle notation IUPAC c'est le groupe (α) .

α **A**

$${}_Z^A E : 1s^2 \dots / ns^\alpha np^\beta$$

La dernière sous-couche est p donc groupe **A**.

Nous avons $(\alpha + \beta)$ électrons de valence.

* La nouvelle notation IUPAC c'est le groupe $(\alpha + 10 + \beta)$.

$(\alpha + \beta)$ **A**

$${}_Z^A E : 1s^2 \dots / ns^\alpha (n-1)d^\theta np^\beta$$

La dernière sous-couche est p donc groupe **A**.

Nous avons $(\alpha + \beta)$ électrons de valence (ceux du niveau n).

* Dans la nouvelle notation IUPAC c'est le groupe $(\alpha + \theta + \beta)$.

$(\alpha + \beta)$ **A**

$${}_Z^A E : 1s^2 \dots / ns^\alpha (n-2)f^\omega (n-1)d^\theta np^\beta$$

La dernière sous-couche est p donc groupe **A**.

Nous avons $(\alpha + \beta)$ électrons de valence (ceux du niveau n).

* La nouvelle notation IUPAC c'est le groupe $(\alpha + 10 + \beta)$.

$(\alpha + \beta)$ **A**

$${}_Z^A E : 1s^2 \dots / ns^\alpha (n-1)d^\theta$$

La dernière sous-couche est d donc c'est : **B**

Nous avons $(\alpha + \theta)$ électrons, Alors :

* La nouvelle notation IUPAC c'est le groupe $(\alpha + \theta)$.

$(\alpha + \theta) \leq 8$
 $(\alpha + \theta)$ **B** **8B** $11 \leq (\alpha + \theta) \leq 12$
 $8 \leq (\alpha + \theta) \leq 10$ α **B**

$${}_Z^A E : 1s^2 \dots / ns^\alpha (n-2)f^\omega$$

Dernière sous-couche $f \Rightarrow$ bloc f (métaux de transition internes).

Si $(n-2) = 4$: **La** comme **lanthanoïdes** (remplissage $4f$).

Si $(n-2) = 5$: **Ac** comme **actinoïdes** (remplissage $5f$).

* : Dans ce polycopié, on utilise la notation **ancienne A/B** (groupes A = éléments représentatifs, groupes B = éléments de transition). La numérotation **IUPAC** (groupes 1 à 18) existe aussi, mais n'est pas utilisée dans ce chapitre (sauf mention contraire).

Au-delà de la configuration électronique : la représentation en cases quantiques

Jusqu'ici, la **configuration électronique** nous a surtout servi à relier un atome à sa position dans le tableau périodique (période, bloc, groupe) via la nature de la sous-couche externe et le nombre d'électrons de valence. Cette écriture condensée, du type $ns^{\alpha} np^{\beta}$, est très efficace pour classer les éléments, mais elle reste **macroscopique** : elle nous dit *combien* d'électrons occupent chaque sous-couche, sans préciser *comment* ils s'y répartissent.

Pour accéder à une description plus fine de la structure électronique — et comprendre certaines propriétés chimiques et magnétiques des atomes — on ne se contente plus de cette notation globale. On **répartit** les électrons dans des **cases quantiques** (ou orbitales) individuelles. Chaque case représente une orbitale atomique pouvant accueillir au maximum **deux électrons**, à condition que ceux-ci possèdent des **spins opposés** : c'est le **principe d'exclusion de Pauli**.

Rappel : nombre de cases quantiques par sous-couche

- La sous-couche s possède **1** case quantique (1 orbitale s).
- La sous-couche p possède **3** cases quantiques (3 orbitales p_x, p_y, p_z), toutes de même énergie : on dit qu'elles sont **dégénérées**.
- La sous-couche d possède **5** cases quantiques (5 orbitales d), elles aussi dégénérées.
- La sous-couche f possède **7** cases quantiques (7 orbitales f), dégénérées entre elles.

La règle de Hund (ou règle du spin maximal)

Lorsqu'on remplit les cases quantiques d'une même sous-couche dégénérée (c'est-à-dire des orbitales ayant exactement la même énergie, comme les trois orbitales p ou les cinq orbitales d), une question se pose : faut-il appairier les électrons immédiatement dans la première case, ou bien les répartir dans toutes les cases disponibles avant de commencer à les appairier ?

La **règle de Hund** (énoncée par le physicien allemand Friedrich Hund en 1927) apporte une réponse précise, fondée sur des considérations énergétiques. Elle stipule que :

Énoncé de la règle de Hund : Au sein d'une même sous-couche (orbitales dégénérées), l'état de **stabilité maximale** (c'est-à-dire l'état fondamental de l'atome) est obtenu lorsque :

- a) Les électrons occupent le **maximum de cases quantiques** possibles, en se répartissant une par une avant tout appariement.
- b) Les spins des électrons non appariés sont tous **parallèles** entre eux (tous orientés dans le même sens).

Pourquoi cette règle ? Deux effets physiques expliquent cette préférence :

- **Minimisation de la répulsion électrostatique** : en occupant des orbitales différentes, les électrons s'éloignent spatialement les uns des autres, ce qui réduit l'énergie de répulsion coulombienne.
- **Énergie d'échange** : des spins parallèles confèrent une contribution énergétique favorable (stabilisante) due au principe d'antisymétrie de la fonction d'onde. Cette énergie d'échange, de nature purement quantique, abaisse l'énergie totale du système.

Cette règle a des conséquences importantes : elle permet d'anticiper la **stabilité particulière** des sous-couches demi-remplies (comme p^3 ou d^5) ou totalement remplies (p^6 , d^{10}), ainsi que le **paramagnétisme** des atomes possédant des électrons non appariés.

Exemples d'application de la règle de Hund

Pour bien comprendre cette règle, examinons plusieurs cas concrets. Nous allons analyser, pour chaque exemple, plusieurs propositions de remplissage et identifier celle qui est correcte. Rappelons la **convention de représentation** : une flèche verticale $\uparrow$ représente un électron de spin positif (par convention), et $\downarrow$ un électron de spin négatif. Une case ne peut contenir qu'une paire $\uparrow\downarrow$ (spins opposés).

Sous-couche p avec 3 électrons (p^3)

La sous-couche p possède 3 orbitales dégénérées, donc 3 cases quantiques. Avec 3 électrons à placer, la règle de Hund impose de remplir chaque case avec un électron de même spin avant d'envisager tout appariement. Il n'y a aucun appariement nécessaire puisqu'il y a exactement un électron par case.

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$		Faux
$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	Faux
$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	JUSTE
$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	Juste aussi

Rappel

Analyse :

- La 1^{ère} proposition est fautive : on a apparié deux électrons dans la première case alors que les deux autres cases sont vides. Cela viole la règle de Hund.
- La 2^e est fautive : les spins ne sont pas tous parallèles (deux $\downarrow$ et un $\uparrow$).
- La 3^e et la 4^e sont toutes les deux correctes : toutes les cases sont occupées avec des spins parallèles. La convention usuelle est de commencer par les spins $\uparrow$, donc la 3^e proposition est celle qu'on privilégie par défaut.

Sous-couche p avec 4 électrons (p^4)

Cette fois, nous avons 4 électrons pour 3 cases. La règle de Hund impose de commencer par occuper chaque case avec un électron de même spin (ce qui utilise 3 électrons), puis de placer le 4^e électron en l'appariant dans l'une des cases déjà occupées.

↑↓	↑	↑		JUSTE
↑	↑↓	↑		Juste aussi
↑	↑	↑		Faux
↑	↓↑	↑		Faux

Sous-couche d avec 4 électrons (d^4)

La sous-couche d possède 5 orbitales dégénérées (5 cases quantiques). Avec 4 électrons, la règle de Hund impose d'occuper 4 cases distinctes avec des spins parallèles, en laissant une case vide.

↑	↑		↓	↓	Faux
↑↓	↓	↓			Faux
↑	↑	↑		↑	Juste
↓	↓	↓	↓		Juste
↑	↑	↓	↓		Faux
↑	↑	↑	↑		JUSTE

Rappel

Analyse :

- La 1^{ère} et la 2^e proposition sont correctes : on a bien occupé toutes les cases avec au moins un électron, puis apparié l'électron supplémentaire. La position de la paire importe peu (les trois cases sont équivalentes). Par convention, on place souvent la paire dans la première case.
- La 3^e est fautive : il manque un électron (on en a représenté que 3 au lieu de 4).
- La 4^e est fautive : on a deux électrons de même spin dans la même case, ce qui viole le principe de Pauli.

Rappel

Analyse :

- La 1^{ère} proposition est fautive : les spins ne sont pas tous parallèles (mélange ↑ et ↓) et des cases restent inoccupées alors qu'on a apparié des électrons.
- La 2^e est fautive : on a apparié des électrons dans la première case alors que trois cases sont encore vides.
- La 3^e et la 4^e sont toutes deux justes (spins tous parallèles, 4 cases occupées sur 5). La 6^e l'est aussi, avec la même logique.
- La 5^e est fautive : les spins ne sont pas uniformes.

Attention

Remarque importante — Convention de remplissage :

Dans le remplissage des cases quantiques, on doit impérativement respecter la règle de Hund. On commence toujours par occuper le maximum de cases avec des électrons de **même spin**. Par convention, on débute avec des spins positifs (↑), puis on complète, si nécessaire, avec des spins négatifs (↓) en appariant dans les cases déjà occupées. Cette convention n'est pas une loi physique (remplir d'abord avec des ↓ serait tout aussi valide énergétiquement), mais elle permet d'uniformiser les représentations et de s'assurer que le nombre total de spins non appariés est maximal, ce qui correspond à l'état fondamental de l'atome.

Les exceptions à la règle de Klechkowski

La règle de Klechkowski (ou règle de Madelung) nous donne l'ordre de remplissage des sous-couches selon le principe $(n + \ell)$ croissant. Cependant, la nature réserve des surprises : **certains éléments ne suivent pas rigoureusement cet ordre**. Ces exceptions concernent principalement les métaux de transition, ainsi que certains lanthanides et actinides.

Pourquoi ces exceptions ? La raison est subtile et profondément liée à la **stabilité énergétique** de certaines configurations électroniques particulières. L'ordre de Klechkowski est une bonne approximation, mais il ne prend pas en compte les **interactions électron-électron** fines qui peuvent, dans certains cas, rendre une configuration *a priori* inattendue plus stable que celle prédite par la règle.

Plus précisément :

- Une sous-couche **demi-remplie** (d^5) ou **totalement remplie** (d^{10}) possède une **stabilité supplémentaire** due à la symétrie sphérique de sa distribution électronique et à l'énergie d'échange maximale (tous les spins sont parallèles dans d^5 , ou toutes les orbitales sont saturées dans d^{10}).
- Cette stabilité additionnelle peut **compenser** — et même surpasser — le faible écart énergétique qui existe entre la sous-couche ns et la sous-couche $(n - 1)d$ pour les éléments de transition.
- Conséquence : un électron de la sous-couche s peut être **transféré** vers la sous-couche d pour atteindre une configuration d^5 ou d^{10} , plus stable globalement.

