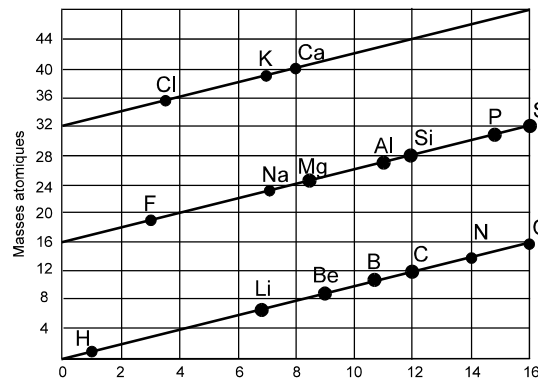


Structure de l'Atome - Classification périodique

1. Historique

- 1829: DOBEREINER (JENA), décrit plusieurs triades d'éléments classés par masse: "l'élément du milieu a des propriétés à mi-chemin des deux autres"
- 1862: DE CHANCOURTOIS (géologue) propose une répartition par masse croissante en hélice autour d'un cylindre divisé en 16 parties (Oxygène) - "les propriétés des substances sont celles des nombres".
- 1865: NEWLANDS (chimiste): si on range les éléments par masse croissante, les propriétés du 8ème sont identiques à celles du 1er, du 9ème avec celles du 2nd... (les gaz rares ne sont pas encore connus), "c'est la loi des octaves".
- 1869: MENDELEEV publie "Relations des propriétés et des masses atomiques des éléments". Dans son tableau classant les éléments par masse et propriétés des oxydes, il prévoit l'existence d'éléments alors inconnus (6) ; Sc, Ga et Ge sont découverts rapidement. Le tableau ci-dessous compare les propriétés de l'eka-silicium prédites par Mendeleev avec celles du germanium.



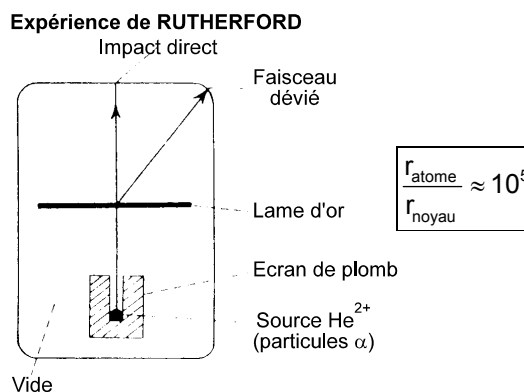
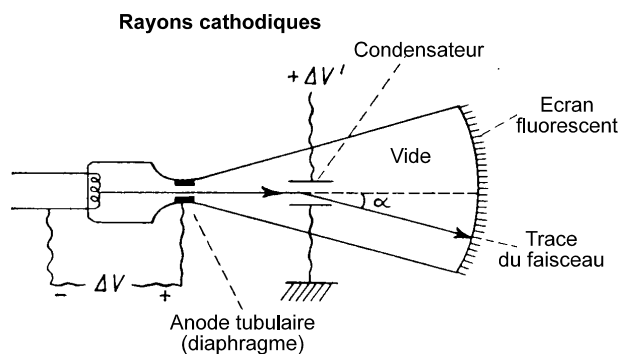
Propriété	Eka-silicium (E)	Germanium (Ge)
masse molaire	72g mole ⁻¹	72,6g mole ⁻¹
masse volumique	5,5 g cm ⁻³	5,35 g cm ⁻³
oxyde	EO ₂	GeO ₂
- acidité/basicité	amphotère	amphotère
-masse volumique	4,7 g cm ⁻³	4,23 g cm ⁻³
chlorure	ECl ₄	GeCl ₄
- point d'ébullition	<100°C	84°C
-masse volumique	1,9 g cm ⁻³	1,84 g cm ⁻³

- 1896-1900 Découverte de Ne, Kr, Xe après la création de la 8^{ème} colonne due à l'existence prouvée de He et Ar.
Ce n'est pas le poids atomique mais la périodicité naturelle des propriétés qui est représentée par son rang dans la classification. C'est l'évidence du " numéro atomique ".
Remarque: Aucune connaissance de la nature électronique de l'atome n'avait été nécessaire.

