

Chimie I: Chimie Générale



SCIENCES DE LA
VIE ET DE LA TERRE



Shop



- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



Etudier



Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



Emploi



- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE



**Université Abdelmalek Essadi
Faculté des Sciences
Tétouan**

Département de Chimie

**Chimie Générale. Atomistique
SVT – S1**

Chapitre 1. Structure de l'atome

La matière

échelle
microscopique:
composants élémentaires
 10^{-10} m

échelle
macroscopique
volume, pression,...



divisibilité limitée



structure discontinue
(molécule comme structure de base):

- individualité physique
- mêmes propriétés de la substance

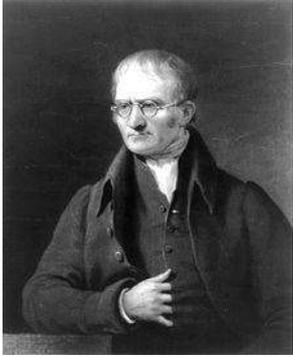


Democrite

écrits de Démocrite
400 ans avant J.C
«a-tomos», insécable en grec

se divise en atomes





J. Dalton, 1805

réactualisation du concept d'atome:

- Toute matière est faite d'atomes (indivisibles et indestructibles)
- Tous les atomes d'un élément donné sont identiques
- Les composés sont formés par une combinaison de deux ou plusieurs sortes d'atomes
- Les atomes ne peuvent ni être créés ni détruits
- Une réaction chimique résulte d'un réarrangement d'atomes

Matière



Molécules



Atomes

•Hélium

•He

•Hélium (He)

•Oxygène

•O₂

•Oxygène (O)

•Eau

•H₂O

•Hydrogène (H)
Oxygène (O)

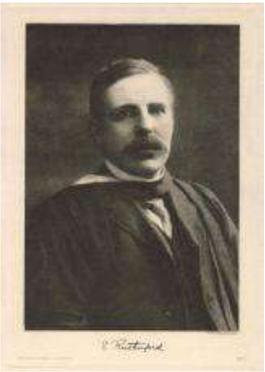
•Méthane

•CH₄

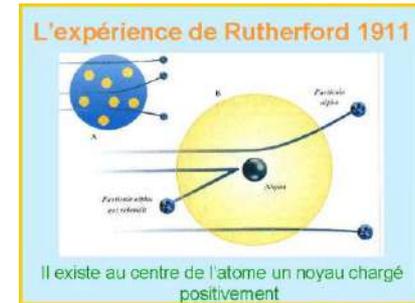
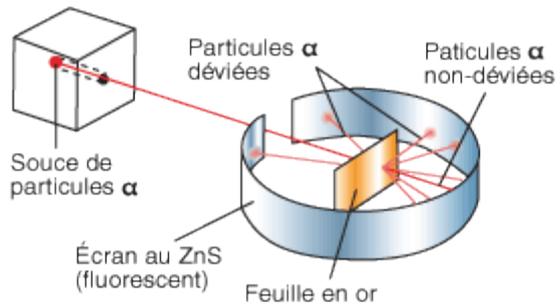
•Carbone (C)
Hydrogène (H)

Constituants élémentaires de l'atome

• Noyau



E. Rutherford, 1911



- concentre la masse atomique
- chargé positivement

1913

➤ Protons: $q_p = e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
 $m_p = 1.673 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$

➤ neutrons: $q_n = 0$
 $m_n = 1.675 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$

nucléons



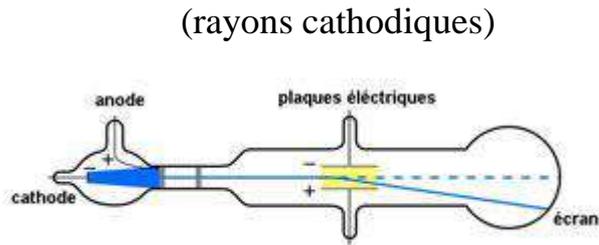
J. Chadwick, 1932

Constituants élémentaires de l'atome

• Electrons



J. J. Thomson, 1897



$$e/m = 1.7588 \cdot 10^{11} \text{ C.Kg}^{-1}$$



- très légères
- hautement chargées

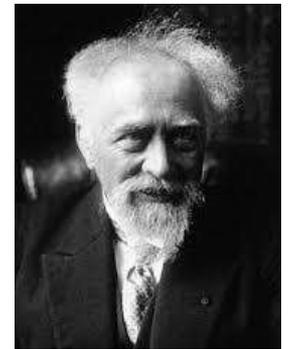


R. Millikan, 1909

➤ Electrons:

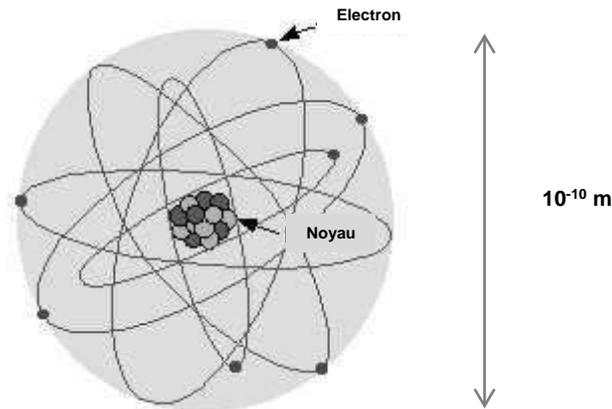
$$q_e = -e = -1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$$



J. Perrin, 1895

Constituants élémentaires de l'atome



- Electrons: $q_e = -e = -1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
 $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$
- Noyau (nucléons):
 - Protons: $q_p = e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
 $m_p = 1.673 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$
 - neutrons: $q_n = 0$
 $m_n = 1.675 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$

Caractéristiques de l'atome

- Symbole



X: symbole de l'élément

A: nombre de masse = nombre de nucléons

Z: numéro atomique (nombre de charge) = nombres de protons

N: nombre de neutrons = $A - Z$

$\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X$	Nombre de masse A	Nombre de protons Z	Nombre d'électrons	Nombre de neutrons
$\begin{matrix} 19 \\ 9 \end{matrix} F$	19	9	9	10
$\begin{matrix} 7 \\ 3 \end{matrix} Li$	7	3	3	4
$\begin{matrix} 6 \\ 3 \end{matrix} Li$	6	3	3	3
$\begin{matrix} 56 \\ 26 \end{matrix} Fe$	56	26	26	30
$\begin{matrix} 56 \\ 26 \end{matrix} Fe^{2+}$	56	26	24	30

Caractéristiques de l'atome

- Masse atomique



$$M(X) = Z \times m_e + Z \times m_p + N \times m_n \text{ (Kg)}$$

$$\begin{aligned} m_p &\simeq m_n \\ m_e &\llll m_p \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_e &= 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg} \\ m_p &= 1.673 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} \\ m_n &= 1.675 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} \end{aligned}$$

$$M(X) = A \times m_p \text{ (Kg)}$$

$$1 \text{ u.m.a} = 1.6605 \cdot 10^{-24} \text{ (g)} = 1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ (Kg)}$$

- Mole et masse molaire:

➤ 1 mole contient $6.023 \cdot 10^{23}$ entités
($N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$: nbre d'Avogadro)

➤ La masse molaire = m (1 mole) (g/mol)

Caractéristiques de l'atome

- Volume molaire



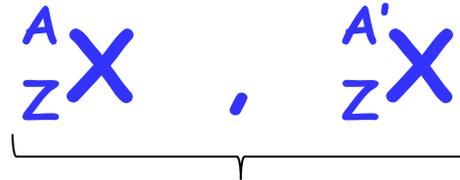
Le volume molaire = V_m (1 mole) (L/mol)

- Pour les solides et liquides:
1 mole diffère en masse et en volume
- Pour les gaz:
1 mole possède des masses différentes
et le même volume

Dans les conditions normales de température et de pression: $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 1.013 \text{ bar}$

$$V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$$

Les isotopes



même nombre de protons (même numéro atomique Z)
 nombre de neutrons différent (nombre de masse différent $A \neq A'$)



deux isotopes de l'élément ${}_Z X$

Le carbone ${}_6 C$ ($Z=6$): ${}^{12}C$ (98,89 %); ${}^{13}C$ (1,11 %); ${}^{14}C$ instable (traces)

• Masse atomique moyenne:



$$M = \sum_i \frac{M_i \times P_i}{100}$$

M_i : masse de l'isotope i

P_i : pourcentage de l'isotope i

La radioactivité



H. Becquerel, 1896

sulfate d'uranyle et de potassium $K_2UO_2(SO_4)_2$

radioactivité de l'uranium ${}_{92}U$



M. Curie, 1898

radioactivité du polonium ${}_{84}Po$ et du radium ${}_{88}Ra$

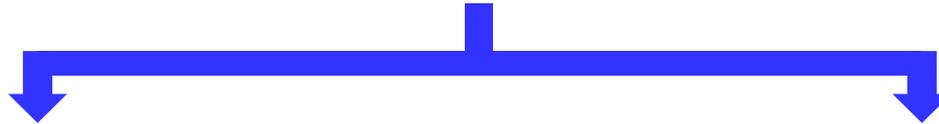


Emission de particules énergétiques et du rayonnement

La radioactivité

- Désintégration et désexcitation

transformation spontanée d'un noyau instable
 émission de rayonnements (corporelle et électromagnétique)



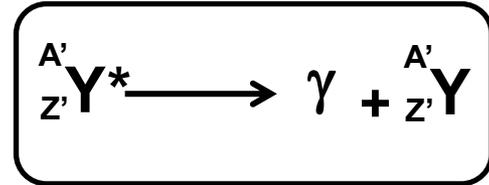
Désintégration

Désexcitation

$$\begin{array}{c}
 \begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X \longrightarrow p + \begin{matrix} A' \\ Z' \end{matrix} Y \longrightarrow \begin{matrix} A'' \\ Z'' \end{matrix} Z \\
 \frac{A-Z}{Z} \geq 1.5 \\
 \underbrace{\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X, \begin{matrix} A' \\ Z' \end{matrix} Y, \dots, \begin{matrix} A'' \\ Z'' \end{matrix} Z}_{\text{}} \quad p = \alpha, \beta^-, \beta^+
 \end{array}$$

Famille radioactive

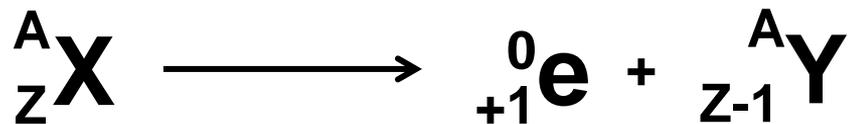
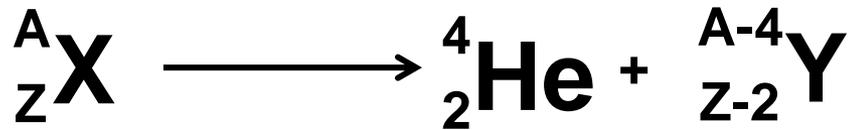
- La famille de l'uranium, $A=4n+2$
- La famille de l'actino-uranium, $A=4n+3$ (n entier)
- La famille du thorium, $A=4n$



La radioactivité

- Désintégration et désexcitation

Rayonnement	α	β^-	β^+	γ
Type d'émission	Noyaux d'hélium ${}^4_2\text{He}$	Electrons ${}^0_{-1}\text{e}$	Positons ${}^0_{+1}\text{e}$	radiation électromagnétique de haute énergie