Exemple 1 : le Chrome (${}_{24}\text{Cr}$)

Configuration théorique (Klechkowski)	${}_{24}\text{Cr} : \dots 3p^6 4s^2 3d^4$	Faux
Configuration réelle (expérimentale)	${}_{24}\text{Cr} : \dots 3p^6 4s^1 3d^5$	Juste

Pour comprendre cette exception, représentons la couche de valence du Chrome avec des cases quantiques et observons son profil énergétique :

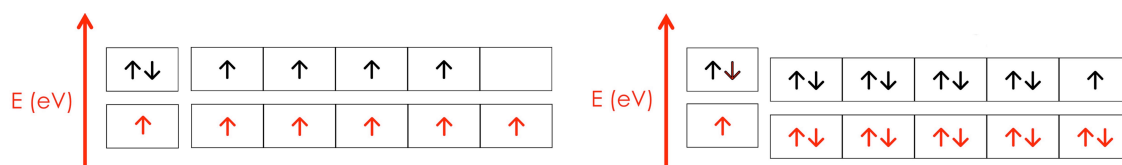


Figure 1.33 Illustration du transfert électronique $4s \rightarrow 3d$ expliquant les exceptions à la règle de Klechkowski du chrome ($3d^5 4s^1$) à droite et du cuivre ($3d^{10} 4s^1$) à gauche.

Exemple

Analyse détaillée du cas du Chrome :

Dans la configuration théorique $4s^2 3d^4$, la sous-couche $3d$ possède 4 électrons répartis sur 5 orbitales. Selon la règle de Hund, cela donne 4 électrons non appariés et une case vide. L'orbitale $4s$, quant à elle, est totalement remplie ($4s^2$).

Or, les niveaux d'énergie $4s$ et $3d$ sont **très proches** pour les éléments de la première série de transition. La configuration $3d^5$ (sous-couche d demi-remplie) apporte un gain de stabilité significatif car :

- Les 5 électrons occupent chacun une orbitale différente (répulsion inter-électronique minimale).
- Tous les spins sont parallèles (énergie d'échange maximale).
- La distribution électronique devient parfaitement symétrique (un électron par orbitale d).

Ce gain de stabilité est suffisant pour qu'un électron de la sous-couche $4s$ « migre » vers la sous-couche $3d$: on passe de $4s^2 3d^4$ à $4s^1 3d^5$. L'atome y gagne en stabilité globale, même si cela implique de laisser la sous-couche $4s$ à moitié remplie.

Exemple 2 : le Cuivre (${}_{29}\text{Cu}$)

Configuration théorique (Klechkowski)	${}_{29}\text{Cu} : \dots 3p^6 4s^2 3d^9$	Faux
Configuration réelle (expérimentale)	${}_{29}\text{Cu} : \dots 3p^6 4s^1 3d^{10}$	Juste

Exemple

Analyse détaillée du cas du Cuivre :

Dans la configuration théorique $4s^2 3d^9$, la sous-couche $3d$ possède 9 électrons : 5 orbitales sont occupées, dont 4 avec des paires $\uparrow\downarrow$ et une avec un électron unique. Cette configuration est proche de la saturation (d^{10}) mais il lui manque un électron.

La sous-couche $3d$ **totalement remplie** (d^{10}) est particulièrement stable car toutes les orbitales d sont saturées, ce qui abaisse l'énergie du système. Comme pour le Chrome, les niveaux $4s$ et $3d$ sont très proches énergétiquement. L'atome « choisit » donc de transférer un électron de $4s$ vers $3d$ pour obtenir la configuration $4s^1 3d^{10}$, qui est plus stable que $4s^2 3d^9$.

On observe ici un principe général : **la possibilité de saturer ou de demi-saturer une sous-couche d prend parfois le dessus sur l'ordre de remplissage strict de Klechkowski.**

Important

Ce qu'il faut retenir des exceptions :

- Les exceptions à la règle de Klechkowski concernent principalement les **métaux de transition** (bloc d), ainsi que certains **lanthanides et actinides** (bloc f).
- Elles se manifestent par un **transfert d'un électron** (parfois deux) depuis la sous-couche ns vers la sous-couche $(n-1)d$ (pour les métaux de transition), ou depuis la sous-couche nf vers $(n-1)d$ (pour les lanthanides/actinides).
- La force motrice de ce transfert est la **stabilité exceptionnelle** des configurations d^5 (demi-remplie) et d^{10} (totalement remplie), ainsi que f^7 (demi-remplie) et f^{14} (totalement remplie).
- En pratique, les exceptions les plus importantes à connaître sont : **Cr** (24), **Cu** (29), **Mo** (42), **Ag** (47), **Au** (79), et certains lanthanides comme **Gd** (64).

1.6. Classification périodique des éléments :

Rassembler et classer tous les éléments chimiques est l'œuvre du chimiste russe **Dmitri Mendeleïev**,⁽²⁴⁾ il a eu l'idée d'utiliser la périodicité des propriétés physicochimiques des éléments.

en premier temps à 1869 la classification était basée sur la masse atomique croissante, pour les soixante éléments connus. il remarqua que leur propriété reviennent d'une façon périodique du ce fait les colonnes furent créées pour regrouper ces

derniers, et il laisse certaines cases vides et prédit l'existence d'autre élément inconnu à l'époque.

En 1910 avec la découverte de la charge du noyau par **Rutherford** et l'introduction du numéro atomique **Z**, la classification suit d'autre critère, la classification des éléments chimiques, est ordonnée par numéro atomique croissant et organisés en fonction de leur configuration électronique, laquelle sous-tend leurs propriétés chimiques.

donc Le grand intérêt de la classification périodique est d'organiser les éléments chimiques de telle sorte que leurs propriétés physico-chimiques puissent être prédites par leur position dans le tableau. Ces propriétés (rayon, énergie d'ionisation ou électronégativité ...ect) évoluent différemment selon qu'on se déplace verticalement ou horizontalement dans le tableau (ou la table).

Le tableau périodique a connu de nombreux réajustements depuis lors jusqu'à prendre la forme que nous lui connaissons aujourd'hui. Il est devenu un référence universel auquel peuvent être rapportés tous les types de comportements physique et chimique des éléments. Depuis la mise à jour de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) du 28 novembre 2016, sa forme standard comporte 118 éléments, allant de l'hydrogène $Z=1$ à l'oganesson $Z=118$.⁽²⁵⁾

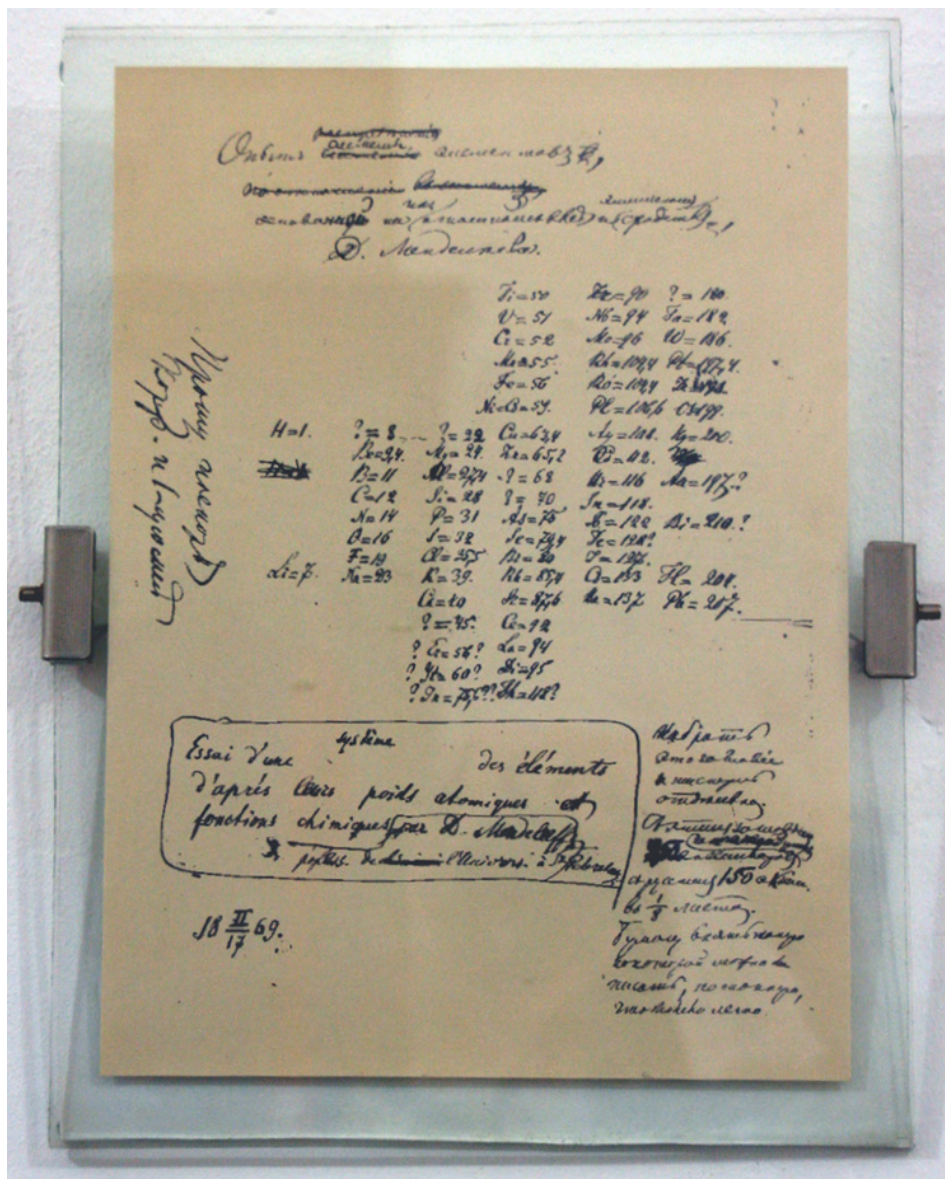
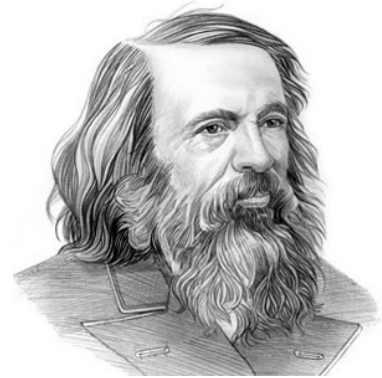