2. Structure de l'atome

1. les particules élémentaires

L'atome est vu comme formé par un " **nuage d'électrons** chargé négativement " (les électrons sont connus depuis la fin du 19ème siècle, rayons cathodiques) entourant un **noyau** chargé positivement qui contient la quasi totalité de la charge de l'atome (mis en évidence par RUTHERFORD en 1911: particules α - noyaux He²⁺ - traversant une mince lame d'or).



Les électrons forment un nuage électronique (il y a Z électrons):

masse	$m_0 = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	
charge électrique	$q = -e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	charge électrique négative élémentaire
rayon de l'électron:	$r \approx 2-3 \cdot 10^{-15} \text{ m}$	

Le Noyau (contenant Z protons et N neutrons)

proton masse $m = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ($1840 m_0$) =
 charge électrique $q = +e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (opposée à celle de l'électron)
 rayon du proton: $r \approx 10^{-15} \text{ m}$

neutron (découvert par CHADWICK en 1932, durée de vie brève 20mn)
 masse \approx proton charge électrique nulle $q = 0$

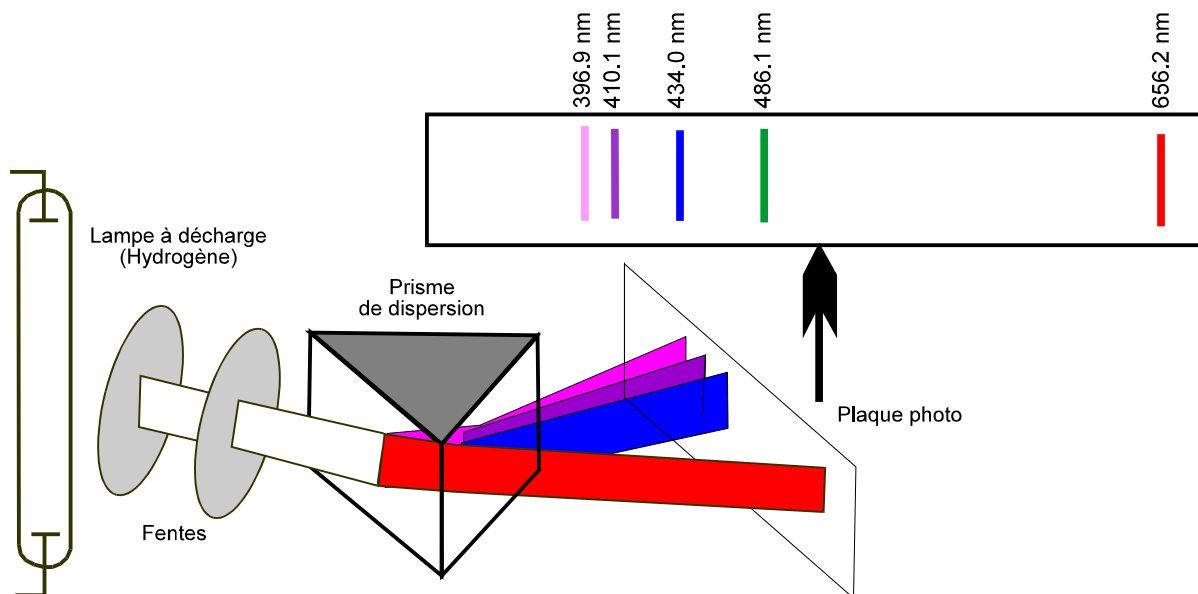
Le volume occupé réellement par les particules (noyau+électrons) est d'environ 10^{-15} du volume effectif de l'atome; le volume réel est essentiellement celui occupé par le nuage électronique.

Un élément chimique est caractérisé par le nombre de proton dans le noyau : c'est le **numéro atomique Z**. Le nombre de nucléons (protons + neutrons) définit le **nombre de masse A**. Un élément peut avoir plusieurs isotopes (le nombre de neutrons N est différent) noté A_ZX : les isotopes peuvent être stables ou instables (radioactifs). Les % atomiques des isotopes d'un élément à l'état naturel sont appelés **abondances isotopiques** : elles sont quasiment indépendantes de la source d'où provient l'élément. La masse atomique d'un élément est la moyenne pondérée des masses atomiques des isotopes.