La radioactivité

- Cinétique de la désintégration radioactive

- Vitesse radioactive

$$V = -\frac{dX}{dt} = k X \text{ (dps, dpm)}$$

X: nombre d'atomes restants

k: constante

dps: désintégration/seconde

dpm: désintégration/minute

1 Bq (Becquerel) = 1 dps

1 Ci (Curie) = $3.7 \cdot 10^7$ Bq

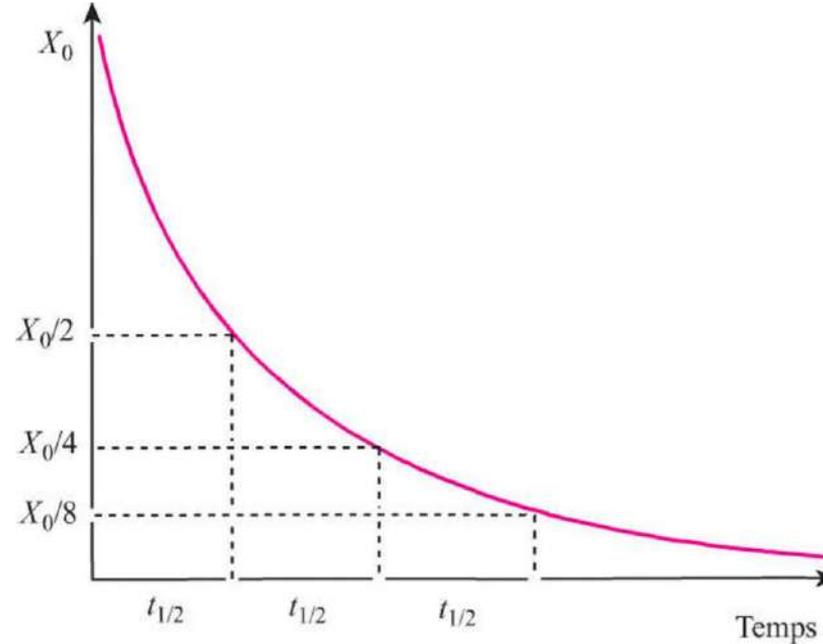
$$X = X_0 e^{-kt}$$

X: nombre d'atomes restants
à l'instant **t**

X₀: nombre d'atomes initial

La radioactivité

- Cinétique de la désintégration radioactive
 - Temps de demi-vie (période)



$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Applications

- **Isotopes radioactifs en médecine**

- **Emploi thérapeutique: Traitement par action des rayonnements émis**

^{131}I (Iode) (émetteur β^-) \longrightarrow { affections d'hyperthyroïdie
certains cancers de la thyroïde

^{60}Co (Cobalt) (émetteur γ) \longrightarrow radiothérapie

- **Emploi en imagerie: Suivre de l'assimilation d'un élément dans le corps**

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ (Technétium) (émetteur γ) \longrightarrow marqueur de molécules biologiques
sous forme TcO_4Na

^{123}I (Iode) (émetteur γ) \longrightarrow imagerie

Applications

- Marquage isotopique

Remplacement d'un atome par un de ces isotopes (par synthèse)

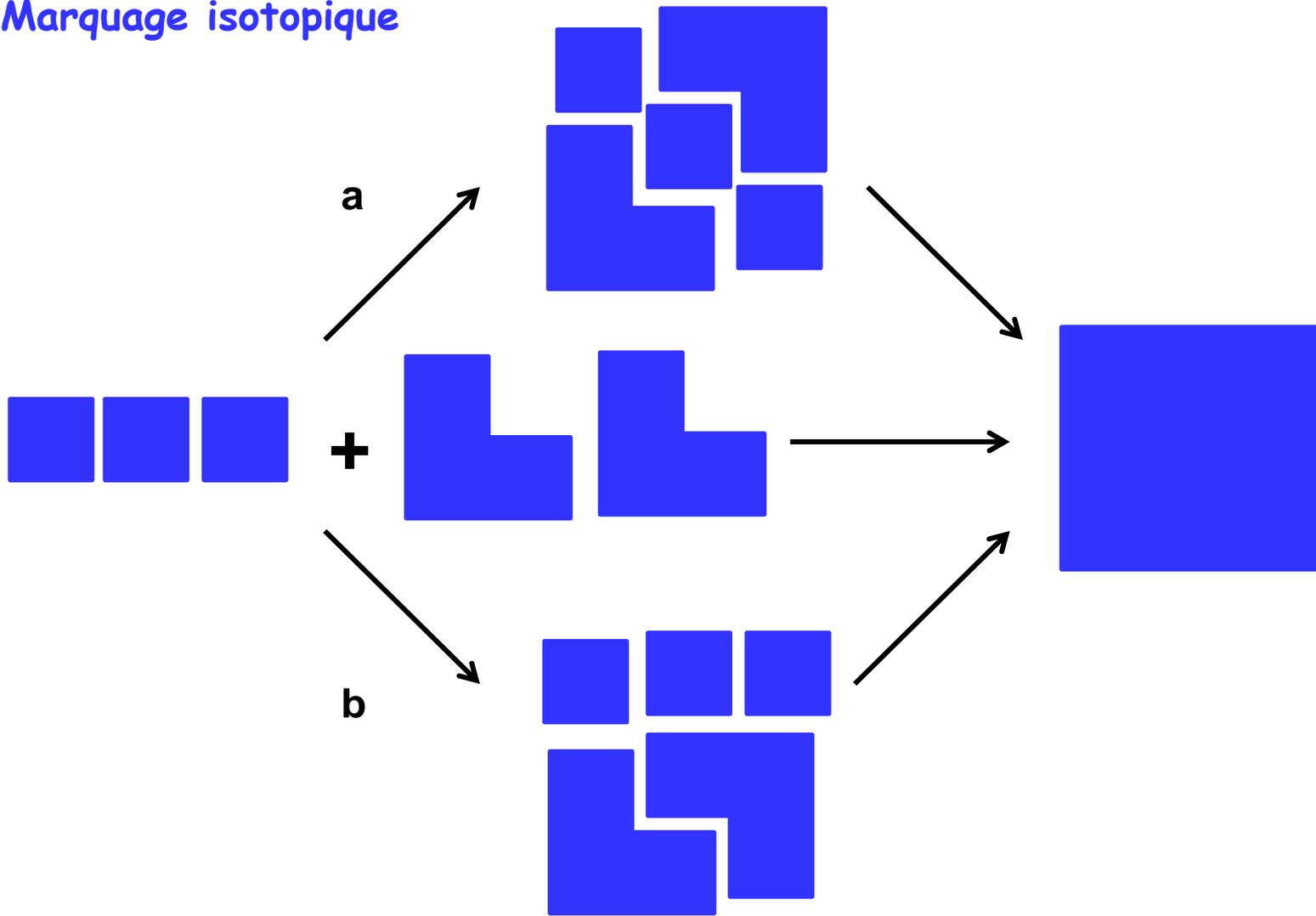


suivi de la molécule marquée

^{18}O (Oxygène)	→	processus biochimique
^{13}C (carbone)	→	synthèse chimique

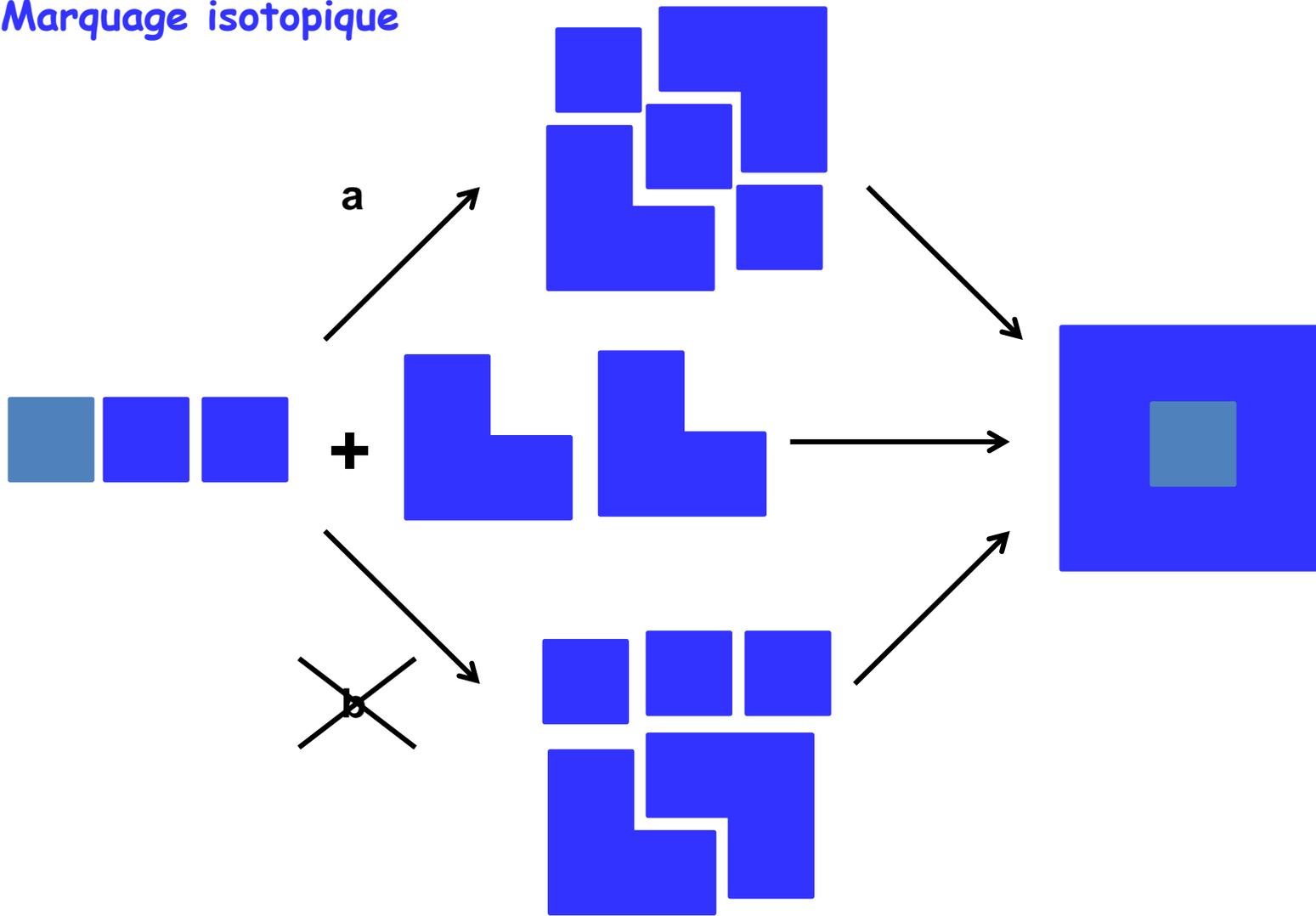
Applications

- Marquage isotopique



Applications

- Marquage isotopique



Applications

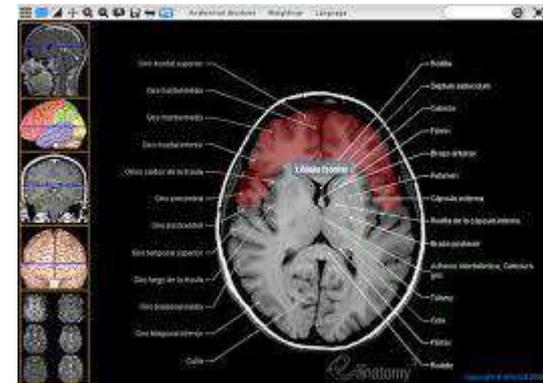
- Isotopes non radioactifs en résonance magnétique nucléaire (RMN)