Figure 1.34 Le manuscrit original du premier tableau périodique

Tableau périodique des éléments

1/IA		Légende																		18/VIIA																
1	H	Numéro atomique		6		C		Symbole		Métaux		Métalloïdes		Non-métaux		2		He																		
1	1,00794 2,20	hydrogène		12,0107		carbone										4,00260		-																		
2	3	Li	4	Be	2/IIA											10		Ne																		
	6,941 0,98		9,01218 1,57													18,99840 3,98		20,1797	-																	
	lithium		béryllium													fluor		néon																		
11	Na	12	Mg	23	Al	3/IIIB	4/IVB	5/VB	6/VIB	7/VIIIB	8	9	10	11/IB	12/IIIB	13/IIIA	14/IVA	15/VA	16/VIA	17/VIIA																
3	22,98977 0,93		24,305 1,31																																	
	sodium		magnésium																																	
4	39,0983 0,82		40,078 1,00																																	
	potassium		calcium																																	
5	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
	85,4678 0,82		87,62 0,95		88,9059 1,22		91,224 1,33		92,9064 1,6		95,94 2,16		98 1,9		101,07 2,2		102,9055 2,28		106,42 2,20		107,8682 1,93		112,411 1,69		114,818 1,78		118,710 1,96		121,760 2,05		127,60 2,1		126,9045 2,6		131,293 2,6	
	rubidium		strontium		yttrium		zirconium		niobium		molybdène		technétium		ruthénium		rhodium		paladium		argent		cadmium		indium		étain		antimoine		tellure		iode		xénon	
6	55	Cs	56	Ba	57	* La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
	132,90545 0,79		137,327 0,89		138,9055 1,10		178,49 1,3		180,9479 1,5		183,84 2,36		186,207 1,9		190,23 2,2		192,217 2,20		195,084 2,28		196,9666 2,54		200,59 2,00		204,383 2,04		207,2 2,33		208,9804 2,02		209 2,0		210 2,2		210 2,6	
	césium		barium		lanthane		hafnium		tantale		tungstène		rénium		osmium		iridium		platine		or		mercure		thallium		plomb		bismuth		polonium		astate		radon	
7	87	Fr	88	Ra	89	** Ac	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mg	116	Lv	117	Ts	118	Og
	[223] 0,7		[226] 0,9		[227] 1,1		[261]		[262]		[266]		[264]		[277]		[268]		[281]		[272]		[285]		[284]		[289]		[288]		[293]		[291]		[294]	
	francium		radium		actinium		rutherfordium		dubnium		seaborgium		bohrium		hassium		meitnerium		darmstadtium		roentgenium		copernicium		nihonium		flérovium		moscovium		livernorium		tennessine		ogannesson	

* 58		Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
		140,116 1,12		140,9077 1,13		144,24 1,14		[145] 1,17		150,36 1,17		151,964 1,2		157,25 1,20		158,9254 1,1		162,50 1,22		164,9303 1,23		167,259 1,24		168,9342 1,25		173,04 1,1		174,967 1,27
		cérium	praseodyme		néodyme		prométhium		samarium		europium		gadolinium		terbium		dysprosium		holmium		erbium		thulium		ytterbium		lutétium	
** 90		Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr
		232,0381 1,3		231,0359 1,5		238,0289 1,38		[237] 1,36		[244] 1,28		[243] 1,3		[247] 1,3		[247] 1,3		[251] 1,3		[252] 1,3		[257] 1,3		[259] 1,3		[259] 1,3		[262] 1,3
		thorium	protactinium		uranium		neptunium		plutonium		américium		curium		berkélium		californium		einsteinium		fermium		mendélévium		nobelium		lawrencium	

La désignation des groupes par des chiffres de 1 à 18 a été recommandée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), mais reste encore peu utilisée. Dans ce manuel, nous utilisons la convention nord-américaine (IA – VIIA et IB – VIIIB), qui utilise la lettre A pour désigner les groupes des éléments représentatifs et la lettre B pour les éléments de transition.

Une période (une ligne) du tableau périodique. Elle se définit par le remplissage progressif des sous-couches électroniques, ça commence par la *s* et se termine par *p*. Les propriétés des éléments varient le long d'une période, mais peuvent être assez similaires et constituer des familles d'éléments chimiques complètes, notamment dans le bloc *d* (métaux de transition) et surtout dans le bloc *f* (lanthanides sur la 6^{ième} période et actinides sur la 7^{ième} période).

Un groupe du tableau périodique (une colonne ou famille) constitue souvent un ensemble d'éléments aux propriétés distinctes des groupes voisins, notamment aux extrémités gauche et droite du tableau périodique (c'est-à-dire dans les blocs *s* et *p*), où ils se sont vu attribuer des noms par exemple :

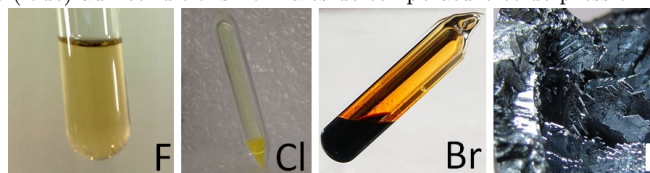
- **métaux alcalins** = colonne 1 (bloc *s*) excepté l'hydrogène : Il s'agit des métaux peu denses (mous à température ambiante) de couleur argentée, connus par leur bas point de fusion, formant des composés ioniques avec les halogènes, ils réagissent violemment avec l'eau pour donner des hydroxydes qui sont des bases fortes, on ne les trouve jamais sous forme élémentaire dans le milieu naturel.



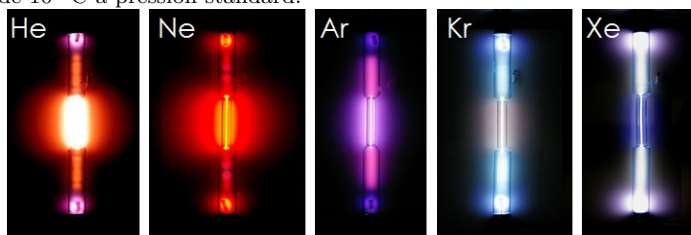
- **métaux alcalino-terreux** = colonne 2 (bloc *s*) : Un peu plus durs et plus denses que les métaux alcalins, forment également des composés ioniques avec les halogènes mais ne réagissent pas avec l'eau à température ambiante, seulement avec la vapeur d'eau pour former des hydroxydes très basiques.



- **pnictogènes** (terme peu utilisé) = colonne 15 (bloc *p*)
- **chalcogènes** (terme peu utilisé) = colonne 16 (bloc *p*)
- **halogènes** = colonne 17 (bloc *p*) : Hormis l'astate et le ténnessé. Ils existent sous forme élémentaire diatomique et donnent des acides forts avec l'hydrogène. Ils forment des composés ioniques avec les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux. C'est le seul groupe du tableau dont l'état standard des éléments peut être gazeux (fluor, chlore), liquide (brome) ou solide (iode) aux conditions normales de température et de pression (TPN).



- **gaz nobles** = colonne 18 (bloc *p*) dont l'hélium qui appartient au bloc *s* : Hormis l'oganesson, les éléments du 18^{ième} groupe forment la famille des gaz nobles. Aux conditions normales de température et de pression, ce sont des gaz monoatomiques incolores et inodores quasiment non réactifs (inerte), dont les points de fusion et d'ébullition sont séparés de moins de 10 °C à pression standard.



1.6.1. Lois et propriétés physicochimique des éléments :

Les propriétés chimiques d'un élément dépendent essentiellement de la configuration électronique de la couche de valence, cette dernière étant la plus énergétique, et celle qui contient les électrons les plus réactifs. La classification périodique étant construite en regroupant les éléments présentant la même configuration électronique, il est donc logique de retrouver dans un même groupe (colonne) des éléments aux propriétés analogues. Mais ces propriétés varient au cours d'une période. Il est alors possible de prévoir certaines propriétés, ce sont des lois périodiques. L'utilisation du tableau périodique permet donc de déterminer divers paramètres d'un atome, servant à l'étude des réactions chimiques. Ces paramètres peuvent être regroupés selon l'aptitude des atomes à échanger ses électrons et la taille respective des éléments. Nous allons voir quelques paramètres caractéristiques propres à chaque atome en fonction de leur emplacement dans le tableau.

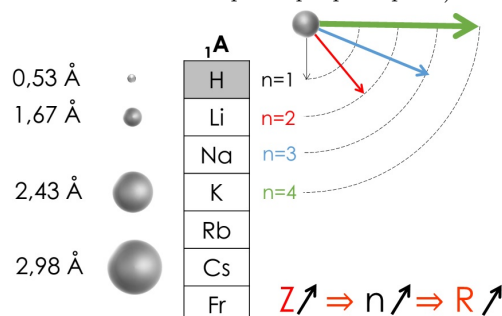
1.6.1.1. Rayon atomique :

Nous considérerons les atomes comme des particules sphériques, leur taille sera donc leur rayon. Mais il est très important de savoir que lorsque deux atomes se lient (molécule diatomique), leurs couches électroniques externes s'interpénètrent

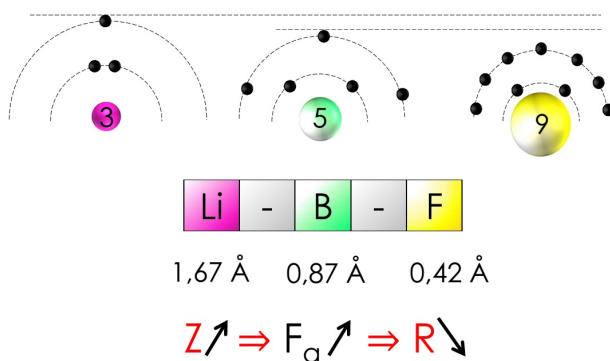
(se recouvrent), et la distance internucléaire devient donc inférieure à la somme de leurs rayons. de ce fait on définit le rayon covalent d'un élément comme étant la moitié de la distance entre les noyaux de deux atomes dans une molécule du corps simple.

Expérimentalement le rayon est déterminée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, c'est une mesure approximative car les nuages d'électrons se mélangent.

- Dans une colonne : Le rayon atomique augmente avec Z dans la même colonne, Ceci est dû à l'accroissement de la fonction radiale (l'augmentation du nombre quantique principal n).

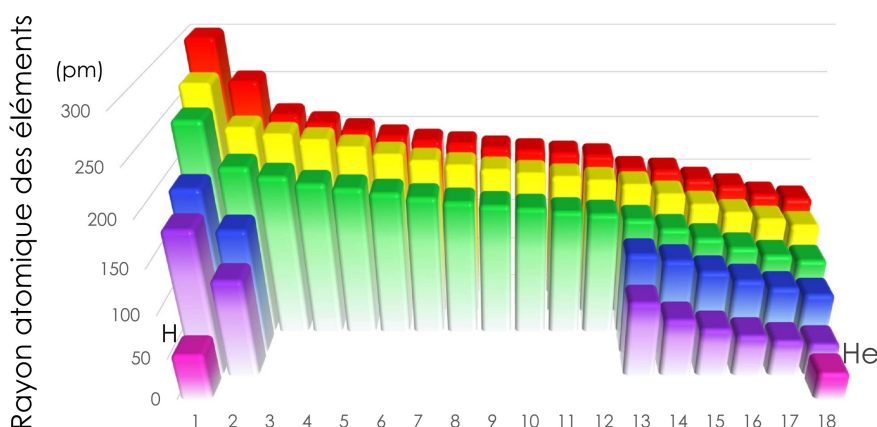


- Dans une ligne : pour le même nombre de couche, le rayon atomique diminue en traversant une période de gauche à droite, Cela vient du fait que l'augmentation systématique de la charge nucléaire (Z) en traversant la période, contracte les orbitales électroniques (causée par l'augmentation de la Force d'attraction (F_a) entre noyau et électrons).



