

UE2 PASS Atomistique

Julie-Anne Chemelle
Raphael Terreux

CHIMIE PHYSIQUE

➔ Chapitre 1 : Structure de l'atome

Chapitre 2 : Configuration électronique

Chapitre 3: Classification périodique

Chapitre 4 : Orbitales atomiques

Chapitre 5 : Liaisons faibles / fortes

Chapitre 6 : Thermodynamique et équilibres

Chapitre I

STRUCTURE DE L'ATOME

Julie-Anne Chemelle

Raphael Terreux

Structure de l'atome

Objectifs d'apprentissage :

- Définir des notions fondamentales : corps purs et mélanges
- Connaître les constituants de la matière et leurs structures
- Calculer l'énergie d'un hydrogène ou d'un hydrogénoïde et analyser les transitions d'énergie
- Comprendre les bases de la théorie quantique
- Calculer les charges nucléaires effectives selon le modèle de Slater

Structure de l'atome

- ➔ A. Généralités et définitions
- ➔ B. Corps purs et mélanges
- ➔ C. Structure de l'atome
- D. Energie de l'hydrogène
- E. Théorie quantique
- F. Modèle de Slater

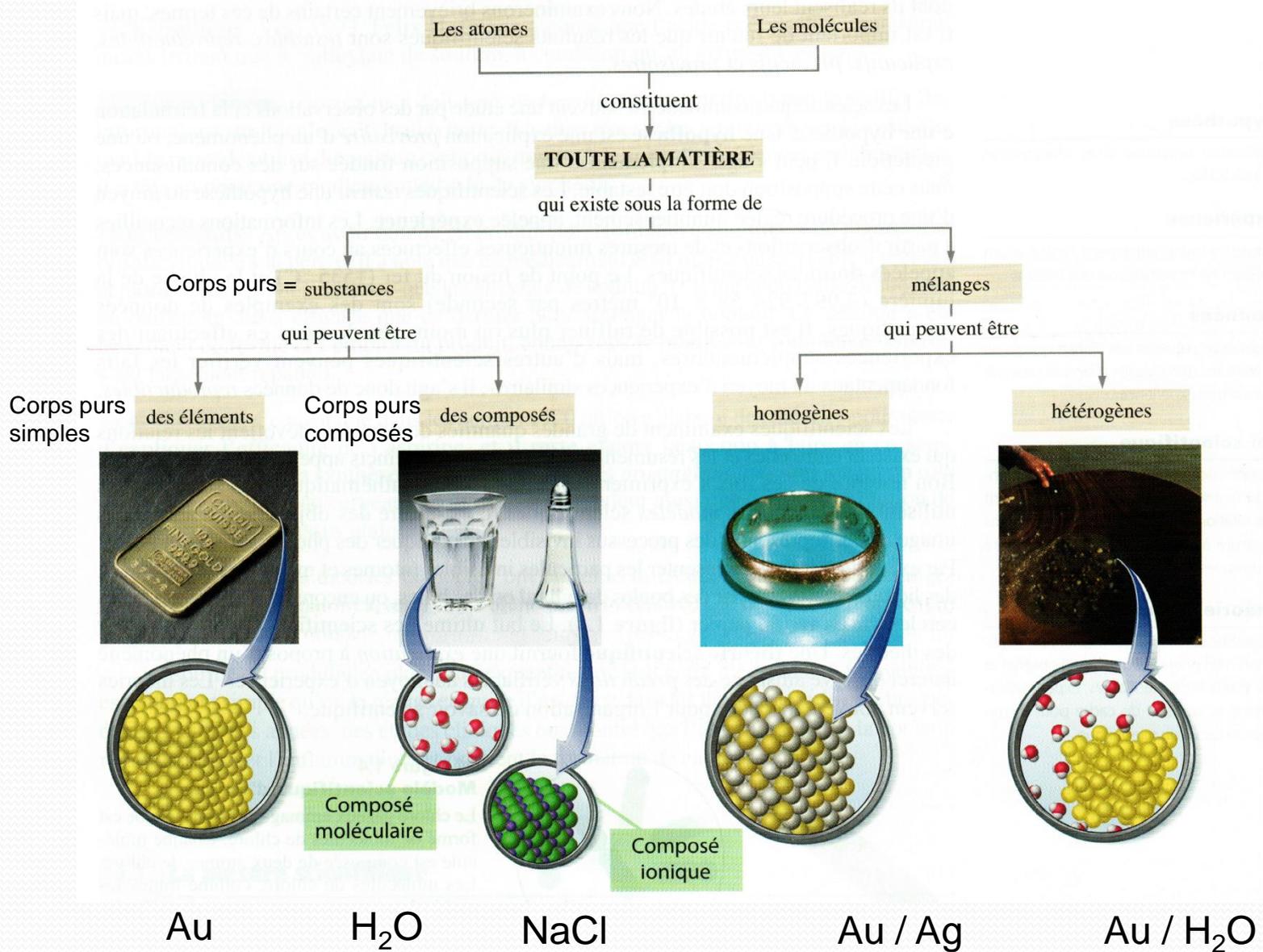
A - Généralités et Définitions

- Chimie : étude de la composition, structure, propriétés de la matière
- Matière : toute chose qui occupe un espace et qui a une masse (ex: sable \neq lumière): atomes et molécules.
- Atome : + petite unité caractéristique d'un échantillon de matière. Constituant élémentaire de toutes les substances solides, liquides ou gazeuses
- Molécule: unité formée d'au moins 2 atomes unis par des liaisons covalentes selon un arrangement donné.

A- Généralités et Définitions

- La matière est défini par des propriétés physiques et chimiques
 - Propriété physique: caractéristique de la matière sans changement de sa composition (ex: soufre jaune, ébullition de l'eau : 100°C)
 - Propriété chimique: caractéristique de la matière avec changement de sa composition (le fer rouille).
- 3 formes :
 - Gaz
 - Liquide
 - Solide