^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{103}Rh
détectables en RMN



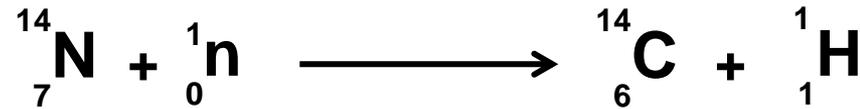
Caractérisation des composés
chimiques

IRM: Imagerie par résonance magnétique

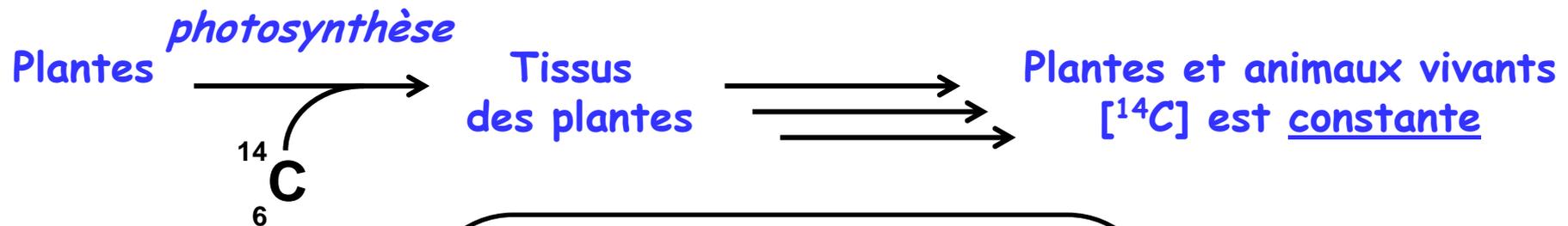


Applications

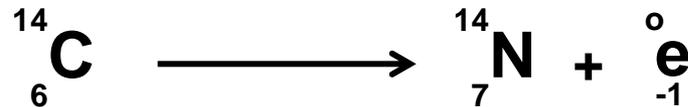
- Datation au ^{14}C



${}^1_0\text{n}$: neutrons des rayons cosmiques



Après la mort
 ^{14}C diminue
 Désintégration
 (émission β^-)



$$v_0 = 15.3 \text{ dpm.g}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 5760 \text{ ans}$$

$$t = -\frac{1}{k} \ln\left(\frac{X}{X_0}\right) = -\frac{1}{k} \ln\left(\frac{v}{v_0}\right)$$

$$\text{avec, } k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$$



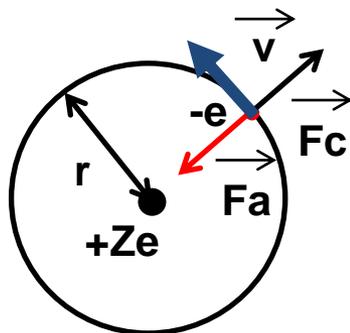
**Université Abdelmalek Essadi
Faculté des Sciences
Tétouan**

Département de Chimie

**Chimie Générale. Atomistique
SVT – S1**

**Chapitre 2. Modèles classiques
de l'atome**

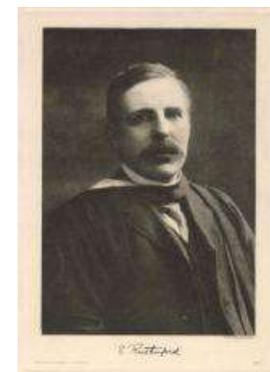
Modèle de Rutherford (Modèle planétaire)



$$F_a = - \frac{Z}{4 \pi \epsilon_0} \times \frac{e^2}{r^2}$$

$$F_c = \frac{m_e v^2}{r}$$

ϵ_0 : permittivité du vide
($8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)



E. Rutherford, 1911

➤ Condition de stabilité de l'électron

$$|F_a| = |F_c| \implies \frac{Z}{4 \pi \epsilon_0} \times \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \implies m_e v^2 = \frac{Z}{4 \pi \epsilon_0} \times \frac{e^2}{r}$$

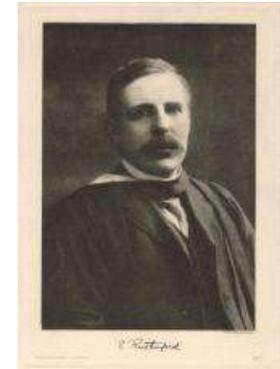
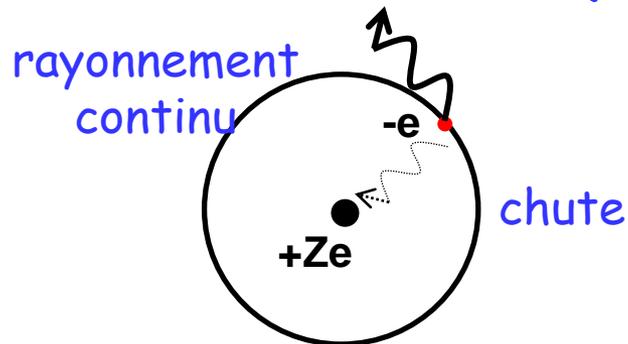
➤ Energie totale = Energie cinétique + Energie potentiel

$$E_c = \frac{1}{2} m_e v^2 \implies E_c = \frac{Z}{8 \pi \epsilon_0} \times \frac{e^2}{r}$$

$$E_p = \int_{\infty}^r -F_a dr = \int_{\infty}^r \frac{Z}{4 \pi \epsilon_0} \times \frac{e^2}{r^2} dr \implies E_p = - \frac{Z}{4 \pi \epsilon_0} \times \frac{e^2}{r}$$

$$E_T = - \frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0} \times \frac{1}{r}$$

Modèle de Rutherford (Modèle planétaire)

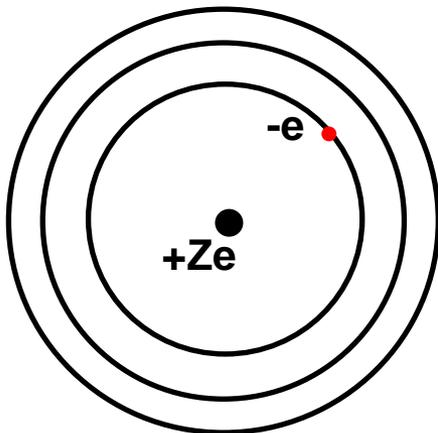


E. Rutherford, 1911

- L'électron en mouvement circulaire autour du noyau:
 - rayonnement des ondes électromagnétiques (d'une façon continue)
 - perte d'énergie et chute sur le noyau
- En réalité:
 - l'hydrogène est stable, l'électron ne tombe pas sur le noyau
 - spectre d'émission est un spectre discontinu qui est formé de quatre raies principales dans le domaine du visible

apparition d'une nouvelle théorie: **Théorie de Bohr**

Théorie de Bohr



N. Bohr, 1913

- L'électron en mouvement circulaire autour du noyau:
- Il se trouve sur des orbites stationnaires de rayon déterminé
 - Chaque orbite a une énergie déterminée (constante)
 - Il n'y a pas d'échange d'énergie sur une orbite
 - Le moment cinétique mvr de l'électron sur une orbite ne peut prendre que certaines valeurs multiples entières:

$$m_e v r = n \hbar = \frac{nh}{2\pi}$$

- Il y a échange d'énergie en passant d'une orbite à une autre:

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

(Relation de Planck)

h : cste de Plank ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J)
 c : vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹)
 ν : fréquence de la radiation
 λ : longueur d'onde

Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

- Calcul du rayon

$$m_e v r = \frac{nh}{2\pi} \quad \Rightarrow \quad m_e^2 v^2 r^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2} \quad \Rightarrow \quad m_e v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2} \times \frac{1}{m_e r^2} \quad (\text{i})$$

D'après la condition de stabilité du modèle de Rutherford

$$m_e v^2 = \frac{Z}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r} \quad (\text{ii})$$

$$\text{(i) et (ii)} \quad \Rightarrow \quad \frac{Z}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^2}{r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2} \times \frac{1}{m_e r^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{Z e^2}{\epsilon_0} = \frac{n^2 h^2}{\pi} \times \frac{1}{m_e r}$$

$$\Rightarrow r = \frac{\epsilon_0 h^2}{e^2 \pi m_e} \times \frac{n^2}{Z}$$

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

le rayon est quantifié

Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

- Calcul du rayon

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

Pour l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) et dans l'état fondamental ($n = 1$)

$$r_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{1 \times e^2 \pi m_e} \times 1^2 \Rightarrow r_1 = 0,53 \text{ (\AA)} \quad (1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m})$$

le rayon de Bohr (r_B)

D'une façon générale:

$$r_n = r_B \times \frac{n^2}{Z} = 0.53 \times \frac{n^2}{Z} \text{ (\AA)}$$

Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

- Calcul de l'énergie

D'après les résultats obtenus de la théorie de Rutherford $E_T = - \frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0} \times \frac{1}{r}$

$$\text{D'autre part, } r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{e^2 \pi m_e} \times \frac{n^2}{Z} \quad \Rightarrow \quad E_T = - \frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0} \times \frac{1}{r_n} = - \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \times \frac{Z^2}{n^2}$$



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

L' énergie est quantifiée

Pour l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) et dans l'état fondamental ($n = 1$)

$$E_1 = - \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \times \frac{1^2}{1^2} \quad \Rightarrow$$

$E_1 = - 13.6 \text{ (eV)}$ ($1\text{eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)
L'énergie minimale de
l'état fondamental ($r = r_B$)

Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

- **Calcul de l'énergie**

D'une façon générale:

$$E_n = E_1 \times \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

- **Conclusion:** chaque orbite de l'atome d'hydrogène est caractérisée par

- son rayon $r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{e^2 \pi m_e} \times \frac{n^2}{Z} = 0.53 \times \frac{n^2}{Z} \text{ (\AA)}$

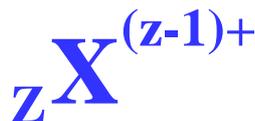
- son énergie $E_n = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \times \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$

n définit le niveau d'énergie
(nombre quantique principal)

Relations applicables pour les systèmes formés d'un noyau et un seul électron:



L'hydrogène ($Z = 1$)

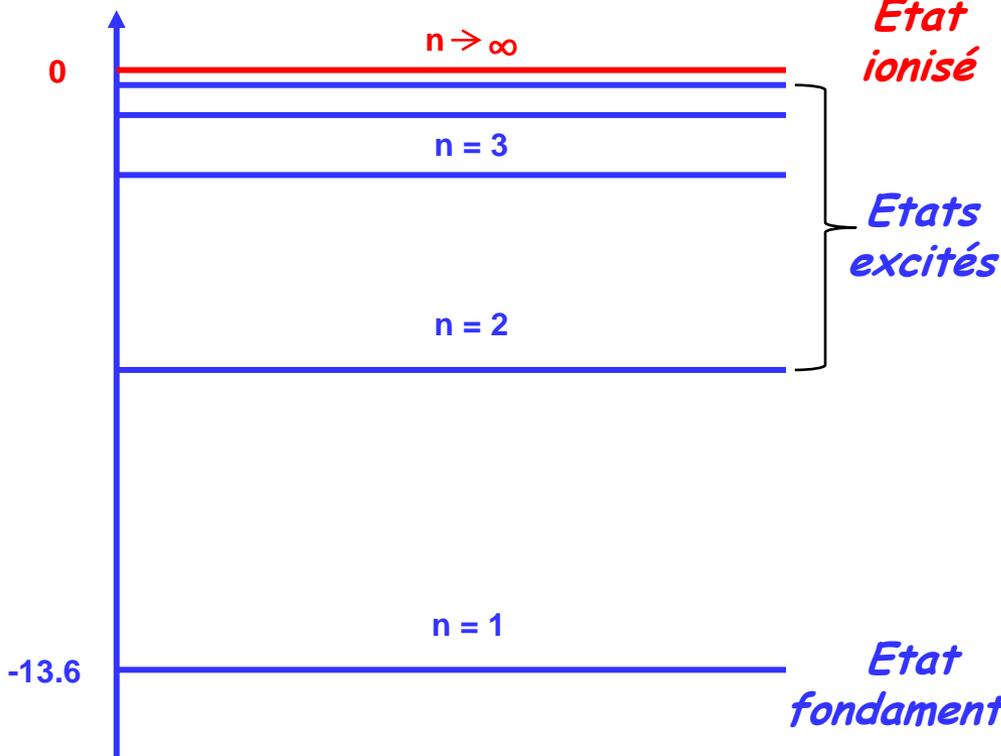


Les hydrogénoides ($Z \neq 1$)

Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

- Représentation des niveaux d'énergie

Energie (eV)



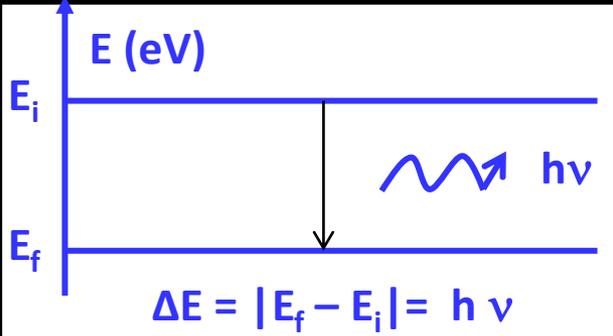
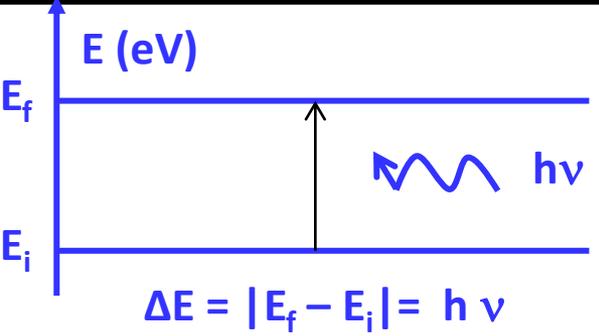
$n \rightarrow \infty$. L'électron n'est plus lié au noyau il n'appartient plus à l'atome

niveaux tel que $n > 1$. L'électron est sur l'orbite où $n = 2, 3, 4 \dots$ L'atome possède les énergies croissantes $E_2, E_3, E_4 \dots$

L'électron est sur l'orbite de rayon r_1 (rayon de Bohr). Cet état est stable.

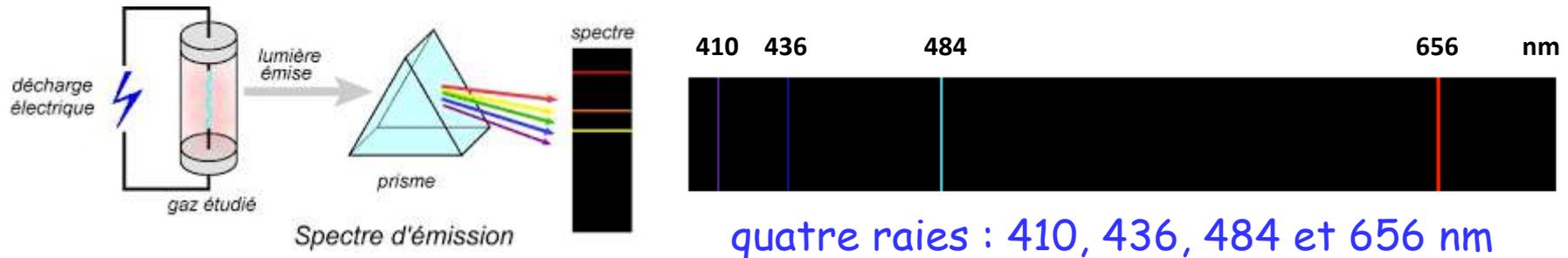
Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

- Emission et absorption d'énergie

Emission	Absorption
Le système perd de l'énergie en émettant un rayonnement	Le système gagne de l'énergie à l'aide d'un rayonnement de fréquence ν
L'électron passe d'un niveau E_i à un niveau d'énergie plus faible E_f	L'électron passe d'un niveau E_i à un niveau d'énergie plus élevé E_f
Le passage entre les deux niveaux d'énergie s'accompagne de l'émission d'un rayonnement de fréquence ν	L'atome absorbe l'énergie du rayonnement si sa fréquence ν est telle que $\Delta E = E_f - E_i = h\nu$ Si $h\nu$ est inférieur à ΔE il n'y a pas d'absorption
 <p style="text-align: center;">$\Delta E = E_f - E_i = h\nu$</p>	 <p style="text-align: center;">$\Delta E = E_f - E_i = h\nu$</p>

Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

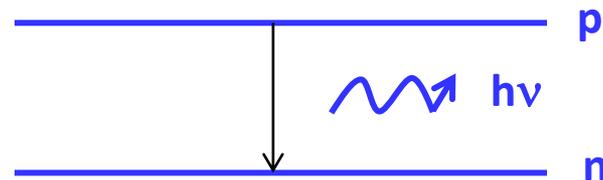


Les longueurs d'ondes sont déterminées par la spectroscopie:

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

formule de Ritz (empirique)

- σ : nombre d'onde
- λ : longueur d'onde
- R_H : cste de Rydberg ($1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$)
- n et p : entiers positifs, $n = 1, 2, 3, \dots$
- $p > n$



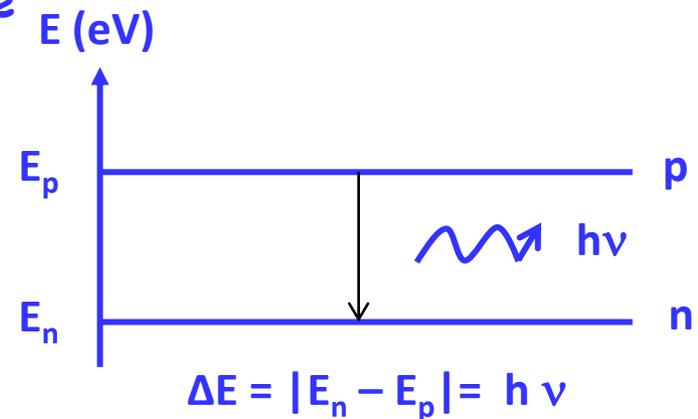
Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

• Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

D'autre part,

$$\Delta E = |E_n - E_p| = h \nu \quad \text{avec} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

Donc,



$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{|E_n - E_p|}{c h} = \frac{1}{c h} \times \left(\left| -\frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \times \frac{Z^2}{n^2} + \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \times \frac{Z^2}{p^2} \right| \right)$$

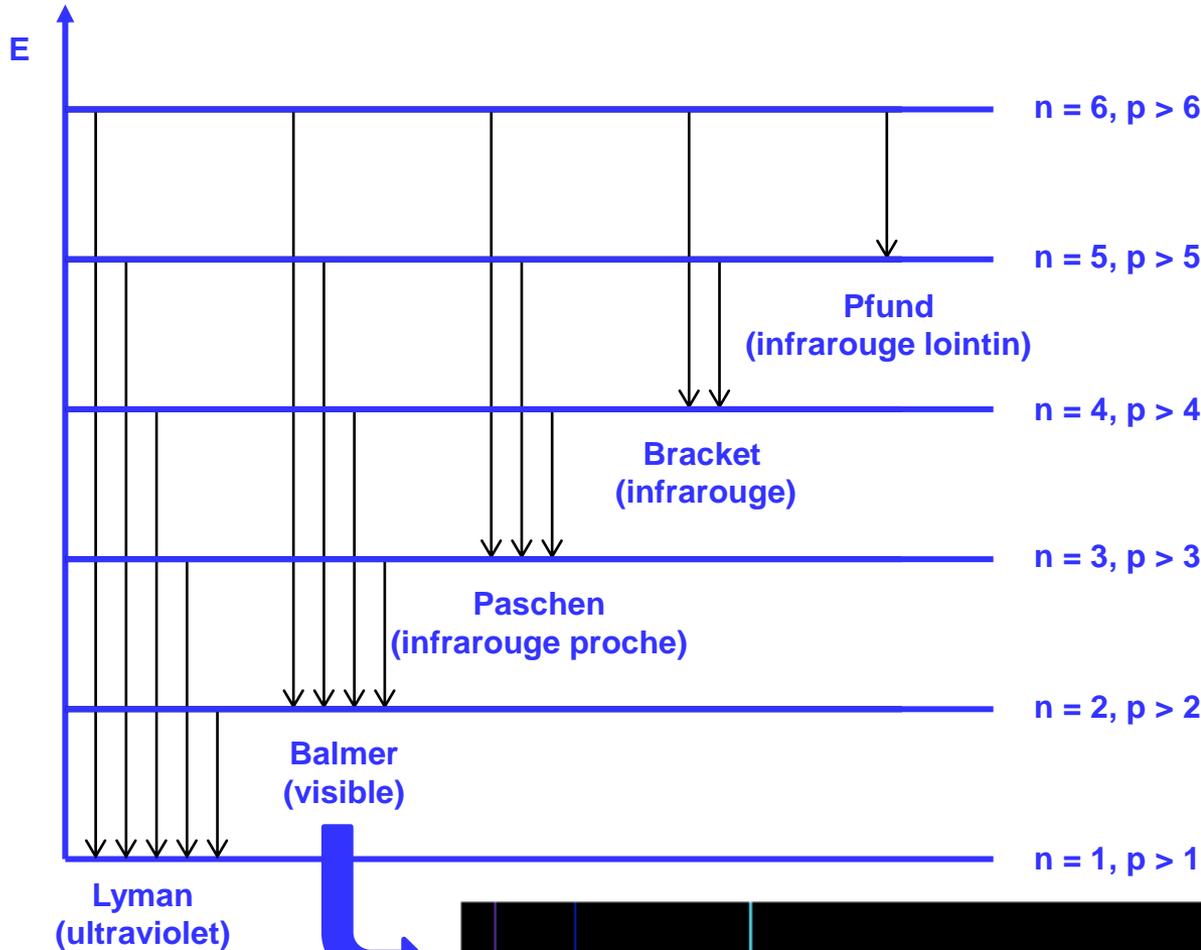
$$\Rightarrow \sigma = \frac{Z^2 m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \Rightarrow \sigma = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{avec} \quad R_H = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \quad (\text{cste de Rydberg})$$