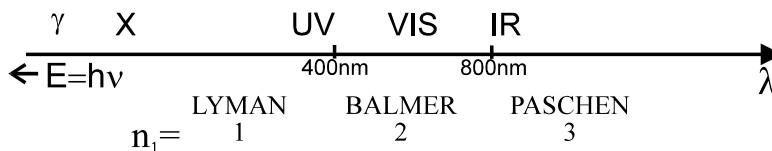
Ex	: ${}^{12}_6\text{C}$ stable (98,89%)	${}^{13}_6\text{C}$ stable (1,11%)	${}^{14}_6\text{C}$ instable (traces)	${}^6\text{C}$ (100%)
masse atomique	12,0000 uma	13,0034 uma	14,0032 uma	12,0111 uma

2. Spectres atomiques

A l'état stable, l'électron est dit à l'**état fondamental** (Ground State); si on lui apporte de l'énergie, il prend alors un **état excité**. Quand il retourne à l'état fondamental (10^{-8}s), l'énergie excédentaire est restituée sous forme d'énergie lumineuse. La dispersion de l'émission lumineuse par un prisme montre **un spectre discontinu de raies** de longueurs d'onde définies.



Pour l'Hydrogène, les raies ont été rassemblées en séries (domaines de longueur d'onde ou d'énergie).



RITZ (1908) a montré que les valeurs des longueurs d'onde expérimentales s'ajustaient sur une loi numérique du type:

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \bar{\nu} \text{ est le nombre d'ondes}$$

avec $R_H = 109737,3 \text{ cm}^{-1}$ (R_H : constante de Rydberg, n_1 et n_2 entiers, $n_2 > n_1$)

Cas de la série de BALMER ($n_1=2$)

Raie	n_2	$\lambda_{\text{obs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{cal}}(\text{nm})$
H_α	3	656.21	656.21
H_β	4	486.07	486.08
H_γ	5	434.01	434.10
H_δ	6	410.13	410.12

2.1 Théorie de BOHR (1913)

On traite l'atome d'Hydrogène (1 électron/1 proton) ou hydrogénoïde (1 électron/Z protons). On suppose une **trajectoire circulaire** (de rayon r) et une vitesse v de l'électron de masse m₀ (m₀ ≈ m₀). L'énergie totale E de l'électron est la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle: $E = \frac{1}{2}m_0v^2 + E_p$

Le terme d'énergie potentielle est d'origine électrostatique (charge q = -e à la distance r du noyau de charge q' = +e):

On obtient donc: $E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$ {1}

En écrivant que la force d'attraction électrostatique (électron-noyau) égale la force centrifuge qui s'exerce sur l'électron (masse m₀, à la distance constante r, vitesse v): $m_0 \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$ {2} et en reportant dans la relation {1}, on obtient

$$E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2r} = -\frac{1}{2}m_0v^2 \text{ {3}} \text{ et dans le cas plus général d'un atome hydrogénoïde : } E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r}$$

En 1905, au cours de ses travaux sur l'Effet Photoélectrique, EINSTEIN avait conclu que la discontinuité des spectres optiques s'interprète par des transitions depuis des niveaux d'énergie différents: $\Delta E = E_{\text{Niveau2}} - E_{\text{Niveau1}} = h\nu$ (h constante de PLANCK - 1901). BOHR propose de quantifier les transitions énergétiques (théorie des quanta):

Le moment de la quantité de mouvement de l'électron par rapport au centre de l'orbite ne peut prendre que des valeurs entières multiples de h/2π

$$(m_0v)r = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \text{ {4}}$$

$$\text{d'où : } \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{m_0^2 v^2}{m_0 r} = \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2 m_0 r^3} \Rightarrow r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_0 e^2} \frac{n^2}{Z} = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

$$a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_0 e^2} = 0.529 \text{ \AA}, \text{ c'est le rayon de BOHR}$$

L'électron demeure donc sur des orbites privilégiées d'énergie donnée.

$$\text{L'énergie s'exprime alors par } E_n = -\frac{1}{2}E_p = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^4 \pi m_0}{\epsilon_0 h^2} = -\frac{e^4 m_0}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

Cette expression peut s'identifier à $E = -hcR_H \frac{1}{n^2}$,

on retrouve alors: $R_H = \frac{e^4 m_0}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 109677.6 \text{ cm}^{-1}$

L'énergie de l'électron varie avec l'inverse du carré du nombre entier n et peut donc prendre les valeurs discrètes prévues par la relation:

$$E_n = -\frac{e^4 m_0}{8\pi^2 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -K \frac{1}{n^2} \text{ où } n \text{ est le nombre quantique principal}$$

et K une constante positive : on dit que l'énergie est quantifiée.