B - Corps purs et mélanges

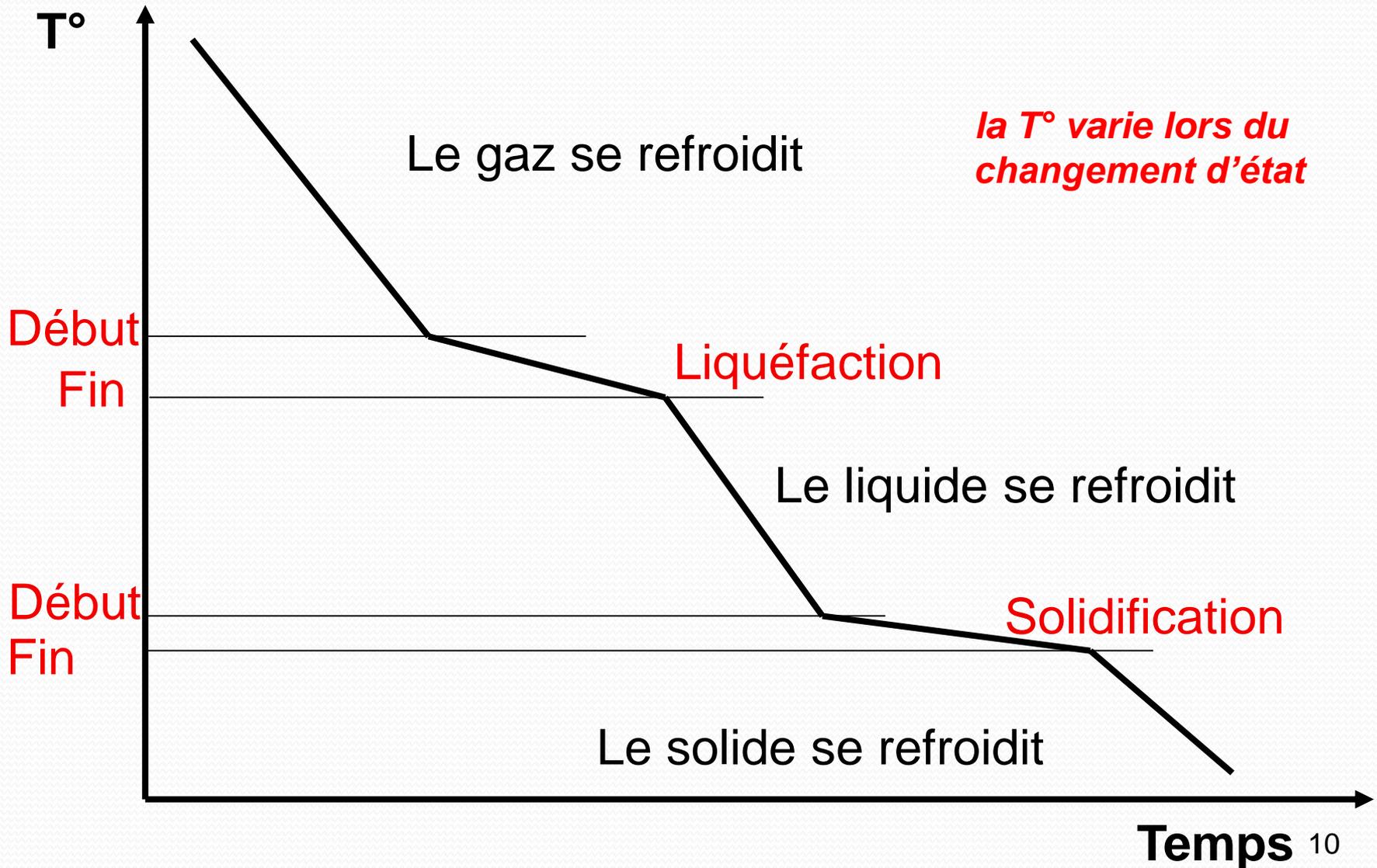


B - Corps purs et mélanges

- Substance = corps pur: matière ayant une composition et des propriétés définies (ne varient pas d'un échantillon à l'autre)
 - Elément = substance qu'on ne peut séparer en des substances plus simples via des réactions chimiques. A l'échelle microscopique, il est constitué **d'atomes d'un seul type**. (>118, tableau périodique)
 - Composé = substance formée d'atomes appartenant à au moins **2 types d'éléments** différents (les atomes différents sont combinés selon des **proportions fixes**)
- Mélange = matière dont la composition et les propriétés sont variables d'un échantillon à l'autre (**proportions variables**)
 - **Homogène (solution)**
 - **Hétérogène**

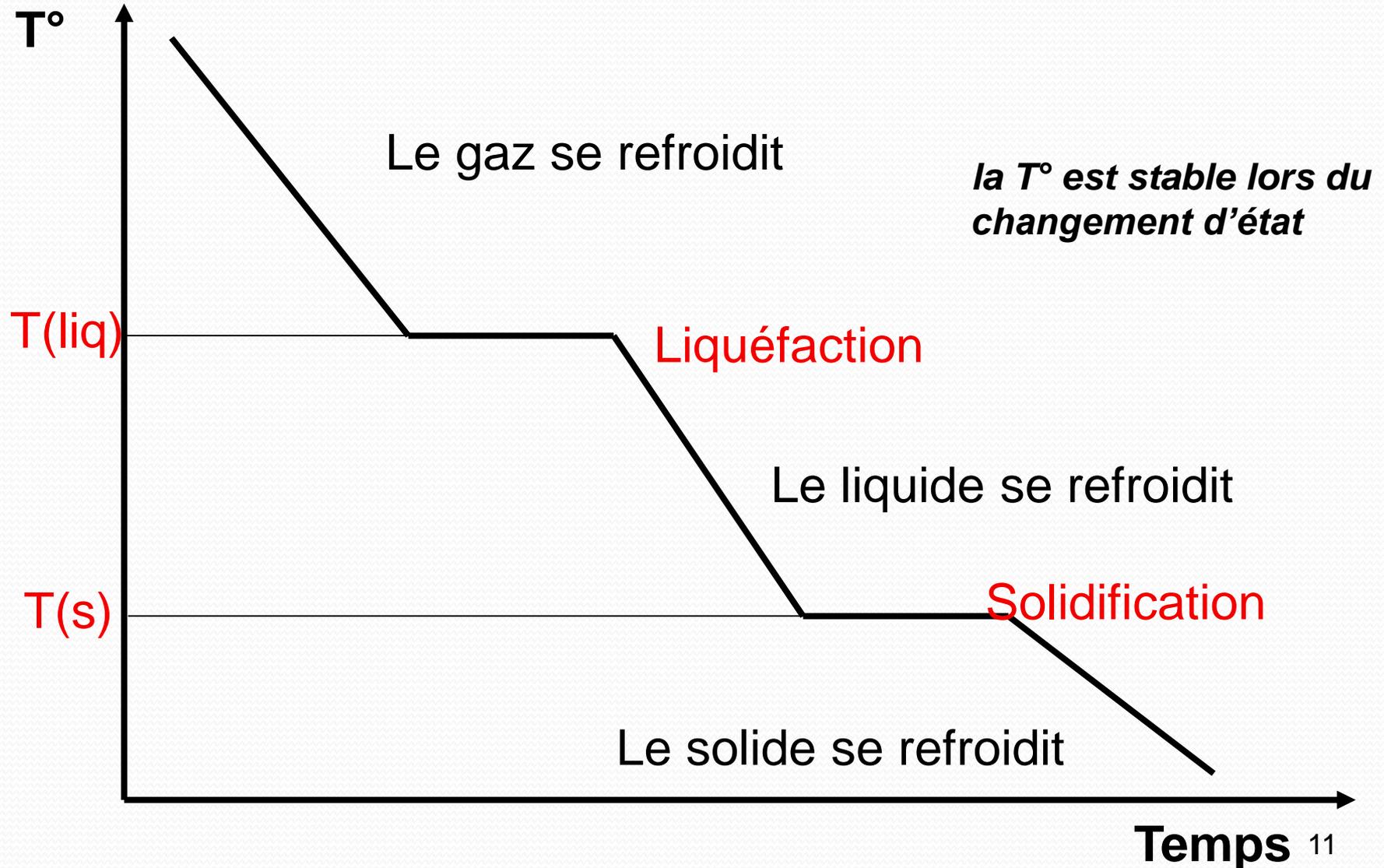
B - Corps purs et mélanges

Courbe d'analyse thermique d'un mélange:



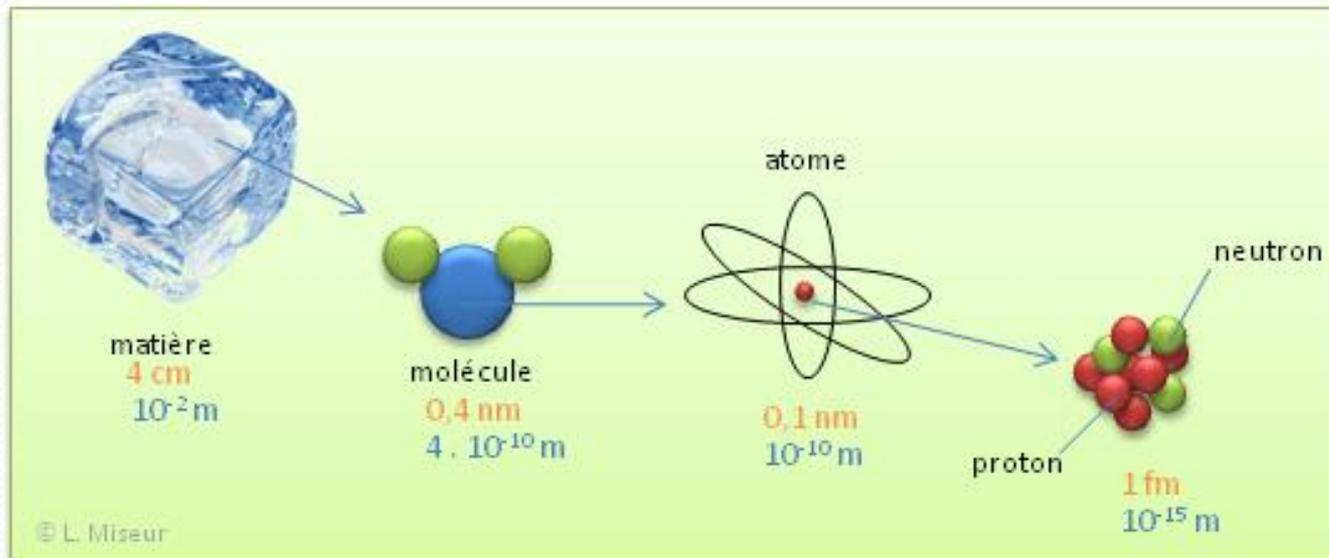
B - Corps purs et mélanges

Courbe d'analyse thermique d'un corps pur:



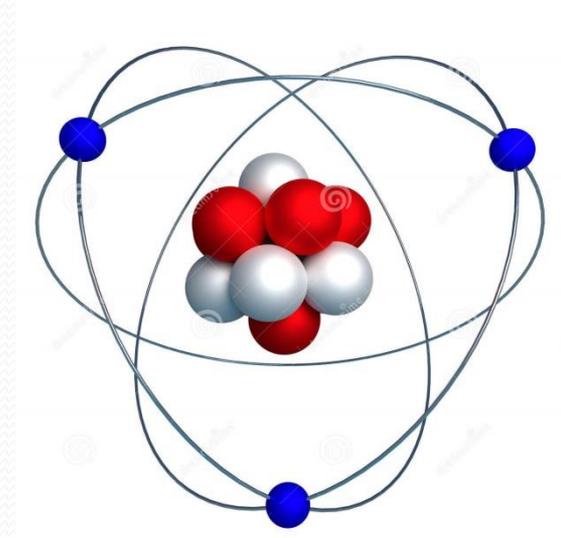
C – Structure de l'atome

- La matière est divisible (bâton de bois cassé en 2)
- Limite de division = discontinuité de la matière (notion émise durant la Grèce antique)
- Atome : Que l'on ne peut rompre
- 18^e et 19^e siècle, fondation moderne de la matière (Lavoisier, Proust, Dalton)



C – Structure de l'atome

- Chaque atome d'un élément dont le nom est symbolisé par **E** est constitué de :
 - **Noyau :**
 - **Z protons** (charge +)
 - **N neutrons** (charge nulle)
 - **Electrons**
 - Z électrons : atome neutre
 - $Z \pm n e^-$: atome chargé = cation (perte e^-) ou anion (gain e^-)
- 99,99% vide entre noyau et électrons!
- Taille atome $10^5 >$ taille noyau!



C – Structure de l'atome

- Nomenclature
 - **Z : n° atomique** = nombre de **protons**
 - **A = Z + N = nombre de masse** = nombre de **nucléons**
- Convention

A
Z E

C – Structure de l'atome

- **Elément** : ensemble des atomes ou des ions ayant le même numéro atomique Z (ex: Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+})
- **Nucléide** : type d'atome caractérisé par le nombre de protons et neutrons qu'il contient (même Z , même N)
- **Isotope** : même Z mais pas même N donc pas même A

C – Structure de l'atome

- $Z = 6$: élément carbone

Atome avec 6 protons + 6 neutrons: élément carbone (même Z)

Il a 12 nucléons: nucléide Carbone-12

Atome avec 6 protons + 7 neutrons: élément carbone (même Z)

Il a 13 nucléons: nucléide Carbone-13

^{12}C et ^{13}C sont deux nucléides de l'élément C isotopes entre eux

- $Z = 17$: élément chlore

Nucléide $^{35}_{17}\text{Cl}$ de l'élément $_{17}\text{Cl}$ avec 17 protons + 18 neutrons

Nucléide $^{36}_{17}\text{Cl}$ de l'élément $_{17}\text{Cl}$ avec 17 protons + 19 neutrons

L'élément Chlore à l'état naturel contient 3 isotopes :



- 118 éléments et > 2300 nucléides (2016)

C – Structure de l'atome

- Électron :

- Masse : $9,110 \cdot 10^{-31}$ kg
- Charge : $e = - 1,60219 \cdot 10^{-19}$ C (Coulomb)

- Neutron :