Remarque : Les ions n'ont pas la même taille que les atomes dont ils dérivent, les anions étant plus grands et les cations plus petits, mais ils suivent les mêmes tendances périodiques. Le départ d'un ou plusieurs électrons externes diminue l'effet d'écran exercé sur ceux qui restent, qui sont alors plus fortement attirés par le noyau. Un cation est donc moins volumineux que l'atome dont il est issu. L'effet inverse explique le plus grand volume des anions.

La figure suivante nous traduit la variation du rayon atomique dans le tableau périodique.



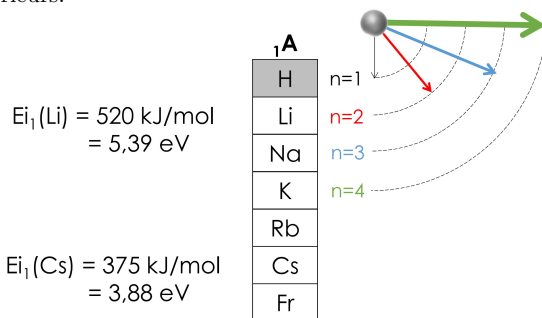
1.6.1.2. Energie d'ionisation :

Un ion résulte de la perte ou gain d'un ou de plusieurs électrons. Dans le premier cas, l'atome acquiert une charge positive et devient un cation. Dans le second cas, il acquiert une charge négative et devient un anion. Mais, habituellement, le terme ionisation est réservé au seul cas où une perte d'électrons transforme un atome en un ion positif. Pour enlever cet électron, une certaine énergie doit lui être fournie. Il faut en effet l'arracher à la force d'attraction qu'exerce le noyau. Cette quantité d'énergie est appelée énergie de première ionisation (E_i).

L'arrachement d'un électron à un atome nécessite une énergie égale à la différence ΔE entre le niveau auquel il se trouve et le niveau $n = \infty$ ($\Delta E = E_i - E_\infty$). d'une façon générale l'énergie nécessaire à la première ionisation varie beaucoup selon les atomes.

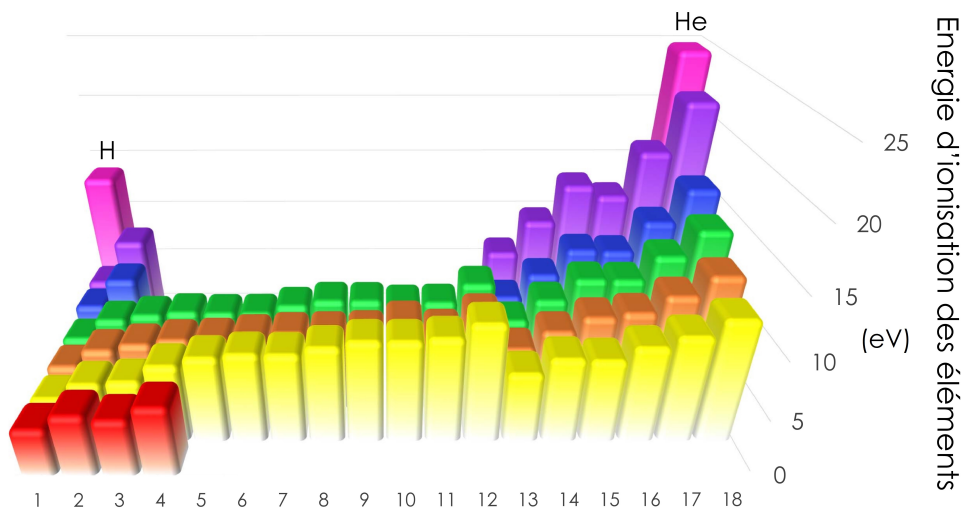
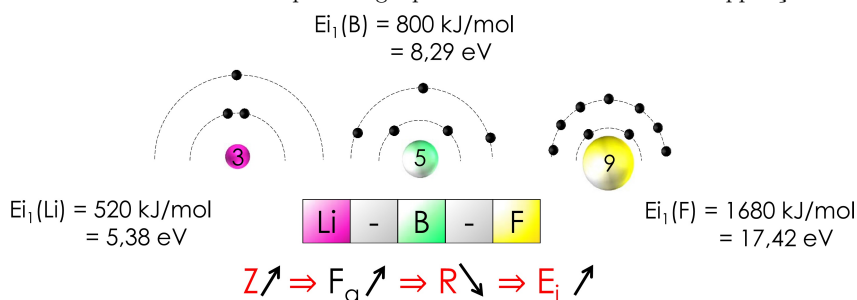
- Dans une colonne : Plus haut est le niveau d'énergie d'un électron, plus petite est la distance entre ce niveau et le niveau $n = \infty$. Par la suite, l'électron est plus facile de l'arracher, on appelle ça effet de distance (plus la distance entre électrons (l'électrons qui est susceptible d'être arraché) et noyau est importante plus l'énergie de ionisation est faible) .

Cependant il faut fournir des énergies plus importantes pour provoquer le départ d'autres électrons qui appartiennent aux niveaux inférieurs.



$$Z \nearrow \Rightarrow n \nearrow \Rightarrow R \nearrow \Rightarrow F_a \searrow \Rightarrow E_i \searrow$$

- Dans une ligne : pour un nombre de couches égales, la distance noyau électrons diminue si on traverse une période de gauche à droite (la charge nucléaire (Z) augmente, donc Force d'attraction (F_a) entre noyau et électrons augmente), par conséquent il faut fournir beaucoup d'énergie pour arracher un électron on appelle ça effet de charge .



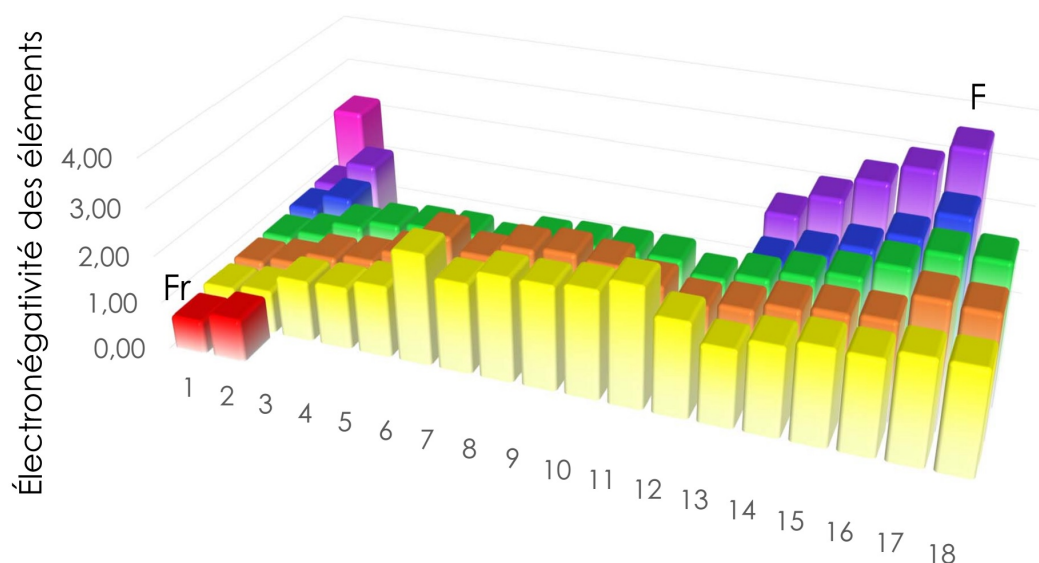
1.6.1.3. Electronegativité :

L'électronégativité χ est une grandeur qui représente la capacité d'un atome à attirer les électrons d'une liaison dans une molécule. L'électronégativité intervient dans la formation des ions, mais aussi dans la compétition entre atomes liés. on utiliseras donc une notion de polarité.

L'électronégativité est définie empiriquement, dans une échelle numérique arbitraire. Il en existe plusieurs dont les plus connues sont l'échelle de **Pauling** et l'échelle de **Mulliken**. La définition de **Pauling**, encore utilisée aujourd'hui comme référence, est basée sur la valeur expérimentale des énergies de liaison et est comprise entre 0,7 et 4,0.

L'électronégativité augmente avec Z dans une période avec quelques exceptions pour les éléments de transition. Elle

diminue dans un groupe lorsque **Z** augmente. Les éléments se situant en bas à gauche du tableau sont dits électropositifs (métaux) et cèdent facilement des électrons de valence lors de la formation d'une liaison chimique ; tandis que les éléments se situant en haut à droite sont dits électronégatifs (non-métaux) et captent facilement des électrons de valence de leur partenaire lors de la formation d'une liaison chimique. L'élément le plus électronégatif est le fluor. Les éléments d'électronégativité intermédiaires, séparant les métaux des non-métaux, sont encore appelés semi-métaux.



Remarque : Le terme d'électropositivité est employé comme l'opposé de l'électronégativité. C'est-à-dire que plus un atome est électropositif, moins il est électronégatif, et vis vers ça. Néanmoins, ces deux termes renvoient au même concept d'électronégativité ce qui fait que les mots " électropositif " ou " électropositivité " sont d'une utilité très limitée. Un atome est dit électropositif quand il tend à perdre facilement un ou plusieurs électrons pour se transformer en cation. Par exemple, les métaux alcalins sont très électropositifs par rapport aux autres métaux.

Exercices Corrigés

Exercice 01 :

L'émission d'électrons extraits d'un métal par une radiation lumineuse. **Einstein** l'expliqua en 1905 en considérant que la lumière est constituée de photons. La longueur d'onde du seuil photoélectrique du lithium est $\lambda_0 = 5200 \text{ \AA}$.

- Le lithium émet-il des électrons lorsqu'il reçoit des radiations de longueurs d'onde supérieures, ou inférieures, à $5200 \text{ \AA}$?
- Calculer le travail d'extraction W_{ext} pour ce métal, l'exprimer en eV.