formule de Ritz

Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

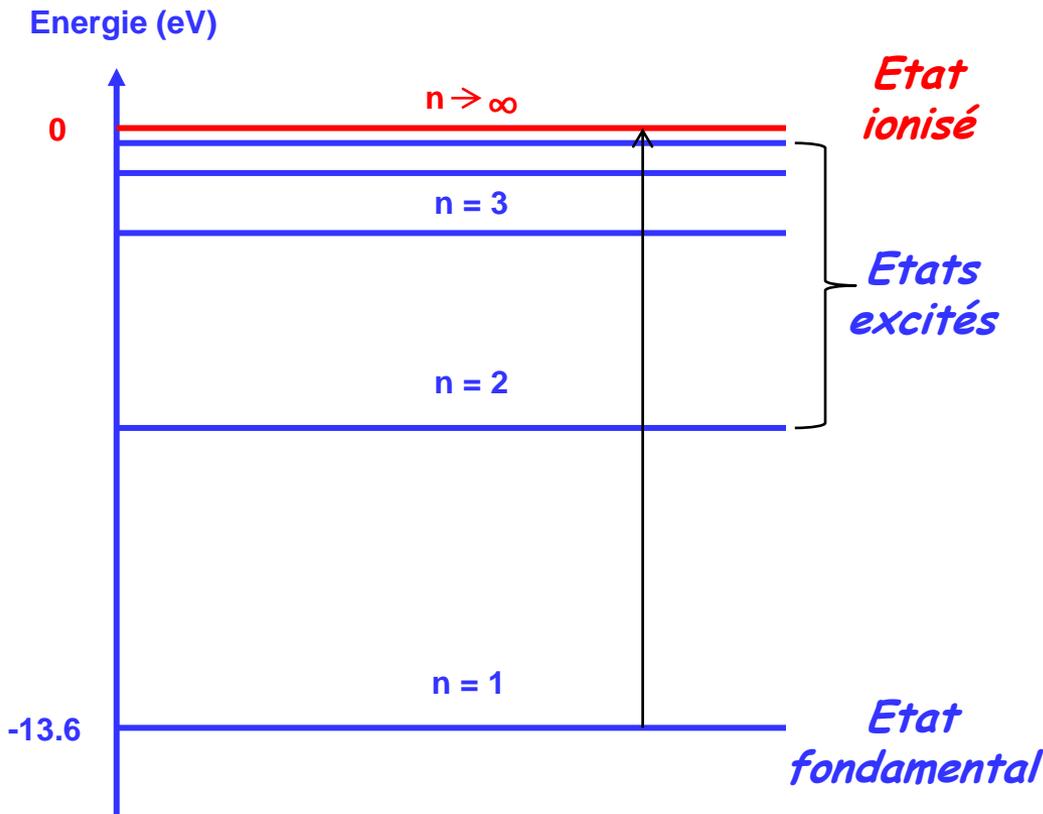


$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$



Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

- Energie d'ionisation

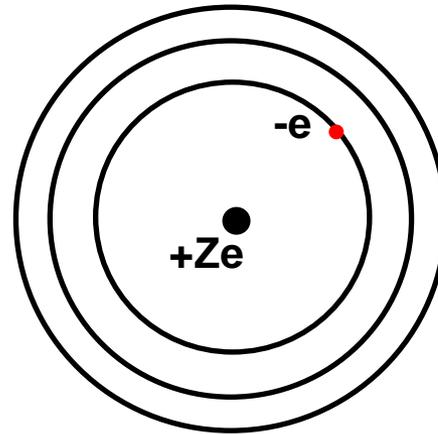


$$\Delta E = |E_{\infty} - E_1| = |0 - (-13.6 \times Z^2)|$$

$$\Delta E = 13.6 \times Z^2 \text{ (eV)}$$

pour l'hydrogène ($Z=1$), $\Delta E = 13.6 \text{ (eV)}$

Insuffisance du modèle de Bohr



- Interprétation du spectre de l'atome d'hydrogène ✓



- Dédoubllement des raies dans les spectres (effet Zeeman) ✗

- Les spectres des atomes polyélectroniques (possédant plusieurs électrons) ✗

apparition d'une nouvelle théorie: **modèle quantique (ondulatoire)**



**Université Abdelmalek Essadi
Faculté des Sciences
Tétouan**

Département de Chimie

**Chimie Générale. Atomistique
SVT – S1**

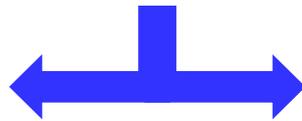
**Chapitre 3. Modèle quantique
de l'atome**

Notions de la mécanique quantique

- Comportement ondulatoire de la matière

dualité onde-corpuscule
matière

comportement
ondulatoire



comportement
corpusculaire



particule en mouvement
+
onde associée λ

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

λ : la longueur d'onde
 h : cste de Plank
 mv : quantité de mouvement



L. de Broglie, 1924

Notions de la mécanique quantique

- Principe d'incertitude d'Heisenberg

« On ne peut pas connaître simultanément et avec précision la vitesse et la position d'une particule »

par exemple un électron gravitant autour du noyau

$$\Delta x \cdot \Delta P_x \geq \frac{h}{2\pi}$$

$\left\{ \begin{array}{l} h: \text{cste de Plank} \\ \Delta x: \text{incertitude sur la position} \\ \Delta P_x: \text{incertitude sur} \\ \text{la quantité de mouvement} \end{array} \right.$

La mécanique classique n'est pas convenable pour l'étude des particules infiniment petites

notion classique
Localisation
(macroscopique)



notion statistique
probabilité de présence
(microscopique)



W. Heisenberg, 1932

Notions de la mécanique quantique

- **Fonction d'onde**

L'état d'une particule est décrit par une fonction mathématique: $\psi(x, y, z)$

$\psi(x, y, z)$ n' a pas de signification physique

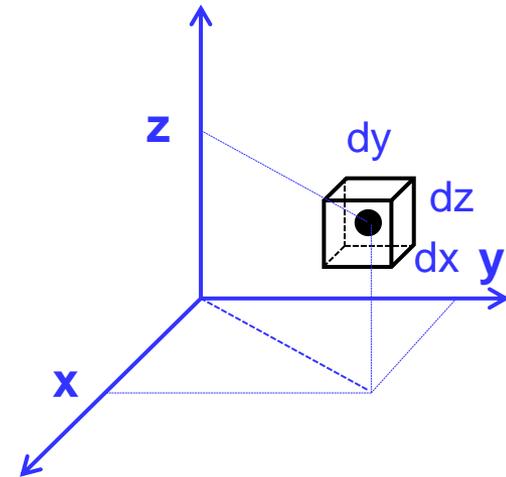
- **Densité de probabilité**

$|\psi|^2$ représente la densité de probabilité de trouver la particule considérée dans le volume dv ($dv = dx \cdot dy \cdot dz$)

$$dP = |\psi|^2 dv \quad \Rightarrow \quad |\psi|^2 = \frac{dP}{dv}$$

- **Probabilité**

$$P = \int |\psi|^2 dv, \quad \text{la fonction } \psi \text{ est normalisée:} \quad P = \int_{\text{espace}} |\psi|^2 dv = 1$$



Equation de Shrödinger

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

\hat{H} : Operateur hamiltonien
 E: Energie de l'électron

Application a l'atome d'hydrogène:

(un électron qui gravite autour d'un noyau lourd supposé fixe)

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad \text{avec} \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

\hat{T} : operateur associé
 a l' énergie cinétique

$$\hat{T} = - \frac{h^2}{8\pi m_e} \Delta$$

\hat{V} : operateur associé
 a l' énergie potentielle

$$\hat{V} = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad \longrightarrow \quad \left(- \frac{h^2}{8\pi m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = E \psi$$

Δ : operateur Laplacien

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



E.Shrödinger, 1926

Equation de Shrödinger

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

\hat{H} : Operateur hamiltonien
 E: Energie de l'électron

Application a l'atome d'hydrogène:

(un électron qui gravite autour d'un noyau lourd supposé fixe)

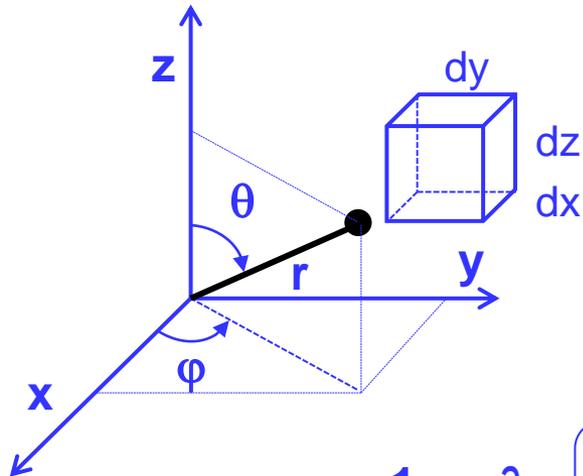


E.Schrödinger, 1926

$$\psi(x, y, z)$$



$$\psi(r, \theta, \varphi)$$



$$0 \leq r \leq \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

$$x = r \sin\theta \cos\varphi \quad y = r \sin\theta \sin\varphi \quad z = r \cos\theta$$

$$dv = dx dy dz = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

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

Equation de Shrödinger

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

\hat{H} : Operateur hamiltonien
 E : Energie de l'électron

Application a l'atome d'hydrogène:

(un électron qui gravite autour d'un noyau lourd supposé fixe)

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

$R(r)$: partie radiale (ne dépend que de r)

$\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$: partie angulaire (ne dépend que de θ et φ)



$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

n, l, m : nombres quantiques



E.Schrödinger, 1926

Nombres quantiques

- Nombre quantique principal n

n est un entier tel que $n \geq 1$ qui définit la couche électronique

n	1	2	3	4	5
Couche	K	L	M	N	O

- Nombre quantique secondaire l (azimutal)

l est un entier tel que $0 \leq l \leq n - 1$ qui définit la sous-couche: le volume dans lequel se trouve l'électron (la forme de l'orbitale atomique)

l	0	1	2	3	4
Sous-couche	s	p	d	f	g

Pour chaque valeur de n il y a n valeurs de l

Nombres quantiques

- Nombre quantique magnétique m (m_l)

m est lié à l'orientation du moment angulaire de l'électron par rapport à un Champ magnétique externe:

m prend les valeurs: $-l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l + 1, l$ ($-l \leq m \leq l$)

Pour chaque valeur de l il y a $(2l + 1)$ valeurs de m



chaque sous-couche de valeur l contient $(2l + 1)$ orbitales

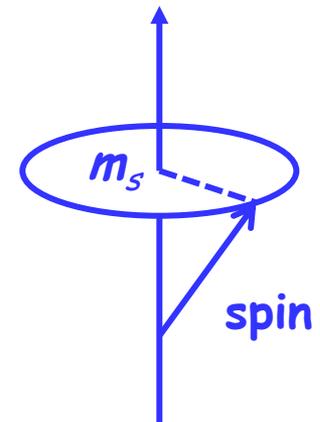
- Nombre quantique de spin s (m_s)

m_s est lié au moment magnétique intrinsèque (spin)

m_s prend les valeurs: $-1/2, +1/2$

$m_s = +1/2$, l'électron est symbolisé

$m_s = -1/2$, l'électron est symbolisé



Nombres quantiques

➤ L'état de l'électron (son niveau énergétique) est caractérisé par 4 nombres quantiques: n , l , m , et m_s :

- n (entier) ≥ 1	principal	couche
- $0 \leq l \leq n - 1$	secondaire	sous-couche
- $-l \leq m \leq l$	magnétique	orbitale
- $m_s = -1/2, +1/2$	de spin	↓ ↑

➤ Pour une valeur donnée de n on aura:

n sous-couches, n^2 orbitales et $2n^2$ électrons au maximum.

Orbitales atomiques (OA)

- (Ψ_{n,l,m_l}) décrit l'état d'un électron.
- Ψ^2 mesure la densité électronique dans une région (volume) donnée de l'espace.
- La forme de cette région décrite par l'électron est appelée **orbitale atomique**.