- Masse : $1,6747 \cdot 10^{-27}$ kg
- Charge : $e = 0$ C (Coulomb)

- Proton

- Masse : $1,6724 \cdot 10^{-27}$ kg
- Charge : $e = + 1,60219 \cdot 10^{-19}$ C (Coulomb)

⇒ **Facteur 10^4 en masse entre électron et proton ou neutron**

CHIMIE PHYSIQUE

➔ Chapitre 1 : Structure de l'atome

Chapitre 2 : Configuration électronique

Chapitre 3: Classification périodique

Chapitre 4 : Orbitales atomiques

Chapitre 5 : Liaisons faibles / fortes

Chapitre 6 : Thermodynamique et équilibres

Structure de l'atome

A. Généralités et définitions

B. Corps purs et mélanges

C. Structure de l'atome

→ D. Energie de l'hydrogène

E. Théorie quantique

F. Modèle de Slater

D – Energie de l'hydrogène

Les atomes excités émettent de la lumière

Excitation

Champs E, B,
Énergie thermique
Energie lumineuse
Chocs mécaniques



Émission : *Pas de lumière continue*

Emission de quelques raies

Raies caractéristiques = Raies spécifiques à chaque atome

Raies = signature de la présence de l'atome

Analyse : dosages courants de Na, K, Ca, Mg dans le sang.

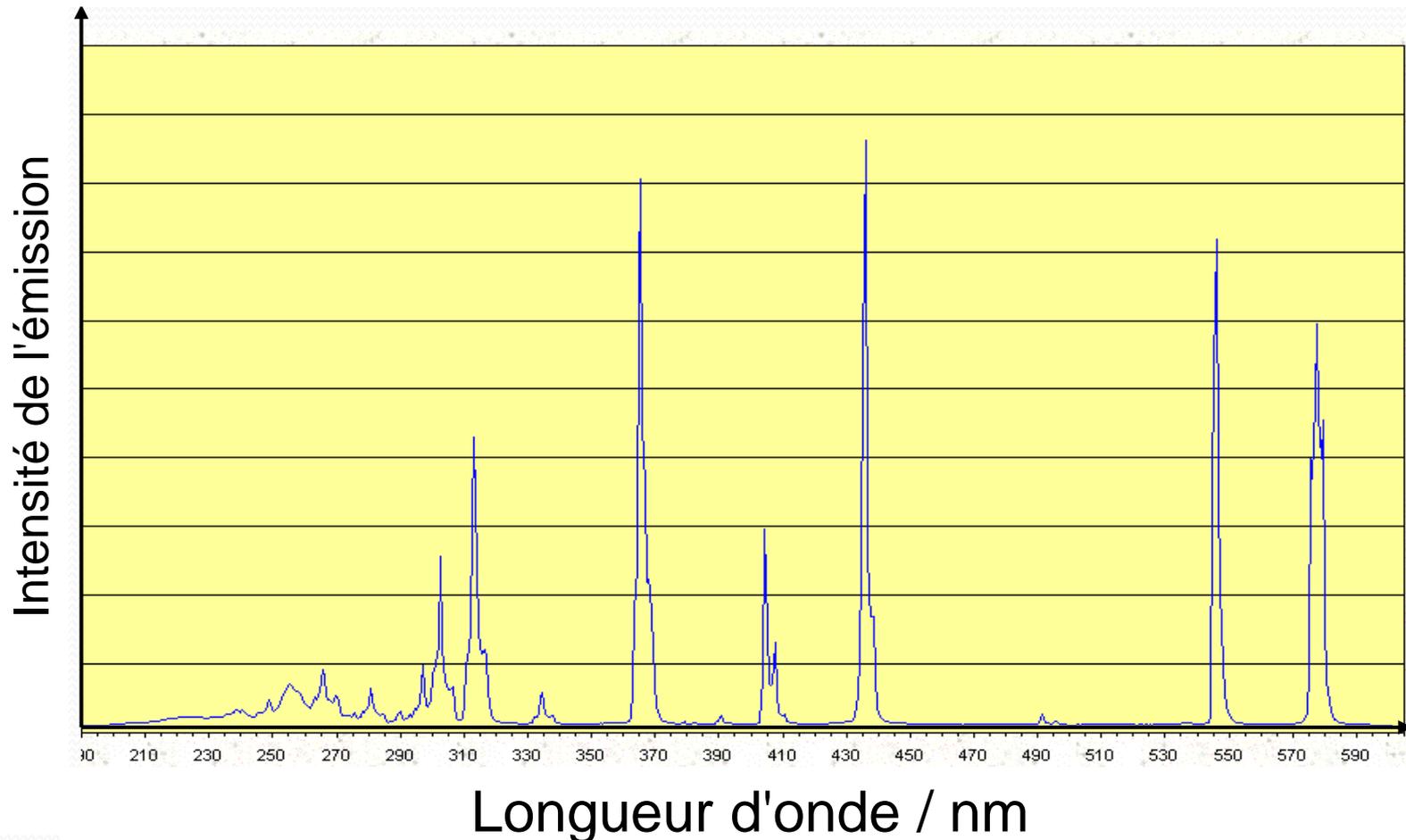
Chaque raie correspond à une variation d'énergie particulière

D – Energie de l'hydrogène

L'ensemble des raies s'appelle **spectre d'émission**

Ex : vapeur de mercure

Raies fines très intenses à : 369 nm, 436 nm, 546 nm, 579 nm



D – Energie de l'hydrogène

- Relation Energie et longueur d'onde

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

→ ΔE proportionnel à $1/\lambda$

E : énergie (**J**oules)

h : constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s

ν : fréquence (**H**ertz ou s^{-1}) de l'onde

λ : longueur d'onde en m

c : vitesse de la lumière dans le vide = $2,99 \cdot 10^8$ ms⁻¹

D – Energie de l'hydrogène

Energie/ eV

$E > 0 = \text{énergie cinétique}$

$E(\infty) = 0$

- 0,54

- 0,85

- 1,51

- 3,4

-13,6

E_{∞}

E_5

E_4

E_3

E_2

E_1

Etats excités

Etat fondamental

$n = 1$

D – Energie de l'hydrogène

Energie pour l'atome d'hydrogène/hydrogénoïdes :

$$E_n = - hcR_H \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

E : énergie (Joules, quantifiée <0)

n: niveau énergie (valeur discrète positive non nulle)

Z: n° atomique

h : constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s

c : vitesse de la lumière dans le vide = $2,99 \cdot 10^8$ ms⁻¹

R_H constante de Rydberg : $109677 \cdot 10^2$ m⁻¹

Hydrogénoïde: tout atome autre que H possédant 1 seul e⁻

D – Energie de l'hydrogène

Energie pour l'atome d'hydrogène/hydrogénoïdes :