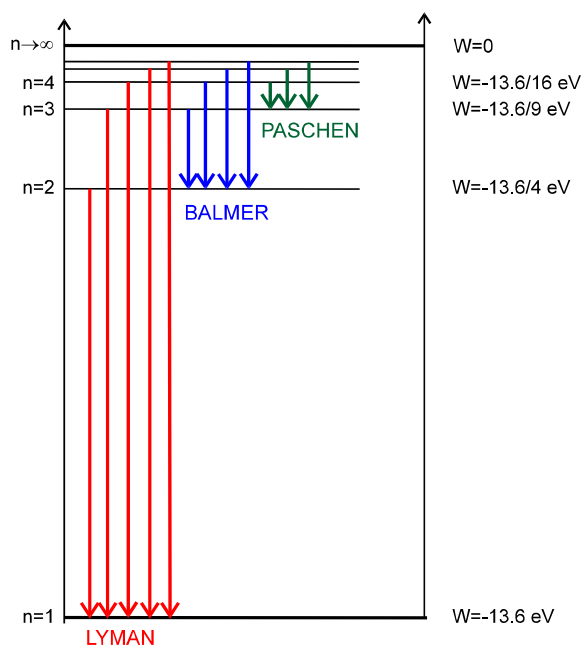
L'électron passe d'une orbite à un autre en absorbant ou en

émettant un quantum d'énergie. $\Delta E = K \left| \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right| = \frac{hc}{\lambda}$

Pour n = 1, l'énergie est la plus basse possible (définit l'état fondamental) : $W_{n=1} = -13.6 \text{ eV} = -21.76 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Pour n => +∞, l'énergie est nulle.

$E_\infty - E_1 = 13,6 \text{ eV}$ est l'énergie minimale à fournir pour arracher son électron à l'atome d'hydrogène dans l'état fondamental. C'est l'énergie d'ionisation de H.



L'énergie de l'électron varie donc avec l'inverse du carré de n : $E = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$

et la distance moyenne de l'électron au noyau varie avec le carré de n. $r = a_0 n^2$

2.2. Aspects ondulatoires

En 1925, DE BROGLIE postule qu'à tout mouvement de particule (l'électron par exemple) est associé une onde telle que $\lambda = h/mv$ (m masse de la particule, v sa vitesse).

Dès 1926, DAVISSON et GERMER font diffracter des électrons.

La nature ondulatoire de l'électron (DE BROGLIE) est reliée à la quantification de son énergie (BOHR) en énonçant le principe suivant:

Dans un mouvement périodique (circulaire, oscillant autour d'un point d'équilibre) sous l'action d'un champ de forces duquel la particule ne peut s'échapper, une onde doit retourner à son premier état au bout d'un nombre entier de longueur d'onde (onde stationnaire); il vient alors : $2\pi r = n\lambda$.

Comme $\lambda = h/mv$, on retrouve la quantification de BOHR

{4}. Chaque électron du système voit son état représenté par un **fonction d'onde Ψ** qui est solution de l'équation de **SCHRÖDINGER** qui régit l'énergie du système (E: énergie totale du système, V: énergie potentielle):

$$\frac{\delta^2 \Psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

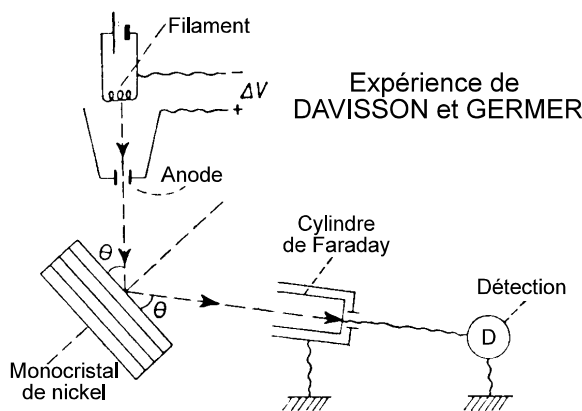
L'équation peut être résolue pour certaines valeurs propres de E et donne les différentes fonctions d'onde représentant le système d'électrons. Une propriété importante de cette équation réside dans le fait que toute combinaison linéaire des solutions est aussi solution. C'est une vision statistique du système électronique. En fait, la quantité Ψ^2 est proportionnelle à la probabilité de présence de l'électron dans un volume donné ($P = \int_0^\infty \Psi^2 dv = 1$ est la condition de normalisation).