Solution

- Le seuil photoélectrique correspond à la fréquence ν_0 (ou à la longueur d'onde λ_0) de la radiation fournissant l'énergie E_0 égale au travail d'extraction W_{ext} d'un électron :

Remarque :

- si l'énergie (E) fournie par la radiation lumineuse est inférieure à l'énergie requise pour vaincre l'énergie de liaison entre l'électron et le cristal métallique (travail d'extraction W_{ext}), soit $E < W_{\text{ext}}$, il ne se produit rien.
- si $E > W_{\text{ext}}$, il y a photoémission ; E est alors la somme de W_{ext} et de l'énergie cinétique de l'électron émis (conservation de l'énergie).

il très important de respecter l'homogénéité des unités, si l'énergie est en Joule (J) la longueur d'onde doit être en mètre.

$$|\Delta E_{(J)}| = h\nu = h \cdot \frac{C}{\lambda} = \frac{19.88 \cdot 10^{-26}}{\lambda_{(m)}} \quad \text{et} \quad |\Delta E_{(eV)}| = \frac{12400}{\lambda_{(\text{\AA})}}$$

Il y a photo-émission sous l'effet de toute radiation lumineuse d'énergie $E > E_0$. Si cette radiation a pour longueur d'onde λ : $E = h\nu = h \cdot (C_0/\lambda)$ L'effet photoélectrique est observé si :

$$h \cdot \frac{C_0}{\lambda} > h \cdot \frac{C_0}{\lambda_0} \quad \text{soit pour le Lithium} \quad \lambda < \lambda_0 \iff \lambda < 5200 \text{ \AA}$$

- Avec une application numérique : $\lambda_0 = 5200 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$W_{\text{ext}}(J) = |\Delta E_{(J)}| = h\nu = h \cdot \frac{C}{\lambda} = \frac{19.88 \cdot 10^{-26}}{5200 \cdot 10^{-10}} = 3.82 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

et pour passer à eV :

$$W_{\text{ext}}(\text{eV}) = |\Delta E_{(eV)}| = \frac{W_{\text{ext}}(J)}{1.602 \cdot 10^{-19}} = 2.39 \text{ eV}$$

ou :

$$W_{\text{ext}}(\text{eV}) = \frac{12400}{5200} = 2.39 \text{ eV}$$

Exercice

- Calculer la fréquence du rayonnement qui accompagne la transition de l'électron d'un atome d'hydrogène de l'état excité $n = 6$ à l'état $n = 2$. À quelle série du spectre d'émission de l'atome appartient ce rayonnement ? L'atome est-il alors revenu dans son état fondamental ?
- Calculer le nombre d'onde et la longueur d'onde de la radiation provoquant l'ionisation de l'hydrogène initialement à l'état fondamental. Sachant que l'énergie d'ionisation E_i d'un atome est l'énergie minimale requise pour extraire un électron d'un atome dans son état fondamental, en déduire l'énergie d'ionisation de l'hydrogène et l'exprimer en eV.

Solution

- Le nombre d'onde σ ou $\bar{\nu}$ du rayonnement émis lors d'une transition électronique $n \rightarrow p$ de l'atome d'hydrogène est obtenu par application de la formule de **Balmer**. Le nombre d'onde σ , la longueur d'onde λ , et la fréquence ν sont reliés par :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C_0} = R_H \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\nu = \sigma \cdot C_0 = R_H \cdot C_0 \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

avec une application numérique :

$$\nu = 1.1 \cdot 10^7 \times 3 \cdot 10^8 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right) = 7.33 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Cette raie appartient à la série de **Balmer** ($p = 2$). Après la transition, l'atome n'est pas à son état fondamental, car le niveau d'énergie final n'est pas 1.

Exercice

Un ion hydrogénoïde est un cation de numéro atomique Z , qui ne possède qu'un seul électron, comme He^+ ; Li^{2+} ; Be^{3+} , ..ext. L'expérience a montré que la formule de **Balmer** peut être généralisée aux hydrogénoïdes, la constante de **Rydberg** R_H étant remplacée par le produit $R \cdot Z^2$, où R est une nouvelle constante. Le spectre d'émission de l'ion He^+ présente, entre autres, une série de raies de nombres d'onde 329 170 ; 390 120 ; 411 460 et 421 330 cm^{-1} .

- Montrer que la formule de **Balmer** généralisée est vérifiée.
- Calculer R .

Solution

- Nous allons travailler avec la relation de **Balmer** :

$$\text{Pour l'hydrogène } \frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ et pour hydrogénoïde } \frac{1}{\lambda'} = Z^2 R_H \cdot \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

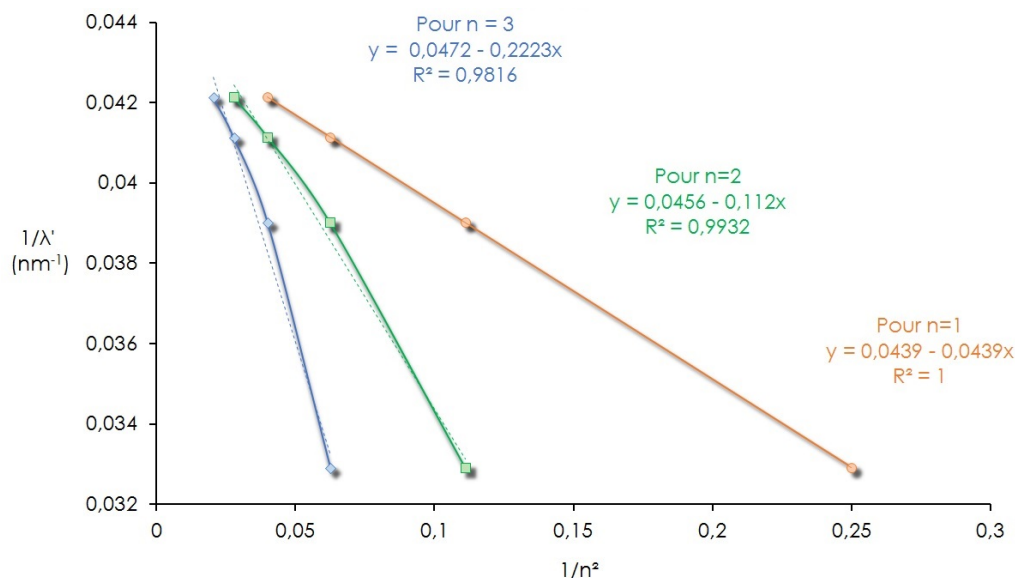
Pour une même série de raies, p est constant et n varie ($n = p + 1; p + 2, p + 3 \dots \text{ext}$). donc nous avons une variation linéairement en fonction de $1/n^2$ ce qui nous donne la relation suivante :

$$\frac{1}{\lambda'} = \frac{Z^2 R_H}{p^2} - \frac{Z^2 R_H}{n^2} = A - \frac{B}{n^2} \quad A \text{ et } B \text{ deux constantes}$$

Pour vérifier la relation de **Balmer**, il faut trouver à quelle valeur de p correspond la série de raies donnée dans le texte. On portera donc pour la fonction $1/\lambda' = f(1/n^2)$ après avoir calculé, pour chaque valeur possible de $p(1, 2, 3, \dots)$, les valeurs de $1/n^2$ correspondantes. L'obtention d'une droite de pente négative (B), telle que le rapport : $B/A = p^2$.

Calculs de $1/n^2$ pour $p = 1$ et $p = 2$ et représentations graphiques :

$1/\lambda' \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$n \text{ (pour } p = 1\text{)}$	$1/n^2$	$n \text{ (pour } p = 2\text{)}$	$1/n^2$
329 170	2	0.2500	3	0.1111
390 120	3	0.1111	4	0.0625
411 460	4	0.0625	5	0.04
421 330	5	0.0400	6	0.0278



D'après le graphe on remarque que pour $n = 1$ on obtient une droite, contrairement à $n = 2$ ou 3, pour la courbe orange celle de $n=1$ le coefficient de regression vaut 1 ce qui nous donne $A = 0.0439$ (ordonnée à

l'origine) et $B = -0.0439$ (la pente) donc le rapport $B/A = 1$, alors $p = 1$. donc pour cette série des raies, leur transitions électronique on le premier niveau comme fin de cours (niveau final) et par conséquent on es devant la série de **Lyman**

- b) Calcule de constante de **Rhydberg** (R_H) :

$$A = \frac{Z^2 \cdot R_H}{p^2} \Rightarrow R_H = \frac{A \cdot 1^2}{Z^2} = \frac{A}{4} = \frac{0.0439}{4} = 0.010975 \text{ nm}^{-1} = 1.0975 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Exercice

- Un photon est associé à l'onde électromagnétique de longueur d'onde λ . Exprimer l'énergie E de ce photon en fonction de λ , de la constante de **Planck** h et de la célérité de la lumière C .
- Calculer l'énergie d'un photon associé à un rayonnement infrarouge de longueur d'onde $\lambda = 0,1 \text{ mm}$.
- Au niveau n , l'énergie propre de l'atome d'hydrogène est $E = -13.6/n^2 \text{ (eV)}$. À quelle série du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène appartient la raie correspondant à la transition $3 \rightarrow 2$, et Calculer la longueur d'onde correspondant à cette transition.

Solution

- a)

$$E = |\Delta E_{f-i}| = h \cdot \frac{C}{\lambda}$$

Cette relation, qui doit être mémorisée, peut néanmoins être retrouvée par l'analyse dimensionnelle. L'unité de la constante de Planck :

$$h \cdot \frac{C}{\lambda} = J \cdot s \cdot \frac{m \cdot s^{-1}}{m} = J$$

- b) L'énergie du photon est calculée à l'aide de la relation de la question précédente :

$$E = h \cdot \frac{C}{\lambda} = 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{3 \cdot 10^8}{10^{-4}} = 1.99 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

Cette énergie peut également être convertie en électron-volt (eV), unité plus appropriée à l'ordre de grandeur du résultat obtenu. La valeur absolue de la charge d'un électron est : $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Coulon}$.

$$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} (C) \times 1 (Volt) = 1.6 \cdot 10^{-19} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

$$\text{donc : } E = 1.99 \cdot 10^{-21} / 1.6 \cdot 10^{-19} = 1.2416 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$$

- c) Les séries proposées (tableaux page 17) appartiennent toutes au spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, et correspondent à des transitions de type $n \rightarrow p$, avec $n > p$, qui veut dire l'atome passe à une stabilisation, passe d'un état de plus haute énergie à un état de plus basse énergie.
donc la transition en question est La raie due à la transition $3 \rightarrow 2$ qui appartient à la série de **Balmer**.

Exercice

Analyse théorique du modèle :

1. **Dérivation de la quantification du moment cinétique :**

À partir de la condition de stabilité de Bohr $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$ et de la condition de quantification $mvr = n \frac{h}{2\pi}$, montrer que le rayon de l'orbite est donné par :

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi m_e e^2}$$

2. **Énergie totale :**

Exprimer l'énergie totale E_n d'un électron dans un ion hydrogénoïde de numéro atomique Z en fonction de n et de Z . Donner une justification physique expliquant pourquoi cette énergie est négative.

- 3.) **Calculs de longueur d'onde et de fréquence :**

Pour l'atome d'hydrogène :

- Calculer la longueur d'onde (en nm) et la fréquence (en Hz) du photon émis lors de la transition $n = 4 \rightarrow n = 2$.
- Déterminer la région du spectre électromagnétique correspondant à ce rayonnement.