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

E : énergie **eV** quantifiée <0

$$hcR_H = 13,6 \text{ eV}$$

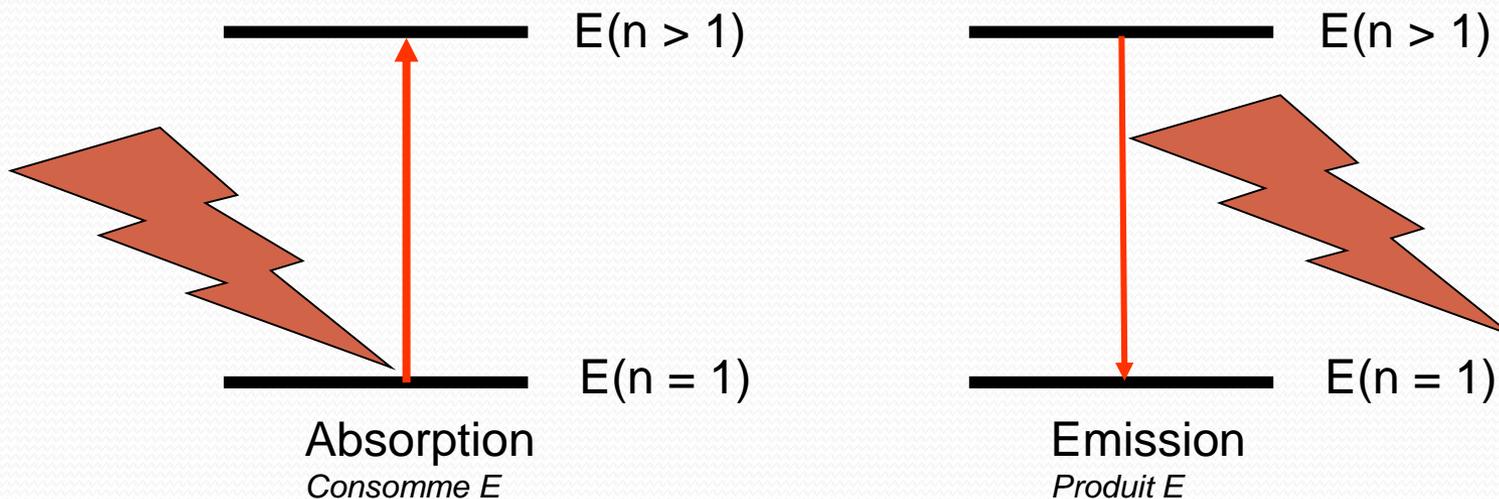
D – Energie de l'hydrogène

Excitation = Absorption

- Le photon n'interagit avec l'atome H que si son énergie est égale exactement à la différence entre deux niveaux de H

Désexcitation = Emission :

- Elle correspond à la **différence d'énergie** des niveaux
- L'énergie du **photon** émis est TOUJOURS **positive**
- Pour l'atome c'est l'inverse \Rightarrow **1^{er} Principe** : $E_{\text{atome}} < 0$



D – Energie de l'hydrogène

Energie pour l'atome d'hydrogène/hydrogénoïdes :

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

Variation d'énergie pour hydrogène/hydrogénoïdes :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = +13,6 \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ eV}$$

$$hcR_H = 13,6 \text{ eV}$$

Energie d'ionisation :

Energie nécessaire pour arracher un électron

Cela revient à « passer » d'un niveau défini au niveau infini
 $0 \text{ eV} \leftrightarrow$ niveau infini soit E_∞

$$E_i = \Delta E = E_\infty - E_n \quad \text{avec } E_\infty \approx 0 \text{ eV}$$

Pour H à l'état fondamental (E_1) :

$$i = E_i = 0 - (-13,6) = \mathbf{13,6 \text{ eV}}$$

D – Energie de l'hydrogène



Energie/ eV

$E > 0 = \text{énergie cinétique}$

$\Delta E = E(\text{ionisation})$

$E(\infty) = 0$

- 0,54

- 0,85

- 1,51

- 3,4

-13,6

E_∞

E5

E4

E3

E2

E1

Série de Lyman

Série de Balmer

Série de Paschen

Etats excités

Etat fondamental

$n = 1$

CHIMIE PHYSIQUE

➔ Chapitre 1 : Structure de l'atome

Chapitre 2 : Configuration électronique

Chapitre 3: Classification périodique

Chapitre 4 : Orbitales atomiques

Chapitre 5 : Liaisons faibles / fortes

Structure de l'atome

- A. Généralités et définitions
- B. Corps purs et mélanges
- C. Structure de l'atome
- D. Energie de l'hydrogène
-  E. Théorie quantique
- F. Modèle de Slater

E – Théorie quantique

- Plusieurs modèles définis successivement (Thomson, Rutherford, Bohr, Sommerfeld) pour l'atome d'hydrogène et aboutissent à la théorie quantique actuelle, étendue aux atomes polyélectroniques
 - **Théorie quantique :**
 - Atome : énergie quantifiée et négative
 - Chaque électron est dans un état particulier
 - Les états sont dits stationnaires (pas de rayonnement d'énergie)
 - **L'état de l'électron est caractérisé par 4 nombres quantiques : n, l, m, s**
- Tout ce qu'on peut connaître de chaque électron est relié à n, l, m, s**

E – Théorie quantique

« adresse » :

ville + rue + n° + étage
n l m s

Modèle en couches

n = nombre quantique principal = numéro de la couche (n° période)

ℓ = nombre quantique secondaire = sous-couche

m = nombre quantique magnétique = nbr cases quantiques

s = nombre quantique de spin

Dans un atome : **Deux électrons ne peuvent pas être dans le même état**

Mêmes quatre nombres quantiques = INTERDIT

Il y a une différence d'au moins 1 nombre quantique

E – Théorie quantique

- n : énergie \Rightarrow **taille** de la trajectoire (entier positif non nul)
- $\ell = 0, 1, 2 \dots$: **$n-1$ valeurs** (entier positif)
 \Rightarrow **forme** de la trajectoire : cercle ou ellipse +/- aplatie
- $m = -\ell, \dots, -1, 0, +1, \dots, +\ell$: **$2\ell+1$ valeurs** (entier)
 \Rightarrow **orientation** de la trajectoire dans un champ B

Rq : pour $\ell = 0$ une seule orientation possible (1 seule case)

- $s = +1/2$ ou $-1/2$ (*sens de rotation*)