La fonction d'onde Ψ va dépendre de la valeur des " nombres quantiques n, l, m " :

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\chi) \text{ en coordonnées sphériques } (r, \theta, \chi).$$

Le principe d'incertitude d'Heisenberg (1927) impose une limite intrinsèque à la mesure simultanée de la position et de la vitesse d'une particule : $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2}$, Δx et Δp représentant les incertitude sur la position et la quantité de mouvement

Exemple : on suppose v connu à 10% près balle de golf (m=45,9g et v = 193km/h : $\Delta x \approx 2.10^{-33} m$ négligeable ! électron sur la première orbite de Bohr (v = 7,9.10⁶ km/h) $\Delta x \approx 2,6 \text{ \AA}$ alors que le rayon de l'orbite est 0,53 \AA !!



3. Configuration électronique des éléments

3.1. Les orbitales atomiques

Les électrons d'un atome n'ont pas tous la même énergie. Au début du siècle, la mécanique quantique a montré que chaque électron est localisé dans un volume de l'espace que l'on appelle **une orbitale atomique** : la probabilité de trouver l'électron est de 99%. Les orbitales atomiques sont caractérisées par **3 nombres quantiques** n,l et m (nombre entiers) qui définissent l'énergie de l'électron dans l'orbitale.

3.2. Les nombres quantiques

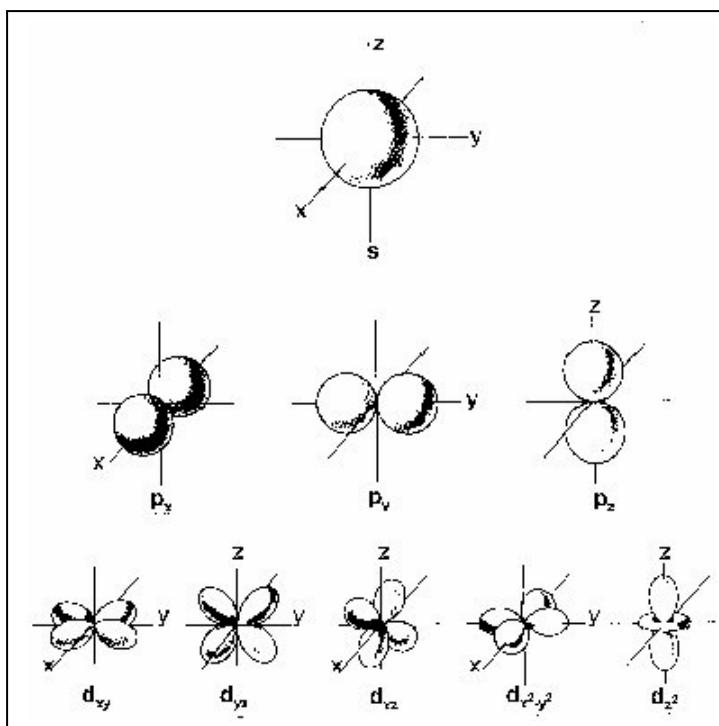
- **n** nombre quantique principal ($n > 0$) définit l'énergie moyenne de l'électron situé dans la "couche" (K, L, M...)

- **l** nombre quantique secondaire (azimuthal) ($0 \leq l \leq n-1$) Il caractérise la forme des orbitales atomiques

0	orbitale s	sphérique
1	orbitale p	haltère
2	orbitale d	haltères croisés
3	orbitale f	multilobes complexe

- **m** nombre quantique magnétique ($-l \leq m \leq +l$) caractérise les différentes possibilités d'orientation spatiale des orbitales (voir figure). il y a (2l+1) orbitales

- **s** nombre quantique de spin ($s = \pm 1/2$) (expérience de Stern et Gerlach -1922). Il caractérise les 2 états de rotation possibles de l'électron sur lui-même.