- (c) Calculer l'énergie associée à cette transition en joules et en électronvolts.
- 4.) **Absorption et émission :**
 Un atome d'hydrogène dans son état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde 97,3 nm.
 (a) Calculer l'énergie du photon absorbé.
 (b) Vers quel niveau d'énergie l'électron est-il excité ?
 (c) Quelles sont les longueurs d'onde possibles des photons susceptibles d'être émis lorsque l'électron revient à l'état fondamental ?
- 5.) **Calculs aux limites des séries :**
 (a) Calculer la plus courte longueur d'onde de la série de Balmer (transition $n = \infty \rightarrow n = 2$).
 (b) Calculer la plus longue longueur d'onde de la série de Paschen (transition $n = 4 \rightarrow n = 3$).
 (c) Déterminer lequel de ces deux photons est le plus énergétique.

Solution

Analyse Théorique du Modèle

1) Dérivation de la Quantification du Moment Cinétique :

En partant de la condition de stabilité de Bohr $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$ et de la condition de quantification

$$mvr = n\frac{h}{2\pi}, \text{ démontrez que le rayon de l'orbite est donné par : } r_n = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi m_e e^2 Z}$$

Exprimez l'énergie totale E_n d'un électron dans l'atome d'hydrogène de fonction de n et Z . Donnez une justification physique expliquant pourquoi l'énergie est négative.

a) On part des deux équations fondamentales :

$$\text{Condition de stabilité : } \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1)$$

$$\text{Condition de quantification : } mvr = n\frac{h}{2\pi} \quad (2)$$

Exprimer v à partir de l'équation (2)

$$v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

Substituer dans l'équation (1)

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m}{r} \left(\frac{nh}{2\pi mr} \right)^2 \Rightarrow \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r^3}$$

Isoler r

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m} \times \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2} \Rightarrow r_n = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi m_e e^2 Z} \quad (3)$$

b) Énergie totale E_n :

$$E_n = E_c + E_p = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$$

Avec la condition du mouvement circulaire de l'eq (1) ça donne :

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

Donc :

$$E_n = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$$

En substituant le rayon quantifié de l'eq (3) dans l'expression de l'énergie :

$$E_n = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_n} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\pi m_e e^2 Z}{\epsilon_0 h^2 n^2}$$

Résultat final :

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

c) Pourquoi l'énergie est-elle négative ?

— **Zéro à l'infini** : L'énergie est nulle quand l'électron est très loin

— **Attraction** : L'électron est attiré par le noyau, donc son énergie baisse (devient négative)

— **Énergie de liaison** : $|E_n|$ = énergie nécessaire pour arracher l'électron

— **Stabilité** : $E_n < 0$ signifie que l'électron est lié au noyau

Plus E_n est négatif, plus l'électron est fortement lié.

2) Calculs de Longueur d'Onde et Fréquence :

Pour l'atome d'hydrogène :

(a) Calculez la longueur d'onde (en nm) et la fréquence (en Hz) du photon émis lors de la transition $n = 4 \rightarrow n = 2$.

(b) Déterminez la région du spectre électromagnétique de ce rayonnement.

(c) Calculez l'énergie de cette transition en joules et en électronvolts.

2) Calculs de Longueur d'Onde et Fréquence :

Pour l'atome d'hydrogène :

(a) **Calcul de la longueur d'onde et fréquence pour la transition $n = 4 \rightarrow n = 2$**

On utilise la formule de Rydberg pour l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) :

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

où $R_H = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, $n_1 = 2$, $n_2 = 4$

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \times 10^7 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 1,097 \times 10^7 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \times 10^7 \times 0,1875 = 2,0569 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{2,0569 \times 10^6} = 4,86 \times 10^{-7} \text{ m} = 486 \text{ nm}$$

Fréquence :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \times 10^8}{4,86 \times 10^{-7}} = 6,17 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\lambda = 486 \text{ nm}$$

$$\nu = 6,17 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

(b) **Région du spectre électromagnétique**

La longueur d'onde de 486 nm se situe dans le domaine :

Visible (bleu-vert)

Plus précisément dans la série de Balmer.

(c) **Énergie de la transition**

En joules :

$$E = h\nu = (6,626 \times 10^{-34}) \times (6,17 \times 10^{14}) = 4,09 \times 10^{-19} \text{ J}$$

En électronvolts :

$$E = \frac{4,09 \times 10^{-19}}{1,602 \times 10^{-19}} = 2,55 \text{ eV}$$

Vérification par la formule des niveaux d'énergie :

$$E = E_2 - E_4 = \left(-\frac{13,6}{4} \right) - \left(-\frac{13,6}{16} \right) = -3,4 - (-0,85) = -2,55 \text{ eV}$$

La valeur absolue confirme notre résultat.

$$E = 4,09 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = 2,55 \text{ eV}$$

3) **Absorption et Émission** : Un atome d'hydrogène dans son état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde 97,3 nm.

(a) Calculez l'énergie du photon absorbé.

(b) Vers quel niveau d'énergie l'électron est-il excité ?

(c) Quelles sont les longueurs d'onde possibles des photons du retour à l'état fondamental ?

(a) **Énergie du photon absorbé**

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6,626 \times 10^{-34}) \times (3,00 \times 10^8)}{97,3 \times 10^{-9}} = \frac{1,9878 \times 10^{-25}}{9,73 \times 10^{-8}} = 2,042 \times 10^{-18} \text{ J}$$

En électronvolts :

$$E = \frac{2,042 \times 10^{-18}}{1,602 \times 10^{-19}} = 12,75 \text{ eV}$$

(b) **Niveau d'énergie d'excitation**

L'énergie des niveaux de l'hydrogène est donnée par :

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

L'électron part de l'état fondamental $n = 1$ ($E_1 = -13,6 \text{ eV}$) et absorbe $12,75 \text{ eV}$:

$$E_{\text{final}} = E_1 + E_{\text{photon}} = -13,6 + 12,75 = -0,85 \text{ eV}$$

On cherche n tel que :

$$-\frac{13,6}{n^2} = -0,85 \Rightarrow n^2 = \frac{13,6}{0,85} = 16 \Rightarrow n = 4$$

L'électron est excité vers le niveau $n = 4$.

(c) **Longueurs d'onde possibles lors du retour à l'état fondamental**

L'électron est excité vers le niveau $n = 4$. il peut revenir à l'état fondamental ($n = 1$) par différentes transitions :

Transition directe : $4 \rightarrow 1$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 1,097 \times 10^7 \left(1 - \frac{1}{16} \right) = 1,028 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \Rightarrow \lambda = 97,3 \text{ nm}$$

Transitions indirectes :

— $4 \rightarrow 2 \rightarrow 1$:

$$4 \rightarrow 2 : \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right) = 1,097 \times 10^7 \times \frac{3}{16} \Rightarrow \lambda = 486 \text{ nm}$$

$$2 \rightarrow 1 : \frac{1}{\lambda} = R_H \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 1,097 \times 10^7 \times \frac{3}{4} \Rightarrow \lambda = 121,6 \text{ nm}$$

— $4 \rightarrow 3 \rightarrow 1$:

$$4 \rightarrow 3 : \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{16} \right) = 1,097 \times 10^7 \times \frac{7}{144} \Rightarrow \lambda = 1875 \text{ nm}$$

$$3 \rightarrow 1 : \frac{1}{\lambda} = R_H \left(1 - \frac{1}{9} \right) = 1,097 \times 10^7 \times \frac{8}{9} \Rightarrow \lambda = 102,6 \text{ nm}$$

— $4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$:

$$4 \rightarrow 3 : \lambda = 1875 \text{ nm} \quad (\text{déjà calculé})$$

$$3 \rightarrow 2 : \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 1,097 \times 10^7 \times \frac{5}{36} \Rightarrow \lambda = 656 \text{ nm}$$

$$2 \rightarrow 1 : \lambda = 121,6 \text{ nm} \quad (\text{déjà calculé})$$

Longueurs d'onde possibles (sans doublons) :

$$\boxed{97,3 \text{ nm}, 102,6 \text{ nm}, 121,6 \text{ nm}, 486 \text{ nm}, 656 \text{ nm}, 1875 \text{ nm}}$$

Séries spectrales :

— Série de Lyman (vers $n = 1$) : 97,3, 102,6, 121,6 nm

— Série de Balmer (vers $n = 2$) : 486, 656 nm

— Série de Paschen (vers $n = 3$) : 1875 nm

4) **Calculs de Limite de Série :**

(a) Calculez la longueur d'onde la plus courte dans la série de Balmer (transition $n = \infty \rightarrow n = 2$).

(b) Calculez la longueur d'onde la plus longue dans la série de Paschen (transition $n = 4 \rightarrow n = 3$).

(c) Déterminez lequel de ces deux photons est le plus énergétique.

Calculs de Limite de Série :

(a) **Longueur d'onde la plus courte dans la série de Balmer** ($n = \infty \rightarrow n = 2$)

Formule de Rydberg :

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

Pour $n_1 = 2$, $n_2 = \infty$:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\infty} \right) = R_H \left(\frac{1}{4} - 0 \right) = \frac{R_H}{4} \Rightarrow \lambda = \frac{4}{1,097 \times 10^7} = 3,645 \times 10^{-7} \text{ m} = 364,5 \text{ nm}$$

(b) **Longueur d'onde la plus longue dans la série de Paschen** ($n = 4 \rightarrow n = 3$)

Pour la série de Paschen, $n_f = 3$. La transition la moins énergétique est $n = 4 \rightarrow n = 3$:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{16} \right) = 5,332 \times 10^5 \text{ m}^{-1} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{5,332 \times 10^5} = 1875 \text{ nm}$$

(c) **Comparaison d'énergie des photons**

L'énergie d'un photon est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Photon Balmer : $\lambda = 364,5 \text{ nm}$

$$E_B = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} = \frac{1240}{364,5} = 3,40 \text{ eV}$$

Photon Paschen : $\lambda = 1875 \text{ nm}$

$$E_P = \frac{1240}{1875} = 0,661 \text{ eV}$$

Comparaison directe :

$$\frac{E_B}{E_P} = \frac{3,40}{0,661} \approx 5,14$$

Conclusion : Le photon de la limite de Balmer (3,40 eV) est environ 5 fois plus énergétique que celui de la transition Paschen la plus longue (0,661 eV).

Exercice

Application aux ions hydrogénoïdes :

Les ions He^+ ($Z=2$) et Li^{2+} ($Z=3$) sont des systèmes hydrogénoïdes importants en physique médicale.

1. **Transitions énergétiques :**

Comparer les énergies des photons émis lors de la transition $n = 3 \rightarrow n = 2$ pour :

- l'atome d'hydrogène ($Z=1$) ;
- l'ion He^+ ($Z=2$) ;
- l'ion Li^{2+} ($Z=3$).

Quel motif (tendance) observez-vous ? Généraliser pour un ion hydrogénoïde de charge Z .

2. **Longueur d'onde limite :**

Pour l'ion He^+ , calculer la longueur d'onde du photon émis lors de la transition $n = \infty \rightarrow n = 2$. Dans quelle région du spectre électromagnétique se situe-t-elle ?