E – Théorie quantique

Trajectoires et états nommés selon l ($0 \leq l \leq n-1$)

l	=	0	1	2	3
état nommé	=	s	p	d	f

$n=1$
 $l=0$

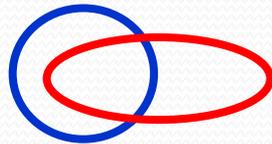
$n=2$
 $l=0$
 $l=1$

$n=3$
 $l=0$
 $l=1$
 $l=2$

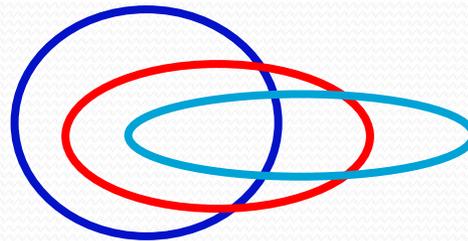
$n=4$
 $l=0$
 $l=1$
 $l=2$
 $l=3$



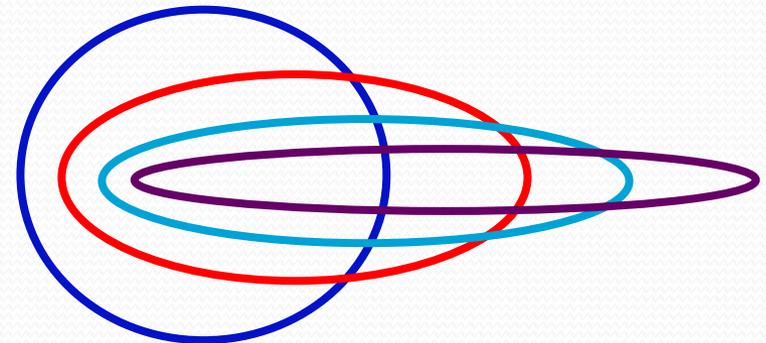
$n = 1$



$n = 2$



$n = 3$



$n = 4$

Orbites autorisées selon le modèle de Bohr-Sommerfeld pour les 4 premiers « n ».

E – Théorie quantique

Relations entre les nombres quantiques

n entier positif <u>non nul</u> ↓ couche	l entier $0 \leq l \leq n-1$ ↓ sous-couche	m entier $-l \leq m \leq +l$ ↓ case quantique	s demi-entier $m_s = \pm 1/2$ ↓ état de spin
n = 1 <i>Couche K</i>	l = 0 état s	1 case "s"	
n = 2 <i>Couche L</i>	l = 0 état s l = 1 état p	1 case "s" 3 cases "p"	
n = 3 <i>Couche M</i>	l = 0 état s l = 1 état p l = 2 état d	1 case "s" 3 cases "p" 5 cases "d"	

n = 4... on distribue les électrons dans les cases quantiques

Ce qui n'existe pas? ce sont les cases = boîtes 1p, 1d, 1f,
puis 2d, 2f, puis 3f....

E – Théorie quantique

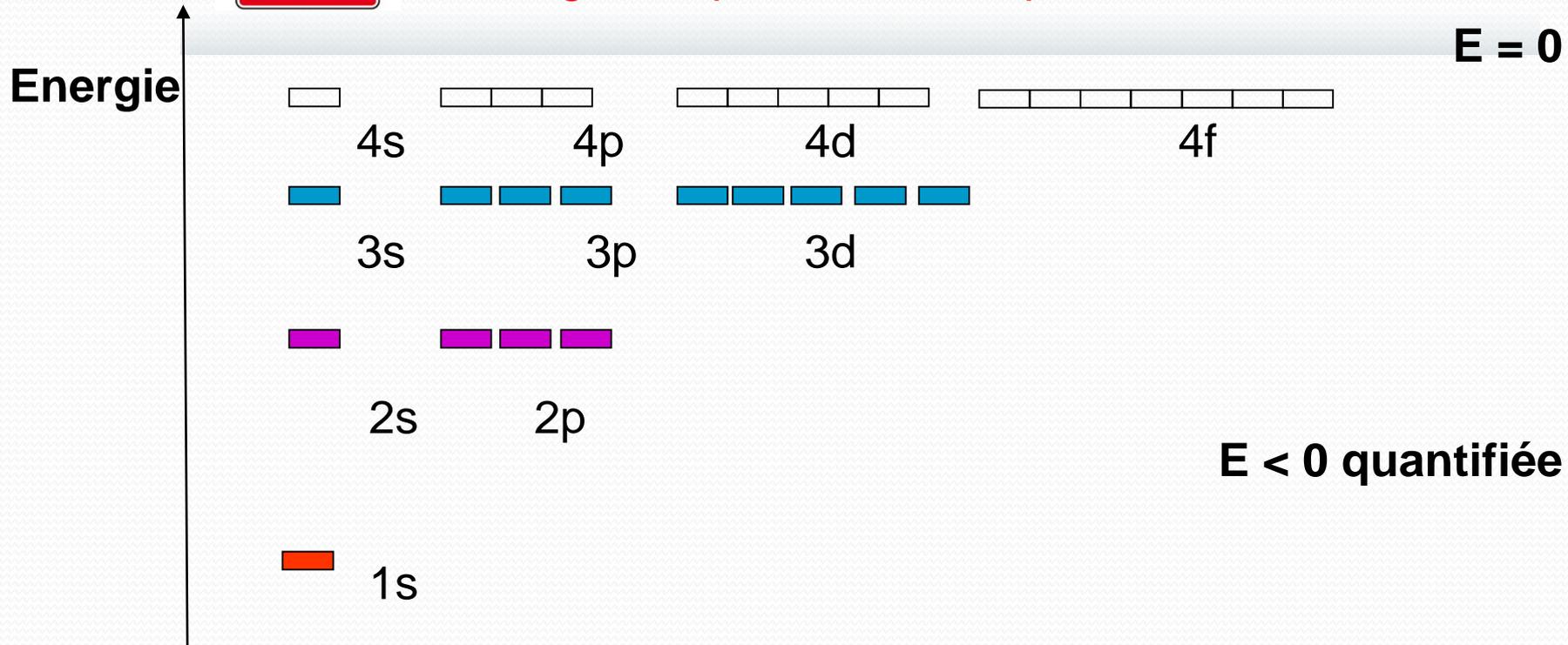
Hiérarchie des niveaux : atome Hydrogène et des hydrogénoïdes