Couche n		Sous-couche l		Orbitale m_l	
1	K	0	s	0	1s (Ψ_{100} ou Ψ_{1s})
2	L	0	s	0	2s (Ψ_{200} ou Ψ_{2s})
		1	p	0	2p _z (Ψ_{210} ou Ψ_{2pz})
				1	2p _x (Ψ_{211} ou Ψ_{2px})
-1	2p _y (Ψ_{21-1} ou Ψ_{2py})				
3	M	0	s	0	3s (Ψ_{300} ou Ψ_{3s})
		1	p	0	3p _z (Ψ_{310} ou Ψ_{3pz})
				1	3p _x (Ψ_{311} ou Ψ_{3px})
				-1	3p _y (Ψ_{31-1} ou Ψ_{3py})
		2	d	0	3d _{z²} (Ψ_{320} ou Ψ_{3dz2})
				1	3d _{xz} (Ψ_{321} ou Ψ_{3dxz})
				-1	3d _{yz} (Ψ_{32-1} ou Ψ_{3dyz})
2	3d _{xy} (Ψ_{322} ou Ψ_{3dxy})				
-2	3d _{x²-y²} (Ψ_{32-2} ou $\Psi_{3dx2-y2}$)				

Fonction de répartition radiale

$$|\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2 = |R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)|^2$$

Si on fixe θ et φ ,

$$|\Psi_{n,l,m}|^2 = R^2(r) \cdot \Theta^2(\theta) \cdot \Phi^2(\varphi) = \frac{dP}{dv}$$

$$R^2(r) = \frac{|\Psi_{n,l,m}|^2}{\Theta^2(\theta) \cdot \Phi^2(\varphi)} = \frac{dP}{\Theta^2(\theta) \cdot \Phi^2(\varphi) dv} = \frac{dP_{\text{rad}}}{dv}$$

La probabilité de présence de l'électron à une distance r du noyau appelée **la densité de probabilité radiale** en un point (ou **probabilité ponctuelle**)

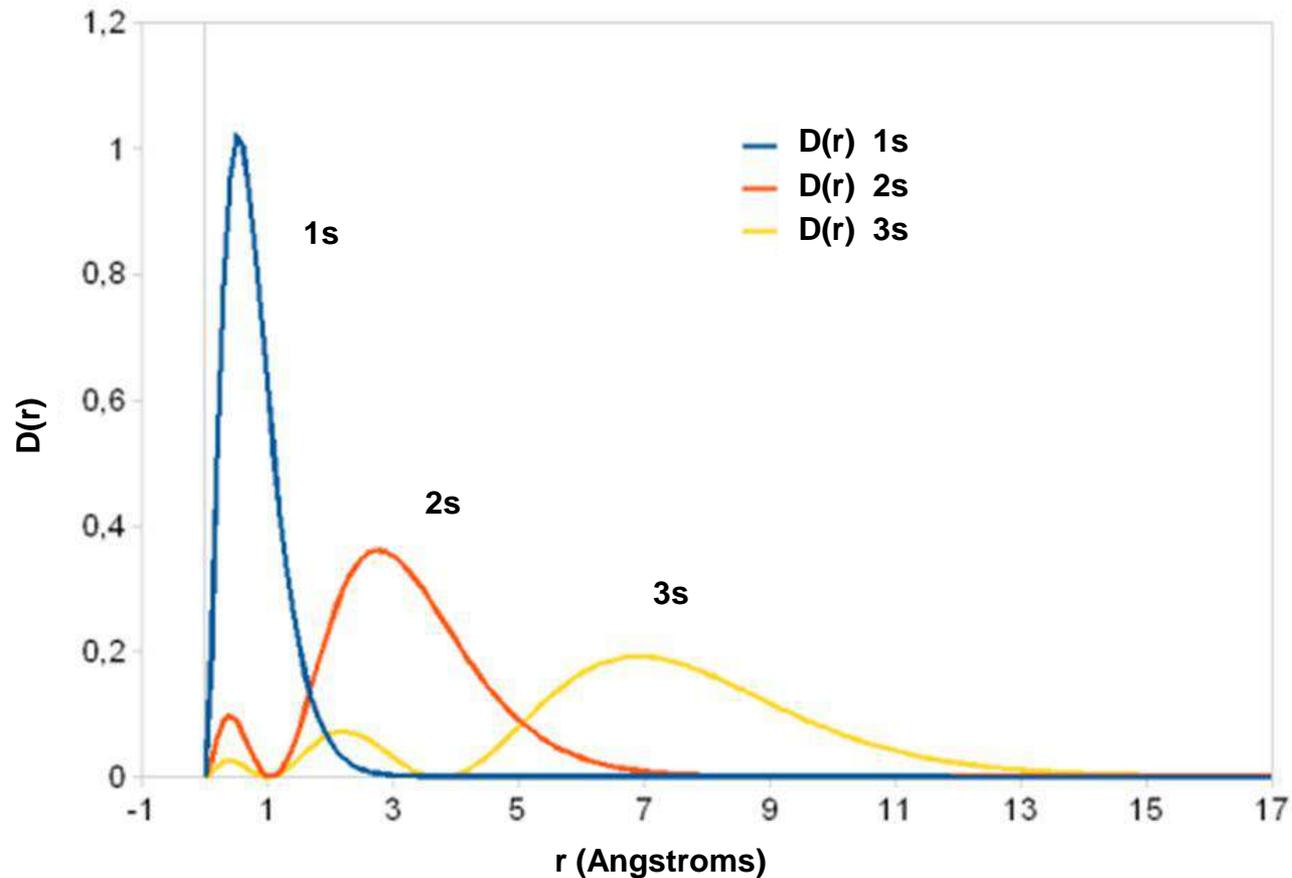
$$D(r) = \frac{dP_{\text{rad}}}{dr} \quad \text{avec,} \quad dP_{\text{rad}} = R^2(r) dv$$

on a, $v = \frac{4}{3} \pi r^3$ donc $dv = 4\pi r^2 dr$ d'où, $dP_{\text{rad}} = 4\pi r^2 R^2(r) dr$

$$\Rightarrow D(r) = \frac{dP_{\text{rad}}}{dr} = R^2(r) 4\pi r^2$$

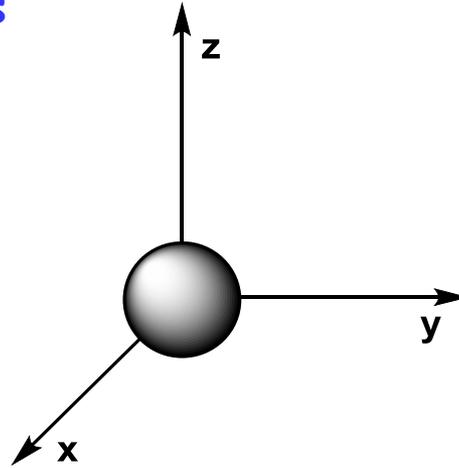
Fonction de répartition radiale

$$D(r) = \frac{dP_{\text{rad}}}{dr} = R^2(r) 4\pi r^2$$



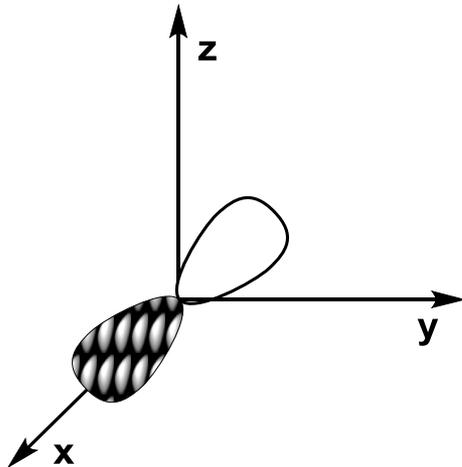
Représentation spatiale des orbitales atomiques