Solution

1. **Transitions Énergétiques** : $n = 3 \rightarrow n = 2$

Pour un ion hydrogénoïde, l'énergie des niveaux est :

$$E_n = -\frac{Z^2 \cdot 13,6}{n^2} \text{ eV}$$

L'énergie de la transition $n = 3 \rightarrow n = 2$ est :

$$\Delta E = E_2 - E_3 = -Z^2 \cdot 13,6 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

$$\Delta E = -Z^2 \cdot 13,6 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = -Z^2 \cdot 13,6 \cdot \frac{5}{36}$$

$$\Delta E = Z^2 \cdot 1,889 \text{ eV}$$

Calculs pour chaque ion :

— **Hydrogène ($Z=1$) :**

$$\Delta E = (1)^2 \cdot 1,889 = 1,889 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{1240}{1,889} = 656 \text{ nm}$$

— **He^+ ($Z=2$) :**

$$\Delta E = (2)^2 \cdot 1,889 = 4 \cdot 1,889 = 7,556 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{1240}{7,556} = 164 \text{ nm}$$

— **Li^{2+} ($Z=3$) :**

$$\Delta E = (3)^2 \cdot 1,889 = 9 \cdot 1,889 = 17,00 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{1240}{17,00} = 72,9 \text{ nm}$$

Résumé :

$$\text{H} : 1,89 \text{ eV} (656 \text{ nm})$$

$$\text{He}^+ : 7,56 \text{ eV} (164 \text{ nm})$$

$$\text{Li}^{2+} : 17,0 \text{ eV} (72,9 \text{ nm})$$

Motif observé : L'énergie de la transition est proportionnelle à Z^2

$$\Delta E \propto Z^2$$

Généralisation : Pour un ion hydrogénoïde de charge Z :

$$\Delta E_{n_1 \rightarrow n_2} = Z^2 \cdot 13,6 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ eV}$$

2. **Longueur d'Onde Limite** : Pour l'ion He^+ , calculez la longueur d'onde du photon émis lors de la transition $n = \infty \rightarrow n = 2$. Dans quelle région du spectre électromagnétique se situe-t-elle ?

a) **Longueur d'Onde Limite pour He^+** ($n = \infty \rightarrow n = 2$)

Pour He^+ ($Z=2$), la transition $n = \infty \rightarrow n = 2$:

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = (2)^2 \cdot 1,097 \times 10^7 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\infty} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = 4 \cdot 1,097 \times 10^7 \cdot \frac{1}{4} = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{1,097 \times 10^7} = 9,116 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\lambda = 91,16 \text{ nm}$$

Région du spectre :

Ultraviolet lointain

Vérification par l'énergie :

$$E = \frac{1240}{91,16} = 13,6 \text{ eV} \quad (\text{énergie d'ionisation depuis } n=2 \text{ pour } \text{He}^+)$$

Exercice

Exercice sur la Série de Balmer : La série de Balmer correspond à toutes les transitions électroniques où l'électron arrive sur le niveau d'énergie $n_f = 2$. Cette série produit des raies dans le domaine visible du spectre électromagnétique.

a) **Calcul d'une longueur d'onde** :

Un électron excité dans un atome d'hydrogène se désexcite en passant du niveau $n_i = 3$ au niveau $n_f = 2$.

1) Calculez la longueur d'onde λ (en nm) du photon émis lors de cette transition. Utilisez la formule de Rydberg :

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

2) Cette radiation émise est-elle visible à l'œil nu ? Justifiez votre réponse. (Le domaine visible s'étend approximativement de 400 nm à 800 nm).

b) **Calcul d'une énergie** :

(1) Calculez l'énergie (en Joules, puis en électronvolts) du photon émis lors de la transition $n_i = 4 \rightarrow n_f = 2$.

(2) Comparez cette énergie à celle de la transition $n_i = 3 \rightarrow n_f = 2$. Laquelle est la plus énergétique ? Pourquoi est-ce logique ?

c) **Identification d'une transition** : Un atome d'hydrogène dans un état excité émet un photon de longueur d'onde $\lambda = 486,3 \text{ nm}$ appartenant à la série de Balmer. Déterminez le niveau d'énergie initial n_i de l'électron avant l'émission de ce photon.

Solution

a. Transition $n_i = 3 \rightarrow n_f = 2$

a.1 Calcul de la longueur d'onde La formule de Rydberg s'écrit :

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

Application numérique :

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \times 10^7 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

Calculons d'abord la différence des inverses des carrés :

$$\frac{1}{4} - \frac{1}{9} = \frac{9}{36} - \frac{4}{36} = \frac{5}{36} \approx 0,1389$$

Donc :

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \times 10^7 \times \frac{5}{36} = 1,524 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

Pour obtenir la longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{1}{1,524 \times 10^6} = 6,56 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Conversion en nanomètres ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) :

$$\lambda = 6,56 \times 10^{-7} \text{ m} = 656 \text{ nm}$$

$$\boxed{\lambda = 656 \text{ nm}}$$

Cette longueur d'onde correspond à la raie H_α (première raie de Balmer).

a.2 Visibilité à l'œil nu Le domaine visible s'étend approximativement de 400 nm à 800 nm. Notre longueur d'onde calculée $\lambda = 656 \text{ nm}$ se situe bien dans cet intervalle :

$$400 \text{ nm} < 656 \text{ nm} < 800 \text{ nm}$$

$$\boxed{\text{Oui, cette radiation est visible à l'œil nu.}}$$

Justification : Elle correspond à la couleur rouge dans le spectre visible (c'est la raie rouge de l'hydrogène, caractéristique des nébuleuses en astrophysique).

b. Transition $n_i = 4 \rightarrow n_f = 2$

b.1 Calcul de l'énergie du photon **Méthode :** On calcule d'abord la longueur d'onde avec la formule de Rydberg, puis l'énergie avec $E = \frac{hc}{\lambda}$.

Calcul de la longueur d'onde :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = 1,097 \times 10^7 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \times 10^7 \times 0,1875 = 2,057 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{2,057 \times 10^6} = 4,86 \times 10^{-7} \text{ m} = 486 \text{ nm}$$

Calcul de l'énergie en Joules :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6,626 \times 10^{-34}) \times (3,00 \times 10^8)}{4,86 \times 10^{-7}}$$

$$E = \frac{1,988 \times 10^{-25}}{4,86 \times 10^{-7}} = 4,09 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Conversion en électronvolts :

$$E = \frac{4,09 \times 10^{-19}}{1,602 \times 10^{-19}} = 2,55 \text{ eV}$$

$$\boxed{E = 4,09 \times 10^{-19} \text{ J} = 2,55 \text{ eV}}$$

Cette transition correspond à la raie H_β (raie bleu-verte).

b.2 Comparaison avec la transition $n_i = 3 \rightarrow n_f = 2$ Calculons l'énergie de la première transition :

$$\lambda_{3 \rightarrow 2} = 656 \text{ nm} = 6,56 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$E_{3 \rightarrow 2} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{6,56 \times 10^{-7}}$$

$$E_{3 \rightarrow 2} = \frac{1,988 \times 10^{-25}}{6,56 \times 10^{-7}} = 3,03 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{3 \rightarrow 2} = \frac{3,03 \times 10^{-19}}{1,602 \times 10^{-19}} = 1,89 \text{ eV}$$

Comparaison :

$$E_{4 \rightarrow 2} = 2,55 \text{ eV} > E_{3 \rightarrow 2} = 1,89 \text{ eV}$$

La transition $4 \rightarrow 2$ est plus énergétique que la transition $3 \rightarrow 2$

Pourquoi est-ce logique ?

D'après le diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène :

- L'énergie des niveaux est donnée par $E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$
- L'énergie du photon émis correspond à la différence d'énergie entre les niveaux : $\Delta E = E_{n_f} - E_{n_i} = 13,6 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$

Plus n_i est grand, plus la différence $\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$ augmente (car $\frac{1}{n_i^2}$ diminue), donc l'énergie émise augmente.

Visualisation :

- Transition $3 \rightarrow 2$: $\Delta E = 13,6 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 13,6 \times 0,1389 = 1,89 \text{ eV}$
- Transition $4 \rightarrow 2$: $\Delta E = 13,6 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right) = 13,6 \times 0,1875 = 2,55 \text{ eV}$

On retrouve exactement nos résultats.

c. Identification d'une transition, identifier n_i :

On utilise la formule de Rydberg avec $n_f = 2$ (série de Balmer) :

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

On convertit la longueur d'onde en mètres : $\lambda = 486,3 \text{ nm} = 4,863 \times 10^{-7} \text{ m}$.

Avec $R_H = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, on calcule :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{4,863 \times 10^{-7}} \approx 2,056 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

On injecte dans la formule de Rydberg :

$$2,056 \times 10^6 = 1,097 \times 10^7 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\frac{1}{4} - \frac{1}{n_i^2} = \frac{2,056 \times 10^6}{1,097 \times 10^7} \approx 0,1875$$

$$\frac{1}{n_i^2} = \frac{1}{4} - 0,1875 = 0,25 - 0,1875 = 0,0625$$

$$n_i^2 = \frac{1}{0,0625} = 16 \Rightarrow n_i = 4$$

Le niveau initial est donc $n_i = 4$. Il s'agit de la raie H_β de la série de Balmer.

Exercice

Exercice de configuration électronique :

Soient les éléments : ^2He , ^9F , ^{11}Na , ^{12}Mg , ^{17}Cl , ^{19}K , ^{24}Cr , ^{26}Fe , $^{26}\text{Fe}^{2+}$, ^{29}Cu , ^{22}Ti , $^{22}\text{Ti}^{2+}$, ^{38}Sr , ^{35}Br .

- I. Donnez la configuration électronique de ces éléments en précisant leur période, leur groupe, leur numéro atomique, leur nom et leur famille (colonne).

II. Identifiez le ou les élément(s) correspondant à chacun des énoncés suivants :

1. Éléments dont le dernier électron a pour nombres quantiques $n = 3, l = 1$.
2. Éléments dont le dernier électron a pour nombres quantiques $n = 5, l = 0$.
3. Éléments ayant 6 électrons de valence.
4. Métaux de transition.
5. Halogènes.
6. Gaz rares.
7. Éléments appartenant à la même période que le chrome et au même groupe que le fluor.
8. Classez : ${}^4\text{Be}$, ${}^{20}\text{Ca}$, ${}^{22}\text{Ti}$, ${}^{24}\text{Cr}$, ${}^{29}\text{Cu}$, ${}^{38}\text{Sr}$ par ordre croissant de rayon atomique, d'énergie d'ionisation et d'électronégativité.