Énergie : dépend de n uniquement

$E > 0$

$E = 0$



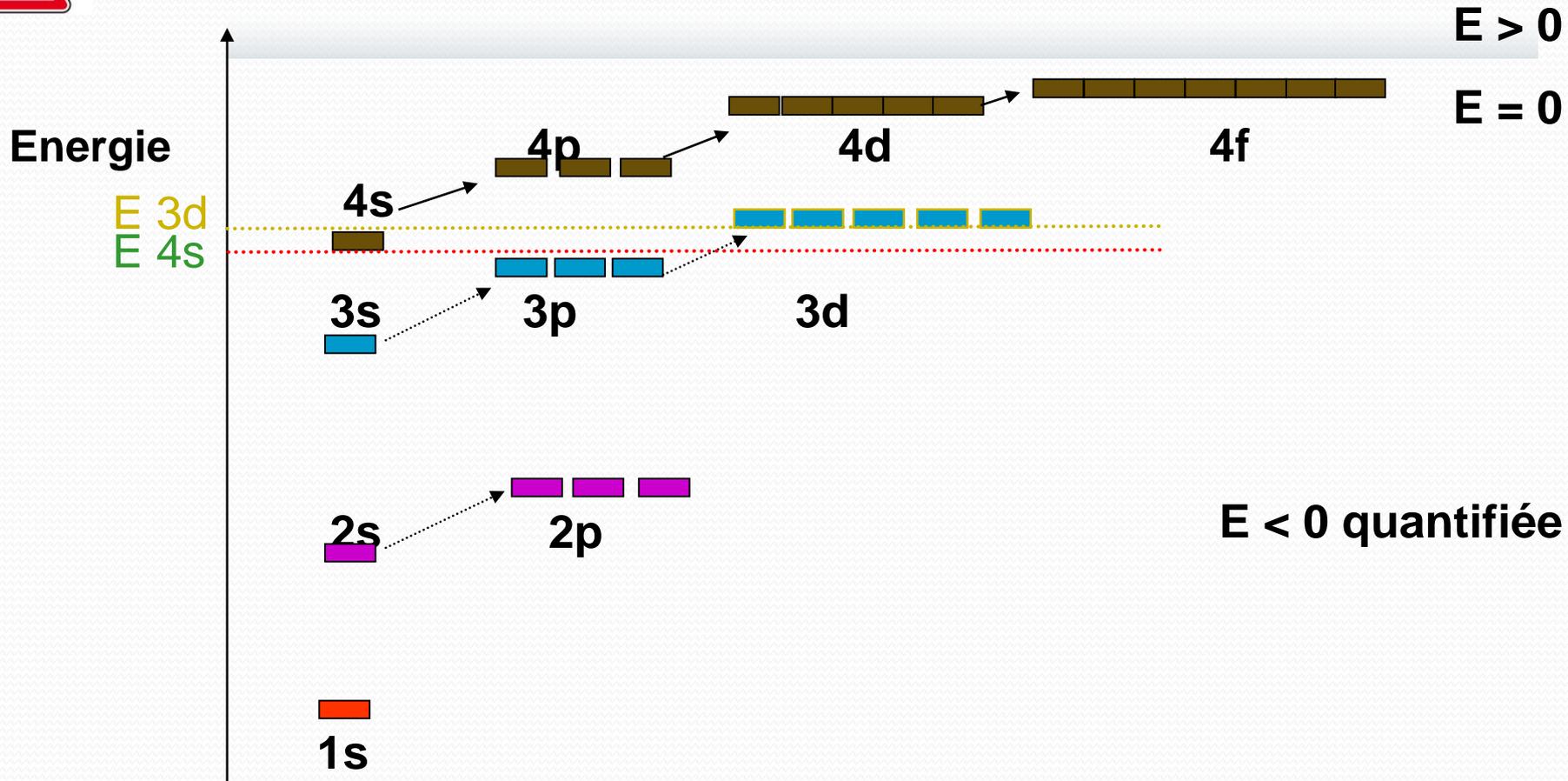
Les niveaux de H sont dits dégénérés

$$E_{3s} = E_{3p} = E_{3d}$$

E – Théorie quantique

Hierarchie des niveaux : atomes poly-électroniques

Energies dépendent de n (beaucoup) et de ℓ (un peu)



CHIMIE PHYSIQUE

➔ Chapitre 1 : Structure de l'atome

Chapitre 2 : Configuration électronique

Chapitre 3: Classification périodique

Chapitre 4 : Orbitales atomiques

Chapitre 5 : Liaisons faibles / fortes

Chapitre 6 : thermodynamique et équilibres

Structure de l'atome

- A. Généralités et définitions
- B. Corps purs et mélanges
- C. Structure de l'atome
- D. Energie de l'hydrogène
- E. Théorie quantique
-  F. Modèle de Slater

F- Modèle de Slater

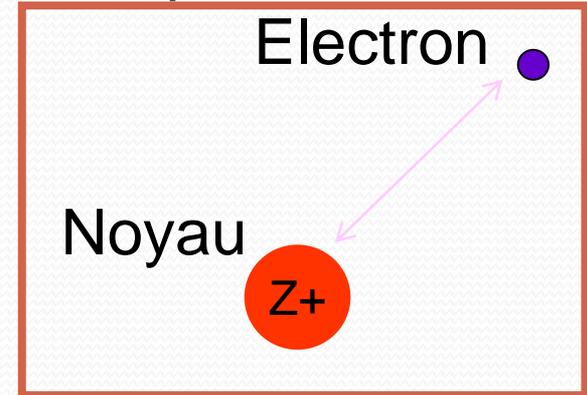
Calcul des énergies des électrons : difficultés

a) Energie d'un hydrogénoïde de numéro atomique Z

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

Attraction : électron-noyau

Calcul facile : une seule interaction



b) Energie d'un atome poly-électronique à "n" e-

Impossible : trop d'interactions

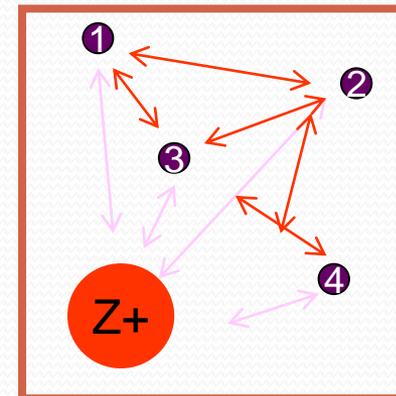
Attractions \approx OK

Mais répulsions impossibles à calculer

$$e_1-e_2 + e_1-e_3 + e_1-e_4 + \dots$$

$$+ e_1-e_n + e_2-e_3 + \dots$$

+ etc



F- Modèle de Slater

Modèle de Slater (1930) :

Règles pour calculer au mieux certaines propriétés

Slater propose une formule, apparentée à celle donnant les énergies de l'UNIQUE électron des hydrogénéoïdes