Principe d'exclusion de PAULI :

Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les 4 mêmes nombres quantiques :
 en conséquence, une orbitale atomique contient au plus 2 électrons.

3.3. Règles de remplissage

Les règles de remplissage des niveaux électroniques sont les suivantes:

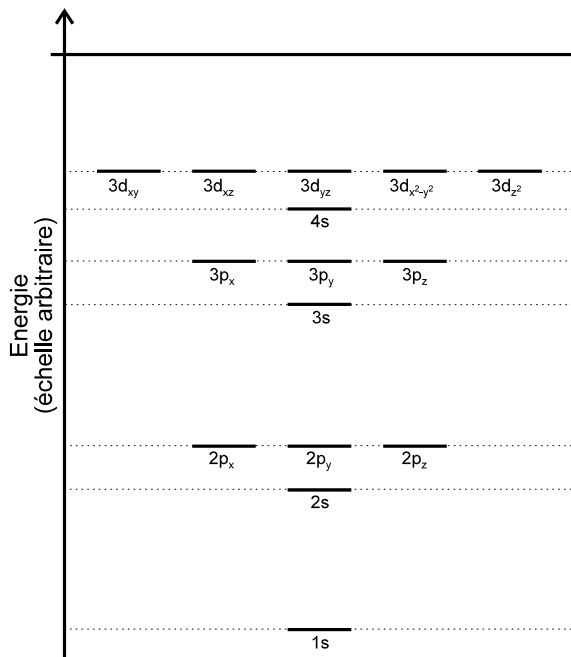
- Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas possibles (Principe de l'énergie minimale)
- Principe d'exclusion de PAULI
- Règle de HUND : les électrons situés sur des niveaux d'énergie équivalents occupent le plus d'espace possible (répartition des électrons à spins parallèles, la somme des spins est maximale).

Chaque atome possède alors une "structure ou configuration électronique" complète (ou réduite) qui rend compte des niveaux d'énergie occupés par ses électrons:

S	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^4$	[Ne]	$3s^2 3p^4$
Ni	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, 4s^2 3d^8$	[Ar]	$4s^2 3d^8$
Zr	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, 4s^2 3d^{10} 4p^6, 4d^2 5s^2$	[Kr]	$4d^2 5s^2$

Remarques:

- à partir de $Z=20$, le niveau 4s est inférieur au niveau 3d...
- Les structures électroniques correspondant à des orbitales *p* ou *d* demi-pleines sont assez stables (les exceptions rencontrées comme Cu, Cr.. caractérisent cette stabilité) et celles correspondant à des niveaux saturés (gaz rares) sont particulièrement stables.



3.4. Charge nucléaire effective

Dans un atome polyélectronique, l'attraction du noyau sur un électron est diminuée du fait de la répulsion entre électrons : on dit que les électrons internes (plus proche du noyau que l'électron considéré) font écran sur l'électron externe. On définit alors pour chaque électron une **charge nucléaire effective $Z^* < Z$** .

Ex : carbone ($Z=6$) : $Z^*(1s) = 5,67$ $Z^*(2s) = 3,22$ $Z^*(2p) = 3,15$

Les électrons 2s et 2p subissent l'écrantage des électrons 1s. L'écrantage pour un électron sur l'orbitale 2p est plus fort que celui d'un électron sur une orbitale 2s du fait de la forme des orbitales.

L'énergie d'un électron est calculée avec la relation $E = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^2} \text{ eV}$

- Dans une famille, bien que la charge Z du noyau augmente, la charge effective des électrons les plus externes varie peu. Le rayon atomique augmente donc régulièrement.
- Dans une période, les électrons supplémentaires appartiennent à une même couche (n constant); l'écrantage entre électrons d'une même couche étant faible, la charge effective augmente régulièrement et donc le rayon atomique diminue.
- Quand on passe du dernier élément d'une période au premier élément de la période qui suit, les électrons qui étaient externes deviennent internes pour l'électron sur la nouvelle couche, l'effet d'écran augmente brusquement et donc Z^* diminue. On explique ainsi la brusque augmentation du rayon atomique.