Solution

I. Configuration électronique et classification :

Z	Symbole	Configuration Électronique	Période	Groupe (N°)	Famille
2	He	$1s^2$	1	VIIIA (18)	Gaz Rares
9	F	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$	2	VIIA (17)	Halogènes
11	Na	$[\text{Ne}] 3s^1$	3	IA (1)	Alcalins
12	Mg	$[\text{Ne}] 3s^2$	3	IIA (2)	Alcalino-terreux
17	Cl	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	3	VIIA (17)	Halogènes
19	K	$[\text{Ar}] 4s^1$	4	IA (1)	Alcalins
22	Ti	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$	4	IVB (4)	Métaux de transition
24	Cr	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ (Exception)	4	VIB (6)	Métaux de transition
26	Fe	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$	4	VIII B (8)	Métaux de transition
29	Cu	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ (Exception)	4	IB (11)	Métaux de transition
35	Br	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$	4	VIIA (17)	Halogènes
38	Sr	$[\text{Kr}] 5s^2$	5	IIA (2)	Alcalino-terreux

Note sur les ions : Pour former un cation de transition, on arrache **d'abord** les électrons de la couche de valence la plus externe (le ns avant le $(n-1)d$).

- Ti^{2+} : On enlève les 2 électrons $4s$. Config : $[\text{Ar}] 3d^2$ (et non $[\text{Ar}] 4s^2$).
- Fe^{2+} : On enlève les 2 électrons $4s$. Config : $[\text{Ar}] 3d^6$ (et non $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$).

II. Identification des éléments :

1. **Dernier électron** ($n = 3, l = 1$) : C'est une sous-couche $3p$.
 - Cl ($\dots 3p^5$) : Le dernier électron est bien en $3p$.
 - **Réponse : Cl (Chlore).**
2. **Dernier électron** ($n = 5, l = 0$) : C'est une sous-couche $5s$.
 - Sr ($\dots 5s^2$) correspond.
 - **Réponse : Sr (Strontium).**
3. **6 électrons de valence :**
 - Normalement, cela correspond à la colonne **VIA** ($ns^2 np^4$). Aucun élément de la liste n'est dans ce cas (pas de O, S...).
 - Cependant, pour les métaux de transition, on compte les électrons $ns + (n-1)d$.
 - Le **Chrome (Cr)** a pour configuration $4s^1 3d^5$, soit $1 + 5 = 6$ électrons de valence.
 - **Réponse : Cr (Chrome).**
4. **Métaux de transition :** Ce sont les éléments du bloc d .
 - **Réponse : Ti, Cr, Fe, Cu.**
5. **Halogènes :** Groupe **VIIA** (colonne 17), configuration $ns^2 np^5$.
 - **Réponse : F, Cl, Br.**
6. **Gaz rares :** Groupe **VIIIA** (colonne 18), couche saturée.
 - **Réponse : He.**
7. **Même période que le Chrome et même groupe que le Fluor :**
 - Période du Chrome = 4.
 - Groupe du Fluor = Halogène (17).
 - L'élément cherché est l'halogène de la 4ème période.
 - **Réponse : Br (Brome).**
8. **Classement périodique :** Éléments à classer : Be (P2), Ca, Ti, Cr, Cu (P4), Sr (P5).
 - **Rayon Atomique (R) :**

- Dans une colonne, R augmente avec n ($\text{Be} < \text{Ca} < \text{Sr}$).
 - Dans une période, R diminue quand Z augmente ($\text{Ca} > \text{Ti} > \text{Cr} > \text{Cu}$).
 - **Ordre croissant** : $\text{Be} < \text{Cu} < \text{Cr} < \text{Ti} < \text{Ca} < \text{Sr}$
 - **Énergie d'Ionisation (E_I) et Électronégativité (χ)** : Elles varient globalement en sens inverse du rayon atomique (plus l'atome est petit, plus il retient ses électrons).
 - **Ordre croissant** : $\text{Sr} < \text{Ca} < \text{Ti} < \text{Cr} < \text{Cu} < \text{Be}$
- Note : Le Béryllium (Période 2) est nettement plus électronégatif et difficile à ioniser que les métaux de transition de la Période 4.

Exercice

Exercice en composition des noyaux et ions :

- Pour chaque atome ou ion ci-dessous, calculer :
 - Le nombre de protons
 - Le nombre de neutrons
 - Le nombre d'électrons
$${}_{25}^{55}\text{Mn}, {}_{18}^{40}\text{Ar}, {}_{42}^{96}\text{Mo}, {}_{22}^{48}\text{Ti}, {}_{82}^{207}\text{Pb}^{2+}, {}_{35}^{80}\text{Br}^{-}, {}_{51}^{122}\text{Sb}^{3+}, {}_{15}^{31}\text{P}^{3-}.$$
- Donner la configuration électronique complète de chaque atome neutre correspondant.
- Parmi ces ions, lesquels sont isoélectroniques avec un gaz rare ? Préciser le gaz rare.
- Classer les atomes neutres par ordre croissant de :
 - Rayon atomique
 - Énergie d'ionisation
 - Électronégativité
- Calculer la masse atomique approximative de l'élément brome sachant qu'il existe deux isotopes stables : ${}^{79}\text{Br}$ (50,69% d'abondance) et ${}^{81}\text{Br}$ (49,31% d'abondance).
- L'ion ${}_{51}^{122}\text{Sb}^{3+}$ est-il stable ? Justifier en termes de rapport neutrons/protons.

Solution

- Composition des noyaux et des ions : Rappel :**

- Protons = Z (indice bas)
- Neutrons = $A - Z$ (exposant haut - indice bas)
- Électrons = $Z - \text{charge}$

Espèce	Protons (Z)	Neutrons ($A - Z$)	Charge	Électrons
${}_{25}^{55}\text{Mn}$	25	$55 - 25 = \mathbf{30}$	0	25
${}_{18}^{40}\text{Ar}$	18	$40 - 18 = \mathbf{22}$	0	18
${}_{42}^{96}\text{Mo}$	42	$96 - 42 = \mathbf{54}$	0	42
${}_{22}^{48}\text{Ti}$	22	$48 - 22 = \mathbf{26}$	0	22
${}_{82}^{207}\text{Pb}^{2+}$	82	$207 - 82 = \mathbf{125}$	+2	$82 - 2 = \mathbf{80}$
${}_{35}^{80}\text{Br}^{-}$	35	$80 - 35 = \mathbf{45}$	-1	$35 - (-1) = \mathbf{36}$
${}_{51}^{122}\text{Sb}^{3+}$	51	$122 - 51 = \mathbf{71}$	+3	$51 - 3 = \mathbf{48}$
${}_{15}^{31}\text{P}^{3-}$	15	$31 - 15 = \mathbf{16}$	-3	$15 - (-3) = \mathbf{18}$

- Configuration électronique des atomes neutres :**

- **Mn** ($Z = 25$) : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$
- **Ar** ($Z = 18$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (Gaz rare)
- **Mo** ($Z = 42$) : $[\text{Kr}] 5s^1 4d^5$ (Exception à la règle de Klechkowski, comme le Chrome)
- **Ti** ($Z = 22$) : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$
- **Pb** ($Z = 82$) : $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$
- **Br** ($Z = 35$) : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$
- **Sb** ($Z = 51$) : $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^3$
- **P** ($Z = 15$) : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$

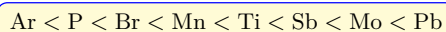
- Ions isoélectroniques avec un gaz rare :** Une espèce est isoélectronique avec un gaz rare si elle possède une configuration en couche saturée ($ns^2 np^6$).

- **Br^{-}** ($36 e^{-}$) : Isoélectronique avec le **Krypton (Kr)**.
- **P^{3-}** ($18 e^{-}$) : Isoélectronique avec l'**Argon (Ar)**.
- **Pb^{2+}** ($80 e^{-}$) : Non (Config pseudo-gaz rare s^2 , ion stable mais pas config de gaz rare).
- **Sb^{3+}** ($48 e^{-}$) : Non (Config pseudo-gaz rare $d^{10} s^2$).

- Classement périodique (P) (Atomes neutres) :** Éléments : P (**P3**), Ar (**P3**), Ti (**P4**), Mn (**P4**), Br

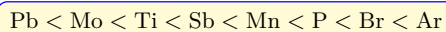
(P4), Mo (P5), Sb (P5), Pb (P6).

— **Rayon atomique** : Augmente vers le bas et la gauche.



(Note : L'argon est très petit car c'est un atome isolé sans liaison covalente définie standardement comme les autres, mais on suit la tendance générale Z_{eff}).

— **Énergie d'ionisation et Électronégativité** : Augmentent vers le haut et la droite.



e) **Masse atomique moyenne du Brome** : La masse moyenne est la moyenne pondérée des masses isotopiques. Ici, on approxime la masse isotopique par le nombre de masse A .

$$\begin{aligned} M_{\text{moy}} &= \frac{\sum(x_i M_i)}{100} \\ M_{\text{moy}} &= \frac{(50,69 \times 79) + (49,31 \times 81)}{100} \\ M_{\text{moy}} &= \frac{4004,51 + 3994,11}{100} = \frac{7998,62}{100} \approx \mathbf{79,99 \text{ u.m.a}} \end{aligned}$$

es maOn retrouve bien la valeur du tableau périodique : 79,9

f) **Stabilité de l'ion $^{122}_{51}\text{Sb}^{3+}$** : La stabilité nucléaire dépend du noyau, pas des électrons. On regarde le rapport N/Z .

$$N = 71, \quad Z = 51 \quad \Rightarrow \quad \frac{N}{Z} = \frac{71}{51} \approx 1,39$$

Justification : Pour les noyaux légers ($Z < 20$), la stabilité est atteinte pour $N/Z \approx 1$. Pour les noyaux lourds ($Z > 20$), il faut plus de neutrons pour compenser la répulsion des protons, le rapport de stabilité augmente progressivement jusqu'à 1,5 (pour le Plomb). Avec $Z = 51$, un rapport de **1,39** est tout à fait cohérent avec la "bande de stabilité". L'isotope 121 et 123 sont stables, 122 est en réalité instable (radioactif β^+ ou β^-), mais pour un exercice de 1ère année sans charte de Segré sous les yeux, on attend souvent l'argument théorique : « Le rapport est supérieur à 1, ce qui est nécessaire pour un noyau lourd pour diluer la répulsion coulombienne des protons ».

Transition

Après avoir exploré en détail la **structure de l'atome** — constituée d'un noyau central (protons + neutrons) entouré d'électrons répartis en couches électroniques successives selon leur énergie croissante, et organisée dans le tableau périodique qui révèle les tendances de réactivité — nous passons maintenant à l'étude de la **molécule**, l'entité chimique résultant de l'association stable de plusieurs atomes.

C'est précisément la configuration électronique des **couches externes** (ou électrons de valence) de ces atomes qui détermine leur aptitude à s'associer : les éléments tendent à atteindre une **configuration octet stable** (comme les gaz nobles) en modifiant leur distribution électronique. Selon la nature des éléments impliqués et leur **électronégativité relative**, les électrons de valence seront alors soit **transférés complètement** (liaison ionique formant des ions), soit **partagés équitablement** (liaison covalente apolaire, comme H_2), soit **partagés de manière polarisée** (liaison covalente polaire, comme HCl). Ainsi, la molécule émerge comme le produit direct de ces interactions électroniques initiées au niveau atomique, posant les bases de toute la chimie des composés.