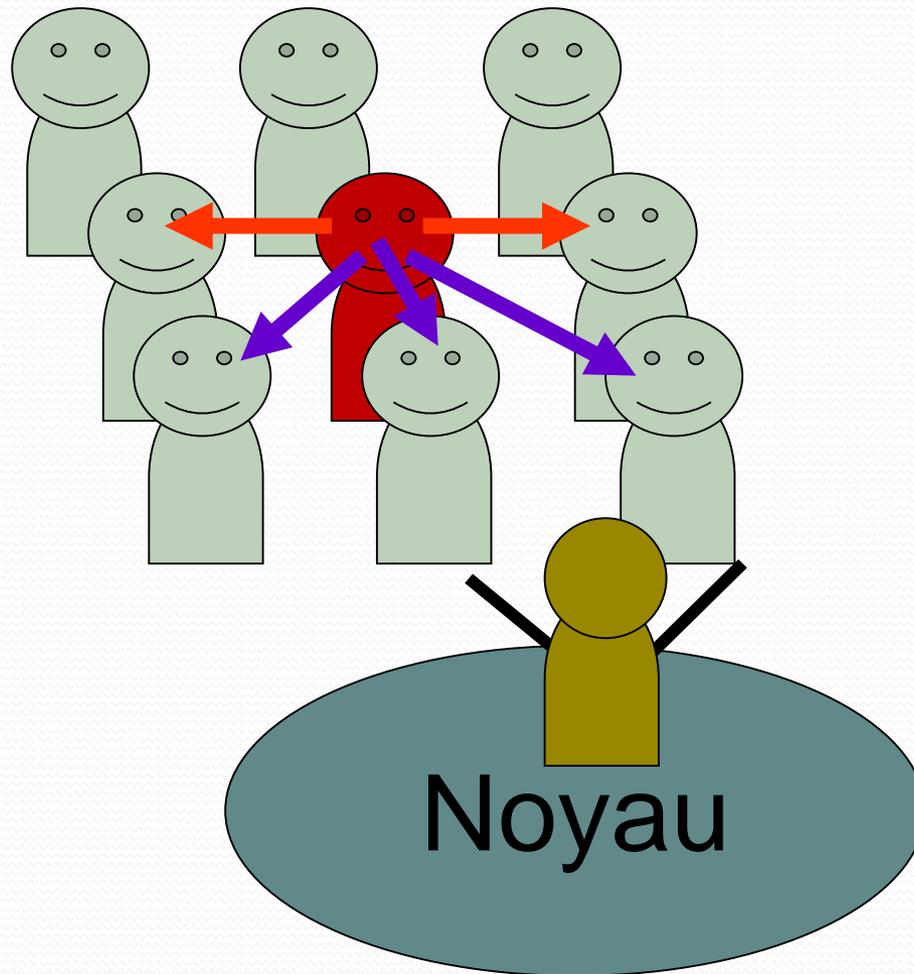
$$\text{Hydrogénéoïdes : } E_n(Z) = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

Slater propose de remplacer Z par Z^* et "n" par "n*"

Atome polyélectronique :

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

F- Modèle de Slater



Calculons l'écran induit par les spectateurs verts vis-à-vis de l'orange :

- 1) Le spectateur ne s'écrante pas lui même
- 2) Les spectateurs devant lui
- 3) Les spectateurs à côté
- 4) Pas de contribution des spectateurs derrière lui

$Z_{\text{eff}} = Z^* = \text{CNE}$: charge nucléaire effective = charge
 apparente = numéro atomique apparent : charge réelle
 s'exerçant sur un électron de valence d'un atome et qui
 tient compte de l'effet d'écran

$$Z^* = Z_{\text{eff}} = Z - \sum \sigma$$

$\sum \sigma$ = somme de tous les effets d'écran

$Z = n^\circ$ atomique

F- Modèle de Slater

1. Les électrons sont rangés en groupes dans l'ordre des « n » croissants : $(1s) (2s2p) (3s3p) (3d) (4s4p) (4d) (4f) (5s,5p), \dots$

On ne sépare pas s et p = défaut de la méthode

2. Un électron ne s'écrante pas lui-même
3. Chaque électron d'un même groupe « écrante » 0,35 ses voisins
4. Un électron $1s$ écrante 0,31 pour l'autre électron $1s$
5. Pour des électrons (ns,np) chaque électron d'un groupe $(n-1)$ écrante 0,85
6. Pour des électrons nd chaque électron d'un groupe précédent écrante 1
7. Chaque électron d'un groupe profond écrante 1
8. Chaque électron d'un groupe suivant écrante 0
(électron supposé plus externe et effet d'écran nul)

F- Modèle de Slater

Coefficients d'écran

Électron étudié	Type d'électron faisant écran							
	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	4f	
1s	0,31	0	0	0	0	0	0	
2s2p	0,85	0,35	0	0	0	0	0	
3s3p	1	0,85	0,35	0	0	0	0	
3d	1	1	1	0,35	0	0	0	
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35	0	0	
4d	1	1	1	1	1	0,35	0	
4f	1	1	1	1	0,85	0,85	0,35	

F- Modèle de Slater

- Correction sur n : n^* (n^* : nombre apparent):

$n^* = n$ jusqu'à $n = 3$

n	1	2	3	4	5	6
Remplacé par n^*	1	2	3	3,7	4,0	4,2

F- Modèle de Slater

Quel est Z_{eff} de l'unique électron de valence de Na ?



Electron de valence = électron **3s**

Somme des coefficients d'écran

- 8 x 0,85 contribution des 8 e (2s)

- 2 x 1 contribution des 2 e (1s)

= - 8,8

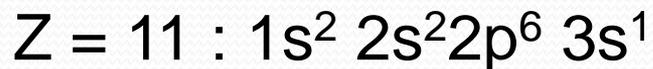
$Z(\text{eff}) = Z - \sum \sigma = 11 - 8,8$

$Z(\text{eff}) = \mathbf{2,2}$

L'électron 3s unique ressent un noyau de charge "moyenne" de +2,2 environ au lieu de 11

F- Modèle de Slater

Na : Quel est Z_{eff} de chaque électron 2s ou 2p ?

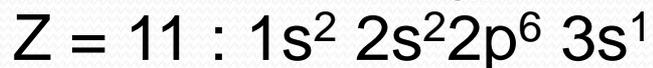


$$Z_{\text{eff}}(2s, 2p) = 11 - 7 \times 0,35 - 2 \times 0,85$$

$$= 6,85$$

= électrons bien mieux retenus

Na : Quel est Z_{eff} des deux électrons 1s



$$Z_{\text{eff}}(1s) = 11 - 1 \times 0,31$$

$$= 10,69 \Rightarrow \text{électrons fortement retenus}$$

Pour Na

$$Z_{\text{eff}}(3s) = 2,2 \quad Z_{\text{eff}}(2s2p) = 6,85 \quad Z_{\text{eff}}(1s) = 10,69$$

F- Modèle de Slater

On définit le **rayon atomique de Slater** :

$$r = (n^{*2} / Z^*) \cdot a_0$$

a_0 est le rayon de l'atome de Bohr (référence)

$$a_0 = 0,0529 \text{ nm} = 0,0529 \cdot 10^{-9} \text{ m} = \mathbf{52,9 \text{ pm}}$$

Calculer le rayon de l'atome de Na?

Calcul dépend de **l'électron de valence**

$$Z^* = 2,2$$

$$n=n^*=3$$

$$r = (3^2 / 2,2) \cdot a_0 = 4,09 a_0 = 216,4 \text{ pm}$$