- Orbitales atomiques type s

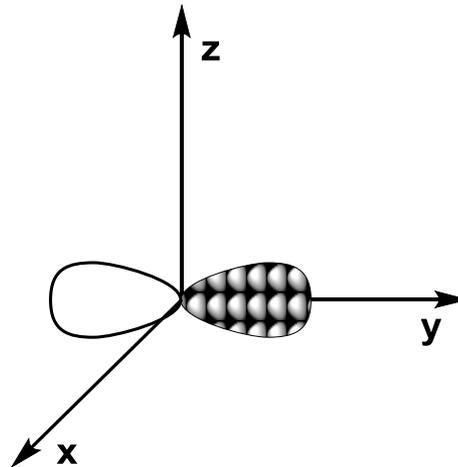


orbitale ns $l = 0, m = 0$

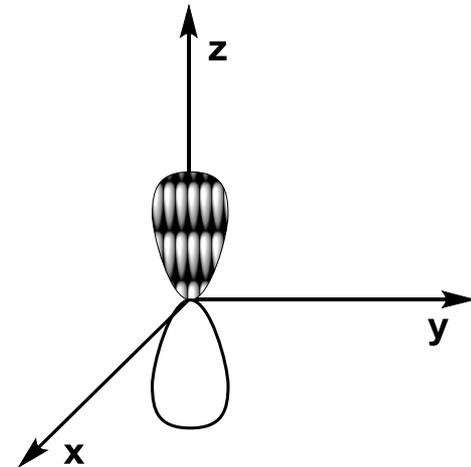
- Orbitales atomiques type p



orbitale np_x
 $l = 1, m = 1$



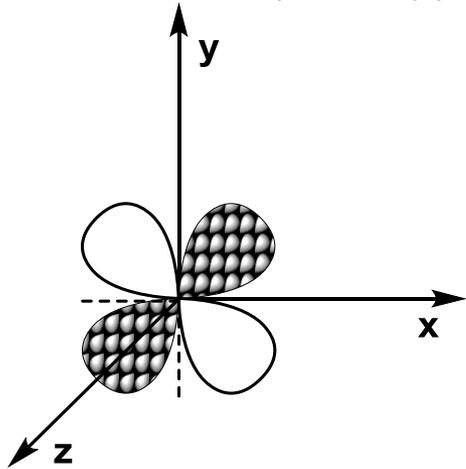
orbitale np_y
 $l = 1, m = -1$



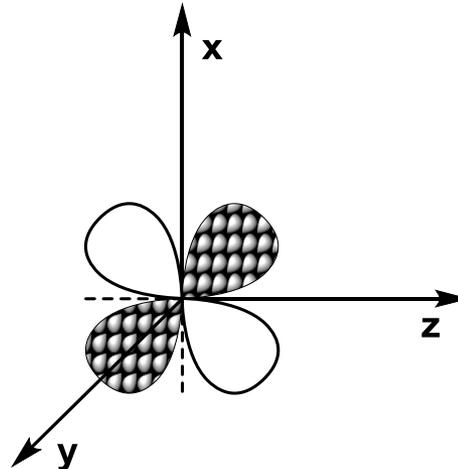
orbitale np_z
 $l = 1, m = 0$

Représentation spatiale des orbitales atomiques

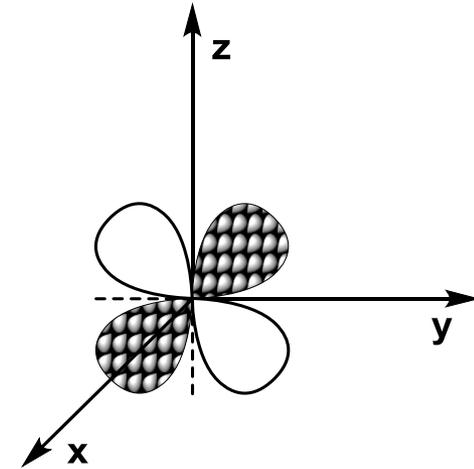
• Orbitales atomiques type d



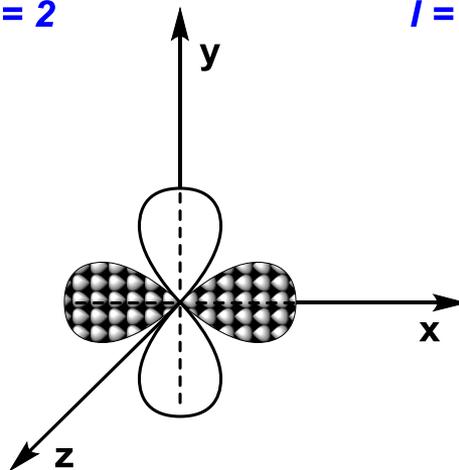
orbitale nd_{xy}
 $l = 2, m = 2$



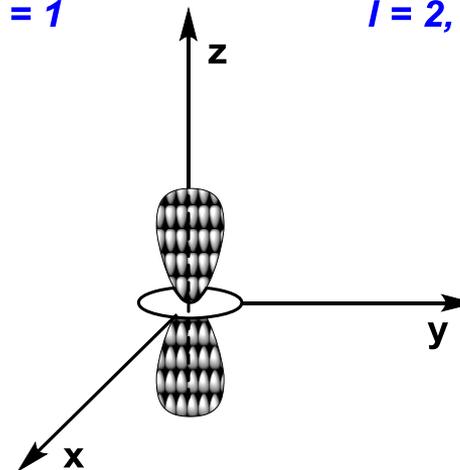
orbitale nd_{xz}
 $l = 2, m = 1$



orbitale nd_{yz}
 $l = 2, m = -1$



orbitale $nd_{x^2-y^2}$
 $l = 2, m = -2$



orbitale nd_{z^2}
 $l = 2, m = 0$

Hydrogénoïde Vs hydrogène

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

$n = 1$
état
fondamental

1H L'hydrogène ($Z = 1$) $Z\text{X}^{(z-1)+}$ Les hydrogénoïdes ($Z \neq 1$)

$$r_n = 0.53 \times \frac{n^2}{Z} \text{ (\AA)}$$

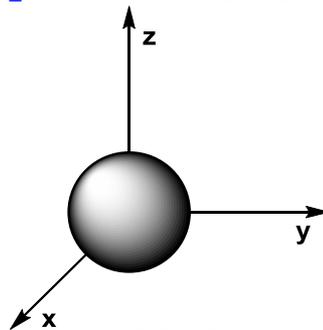
$$r_1 = r_B = 0.53 \text{ (\AA)}$$

$$r_1 = \frac{r_B}{Z} = \frac{0.53}{Z} \text{ (\AA)}$$

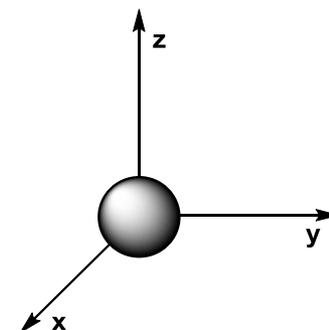
$$E_n = -13.6 \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

$$E_1 = -13.6 \text{ (eV)}$$

$$E_1 = -13.6 \times Z^2 \text{ (eV)}$$



orbitale 1s
hydrogène



orbitale 1s
hydrogénoïde



**Université Abdelmalek Essadi
Faculté des Sciences
Tétouan**

Département de Chimie

**Chimie Générale. Atomistique
SVT – S1**

Chapitre 4. Atomes polyélectroniques



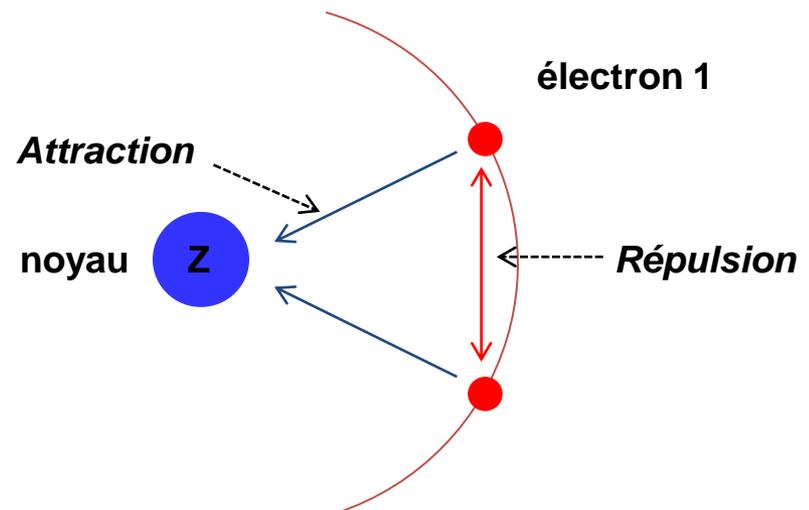
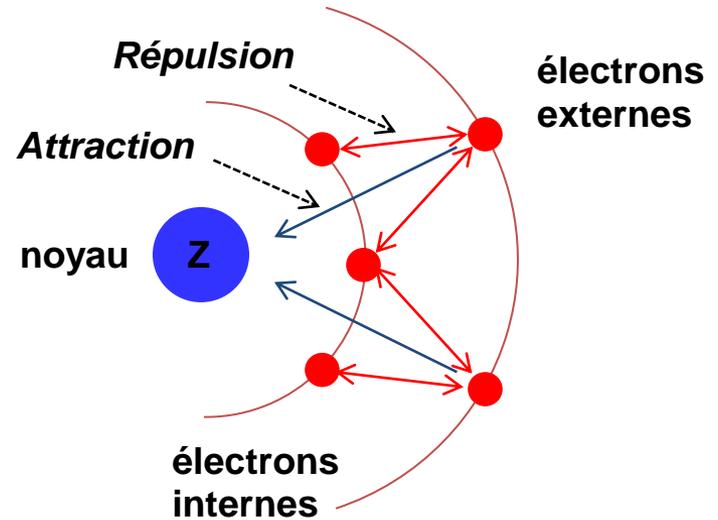
L'équation de Schrödinger devient compliquer
à résoudre

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad \text{avec} \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

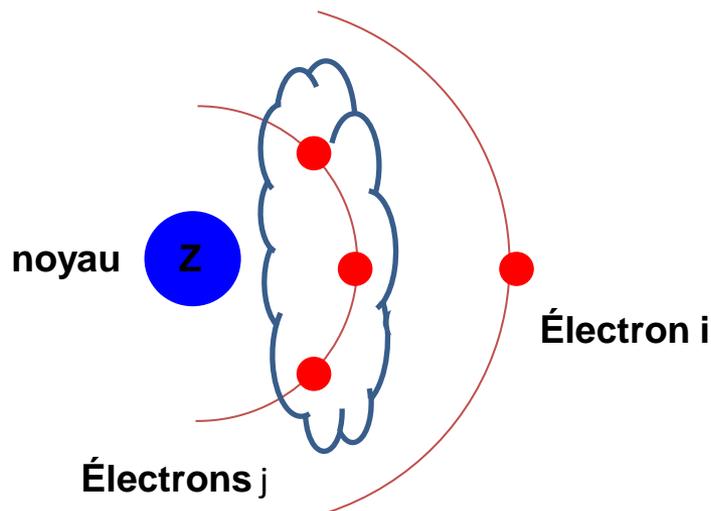
Dans le cas de ${}_2\text{He}$, avec deux électrons, il ya
trois interactions:

- attraction noyau-électron 1
- attraction noyau-électron 2
- répulsion électron 1 - électron 2

$$\hat{V} = \hat{V}_1 + \hat{V}_2 + \hat{V}_{1-2}$$



Approximation de Slater



~~$$E_n = -13.6 \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$~~



J. C. Slater, 1930

$$E_i = -13.6 \times \frac{Z_i^{*2}}{n^{*2}} \text{ (eV)} \text{ avec } Z_i^* = Z - \sum_{j \neq i} \sigma_j$$

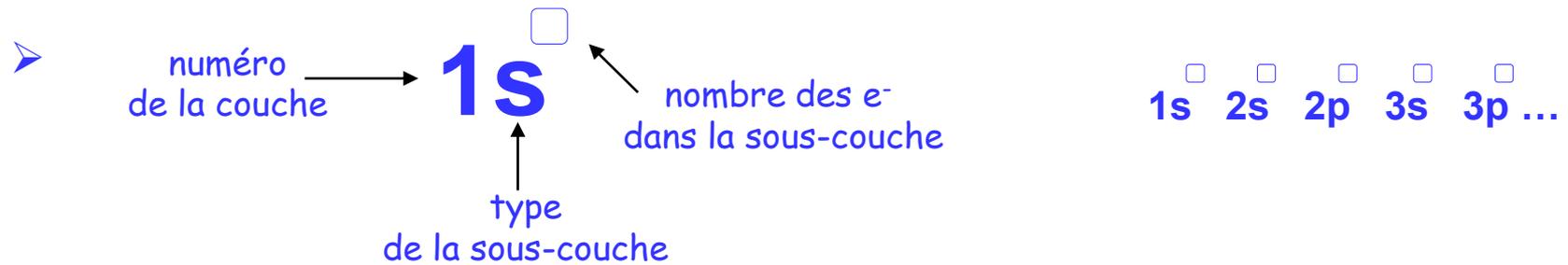
Z_i^* : charge nucléaire effective relative à l'électron (i). ($Z^* < Z$)

σ_j : constante d'écran d'un électron (j) sur l'électron (i)

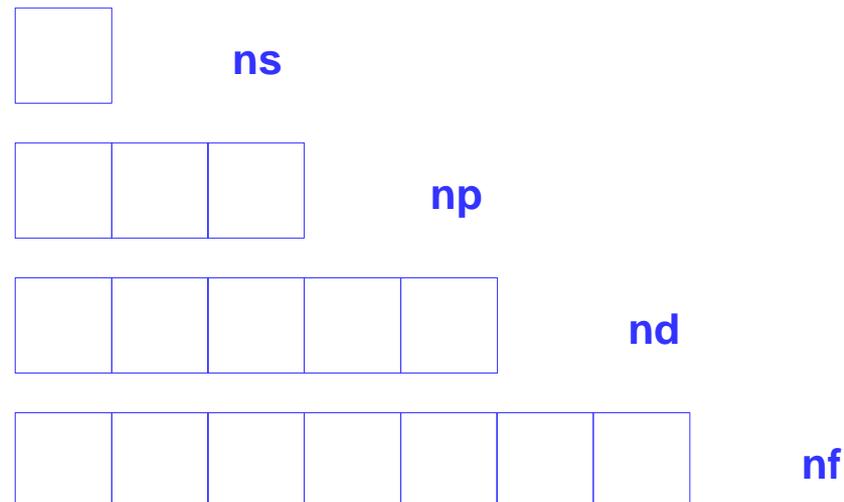
n^* : nombre quantique principal apparent

Configuration électronique des atomes

La **configuration électronique**: la répartition des électrons au sein des diverses orbitales. L'atome (ou l'ion) est alors pris dans son **état fondamental**



➤ Les cases quantiques



Configuration électronique des atomes

• Principe d'exclusion de Pauli

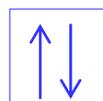
« Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques (n , l , m_l et m_s) identiques »

Comme conséquence on a:

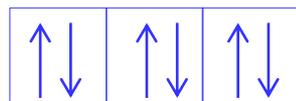
- Au plus deux électrons par orbitale (mêmes valeurs de n , l , m_l), avec des spins opposés ($m_s = +1/2$, $m_s = -1/2$).
- Les sous-couches contiennent un nombre limité d'électrons



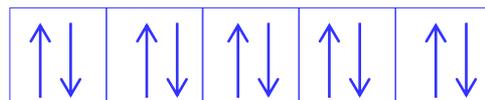
W. E. Pauli, 1925



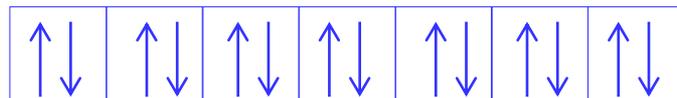
ns (maximum $2e^-$)



np (maximum $6e^-$)



nd (maximum $10e^-$)



nf (maximum $14e^-$)

Configuration électronique des atomes

- Règle de Klechkowski

Le remplissage des orbitales se fait selon des valeurs croissantes de $(n + l)$

Quand deux sous-couches ont la même valeur de $(n + l)$, la sous-couche qui est occupée la première est celle dont le nombre quantique principal n est le plus petit



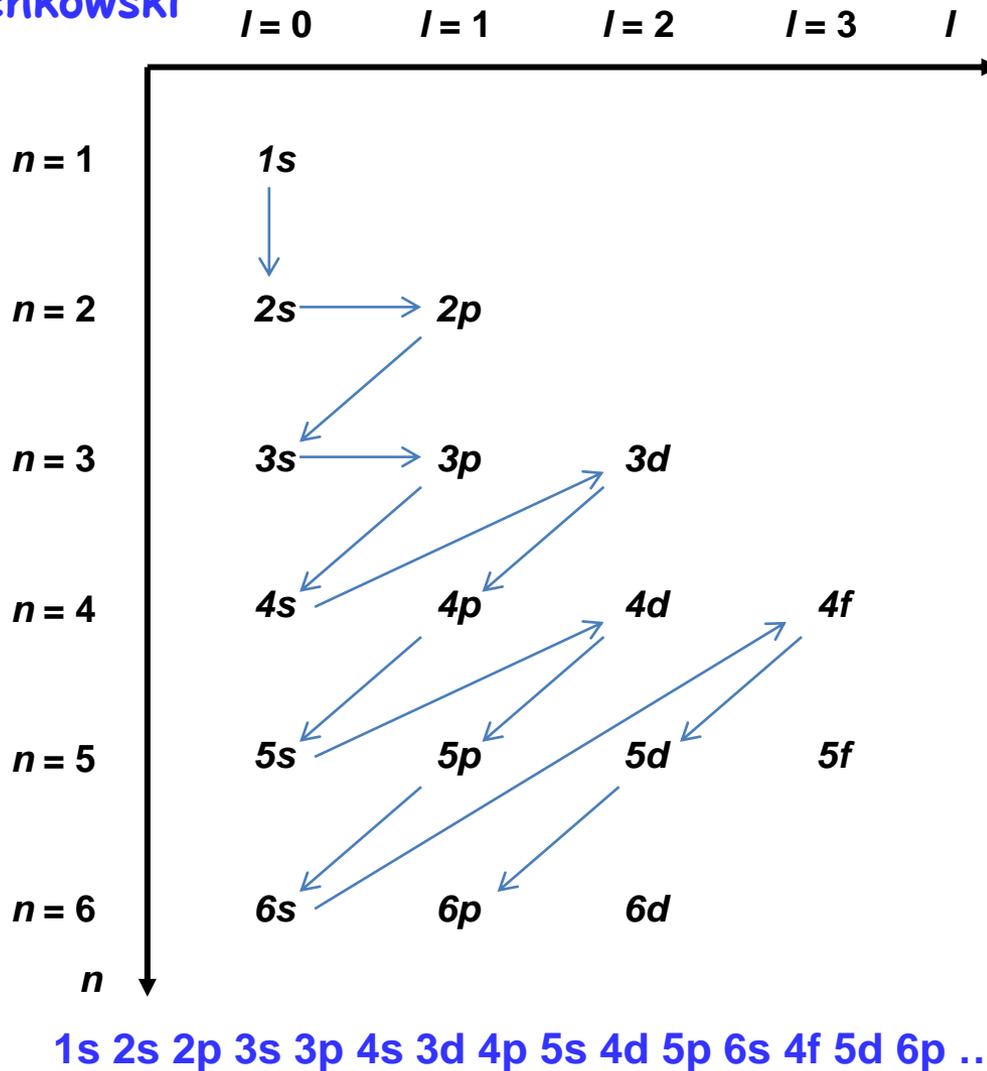
Les électrons remplissent les orbitales par niveaux d'énergie suivant un **ordre bien défini**



Klechkowski, 1951

Configuration électronique des atomes

- Règle de Klechkowski

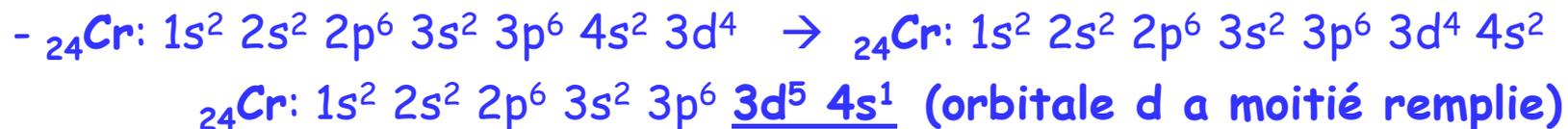
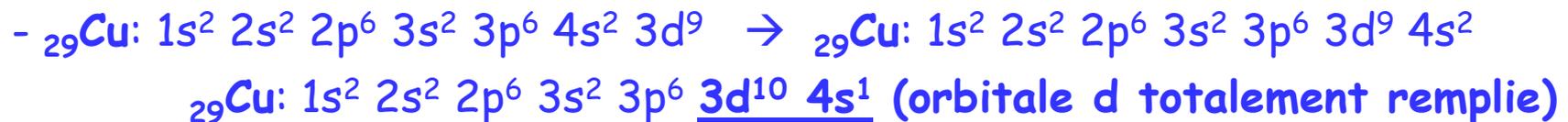


Klechkowski, 1951

Configuration électronique des atomes

- Règle de Klechkowski

Exemples et exceptions:



Klechkowski, 1951

Configuration électronique des atomes

- Règle de Hund

Dans une même sous-couche, la configuration la plus stable est obtenue lorsque la somme des spins est la plus grande



Une fois que **toutes les cases** quantiques sont occupées par **un électron**, on apparie successivement les électrons avec **des spins antiparallèles**



3 électrons dans une sous-couche p



4 électrons dans une sous-couche p



F. Hund, 1927

Approximation de Slater

- Calcul des charges effectives Z^* et des énergies E_i

$$E_i = -13.6 \times \frac{Z_i^{*2}}{n^{*2}} \text{ (eV) avec } Z_i^* = Z - \sum_{j \neq i} \sigma_j$$

- Groupes de Slater

e ⁻	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	4f	5s5p
Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8

- Constantes d'écran σ

Electron i \ Electron j	(1s)	(2s 2p)	(3s 3p)	(3d)	(4s 4p)	(4d)	(4f)	(5s 5p)
(1s)	0.31	0.85	1	1	1	1	1	1
(2s 2p)		0.35	0.85	1	1	1	1	1
(3s 3p)			0.35	1	0.85	1	1	1
(3d)				0.35	0.85	1	1	1
(4s 4p)					0.35	1	1	0.85
(4d)						0.35	1	0.85
(4f)							0.35	0.85
(5s 5p)								0.35

- Nombre quantique apparent n^*

n	1	2	3	4	5	6
n [*]	1	2	3	3.7	4	4.2

• Calcul de l'énergie totale E_T du calcium Ca ($Z = 20$)

Configuration électronique:



Groupes de Slater:



L'énergie totale égale a la somme des énergies de chaque électron dans chaque groupe, ce qui est équivalent a:

$$E_T = 2 \times E(1s) + 8 \times E(2s \ 2p) + 8 \times E(3s \ 3p) + 2 \times E(4s)$$

Nous allons calculer l'énergie de chaque électron dans un groupe.

- Pour un électron **(4s)**

$$E(4s) = -13.6 \times (Z_{4s}^{*2}/n^{*2}), \text{ avec } Z_{4s}^* = Z - \sum \sigma_j \text{ et } n^* = 3.7$$

$$Z_{4s}^* = 20 - (1 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 8 \times 1 + 2 \times 1) = 2.85$$

$$\text{Donc } E(4s) = -13.6 \times ((2.85)^2/(3.7)^2) = -8.07 \text{ eV}$$

- Pour un électron **(3s 3p)**

$$E(3s \ 3p) = -13.6 \times (Z_{3s3p}^{*2}/n^{*2}), \text{ avec } Z_{3s3p}^* = Z - \sum \sigma_j \text{ et } n^* = 3$$

$$Z_{3s3p}^* = 20 - (7 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1) = 8.75$$

$$\text{Donc } E(3s \ 3p) = -13.6 \times ((8.75)^2/(3)^2) = -115.69 \text{ eV}$$

- Pour un électron **(2s 2p)**

$$E(2s \ 2p) = -13.6 \times (Z_{2s2p}^{*2}/n^{*2}), \text{ avec } Z_{2s2p}^* = Z - \sum \sigma_j \text{ et } n^* = 2$$

$$Z_{2s2p}^* = 20 - (7 \times 0.35 + 2 \times 0.85) = 15.85$$

$$\text{Donc } E(2s \ 2p) = -13.6 \times ((15.85)^2/(2)^2) = -854.15 \text{ eV}$$

- Pour un électron **(1s)**

$$E(1s) = -13.6 \times (Z_{1s}^{*2}/n^{*2}), \text{ avec } Z_{1s}^* = Z - \sum \sigma_j \text{ et } n^* = 1$$

$$Z_{1s}^* = 20 - (1 \times 0.31) = 19.69$$

$$\text{Donc } E(1s) = -13.6 \times ((19.69)^2/(1)^2) = -5272.67 \text{ eV}$$

L'énergie totale de l'atome de calcium est:

$$E_T = 2 \times E(1s) + 8 \times E(2s \ 2p) + 8 \times E(3s \ 3p) + 2 \times E(4s)$$

$$E_T = (2 \times -5272.67) + (8 \times -854.15) + (8 \times -115.69) + (2 \times -8.07)$$

$$E = -18320 \text{ eV}$$

• Calcul de l'énergie d'ionisation de potassium K ($Z = 19$)

L'ionisation correspond à l'arrachement d'un électron de l'atome: $K \rightarrow K^+ + 1 e^-$

Donc l'énergie d'ionisation: $E_i = E(K^+) - E(K)$

On cherche l'expression de l'énergie $E(K)$

La configuration électronique de K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

$$E(K) = 2 \times E(1s) + 8 \times E(2s \ 2p) + 8 \times E(3s \ 3p) + 1 \times E(4s)$$

On cherche l'expression de l'énergie $E(K^+)$

La configuration électronique de K^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

$$E(K^+) = 2 \times E(1s) + 8 \times E(2s \ 2p) + 8 \times E(3s \ 3p)$$

D'où l'expression de l'énergie d'ionisation: $E_i = E(K^+) - E(K) = - E(4s)$

$$E(4s) = -13.6 (Z_{4s}^*{}^2 / n^{*2})$$

$$Z_{4s}^* = Z - \sum \sigma_j = 19 - (8 \times 0.85 + 8 \times 1 + 2 \times 1) = 2.2 \text{ et } n^* = 3.7$$

$$\text{Donc } E(4s) = -13.6 ((2.2)^2 / (3.7)^2) \rightarrow E(4s) = - 4.8 \text{ eV} \rightarrow E_i = - E(4s) = 4.8 \text{ eV.}$$

Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

