

CORTÈGE ÉLECTRONIQUE D'UN ATOME ET CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1

RAPPELS DE COURS

1.1 CONSTITUTION DE L'ATOME

- *Protons-Neutrons-Électrons*

Les **atomes** sont les premiers corpuscules différenciés de la matière. Ils sont constitués d'un **noyau** formé de **nucléons** (**protons** et **neutrons**), et d'un cortège électronique formé d'**électrons**.

Les principales caractéristiques de ces particules sont données dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1
Principales caractéristiques de l'électron, du proton et du neutron.

Particule et symbole	Auteurs des premières mesures	Charge*	Masses (m_e , m_p , m_n)* arrondies à 4 chiffres après la virgule
Électron du grec e^- <i>êlektron</i> : ambre	J. J. Thomson (1897) R. A. Millikan (1911)	$-e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (arrondie à $-1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)	$9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ (arrondie à $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)
Proton du grec p <i>prôtos</i> : premier	E. Rutherford (1910)	$+e = +1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (arrondie à $+1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)	$1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ (arrondie à $1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$)
Neutron n	J. Chadwick (1932)	0	$1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ (arrondie à $1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$)

* La charge élémentaire e , et les masses m_e , m_p , m_n sont des constantes fondamentales.

. Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

● Numéro atomique Z et élément

Le nombre de protons dans le noyau d'un atome est le **numéro atomique** Z de l'élément auquel cet atome appartient.

Exemple 1.1

Un atome dont le noyau possède 6 protons est un atome de carbone, élément de numéro atomique $Z = 6$ et de symbole C.

Un atome neutre possède autant d'électrons que de protons, soit Z électrons.

● Nombre de masse A

Le **nombre de masse** A représente le nombre de nucléons (protons + neutrons) (*cf.* Chapitre 2).

● Masse de l'atome

Les masses du proton et du neutron sont voisines l'une de l'autre, et égales à 1836 fois la masse de l'électron (tableau 1.1). La masse d'un atome est donc concentrée dans son noyau.

● Volume

La taille des atomes est de l'ordre de 10^{-10} m ; la taille des noyaux, de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-14} m. Le volume d'un atome est donc principalement le volume occupé par son cortège électronique.

1.2 RAPPELS SUR LES RADIATIONS ÉLECTROMAGNÉTIQUES

Une **onde électromagnétique** est constituée d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaires entre eux et oscillant en phase.

Sa vitesse de propagation, ou **célérité** c , ne dépend que du milieu dans lequel a lieu la propagation.

Dans le vide, la célérité a sa valeur maximale qui est une constante universelle : $c_0 = 2,997\,924\,58 \cdot 10^8$ m s⁻¹, valeur fréquemment arrondie à $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹.



c_0 est souvent appelée : « vitesse de propagation (ou célérité) de la lumière », (i) sans que soit précisé « dans le vide », et (ii) alors que c_0 est la célérité de toutes les ondes électromagnétiques quelle que soit leur nature, et pas seulement de la lumière.

Une **radiation électromagnétique** se manifeste à la fois :

- comme une onde de fréquence ν et de longueur d'onde $\lambda = c/\nu$,
- comme un flux de grains d'énergie appelés **photons** (dualité onde-corpuscule). L'énergie d'un photon est :

$$E = h \nu = h \times c/\lambda \quad (1.1)$$

où $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck.



Les photons sont des grains d'énergie, et non des corpuscules de matière. Ils n'ont pas de masse.

Le mot « **lumière** » s'applique à l'ensemble des radiations électromagnétiques du domaine visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$), domaine pouvant s'étendre aux proches radiations infra-rouges (IR) et ultra-violettes (UV).

1.3 CORTÈGE ÉLECTRONIQUE

● *Interaction lumière-matière*

L'essentiel des connaissances expérimentales sur le cortège électronique résulte de l'étude de l'interaction entre la lumière et la matière. Les techniques spectroscopiques ont été, et demeurent, les principaux outils d'investigation.

Les spectres de raies obtenus en **spectroscopie atomique** d'absorption ou d'émission traduisent le caractère discontinu des échanges d'énergie entre rayonnement électromagnétique et matière. Ces derniers se font par **quanta** d'énergie $E = h \nu$.

L'analyse de la répartition des raies d'un spectre, repérées par leur nombre d'onde $\bar{\nu} = 1/\lambda$, a permis de regrouper les raies en **séries spectrales**.

Dans le cas du spectre d'émission de l'hydrogène, la formule empirique suivante a résulté des travaux de **Balmer** et de **Ritz** :

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (1.2)$$

où $R_H = 1,096\,775\,8 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ est la **constante expérimentale de Rydberg**. n et n' sont deux entiers tels que $n \geq 1$ et $n' > n$. Chaque série spectrale est un ensemble de raies telles que, pour n donné, n' prend les valeurs successives $n' = n + 1 ; n + 2, n + 3$, etc. On distingue les séries de **Lyman** ($n = 1$, émission dans l'UV), **Balmer** ($n = 2$, principalement dans le visible), **Paschen** ($n = 3$, IR), **Brackett** ($n = 4$, IR), **Pfund** ($n = 5$, IR).

D'une façon générale, l'observation précise des raies montre qu'elles sont le plus souvent formées par un groupe de deux ou plusieurs raies très voisines constituant la **structure fine** du spectre. Dans le cas le plus simple des alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), les raies sont dédoublées.

● *Quantification de l'énergie de l'atome et modèle de Bohr*

L'énergie de l'atome est quantifiée. Elle ne peut prendre que certaines valeurs E_n fonctions du **nombre quantique principal** n , entier ≥ 1 . Les valeurs successives $n = 1 ; 2 ; 3 ;$ etc. définissent des **niveaux d'énergie** ou **couches**. L'**état fondamental** d'un atome est son état de plus basse énergie.

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène (1913), qui introduisait la quantification de l'énergie dans un modèle planétaire classique de l'atome, a montré que : $E_n \propto (-1/n^2)$ et a permis

. Cortège électronique d'un atome et classification périodique des éléments

d'interpréter le spectre de l'hydrogène. Les **raies d'émission** correspondent à des transitions de l'atome d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur : $n' \rightarrow n$. La perte d'énergie correspondante est une désexcitation. Les **raies d'absorption** correspondent à une excitation : $n \rightarrow n'$.

Le calcul théorique de Bohr a conduit à formuler le facteur R_H , alors appelé « **constante infinie de Rydberg** » :

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c_0} = 1,097\ 373\ 157.10^7 \text{ m}^{-1}$$

où m_e et e sont respectivement la masse de l'électron et la valeur absolue de sa charge ; $\epsilon_0 = 8,854.10^{12} \text{ F.m}^{-1}$ est la permittivité du vide, h la constante de Planck, c_0 la célérité de la lumière dans le vide.

Le modèle de Bohr est cependant inadapté aux atomes et ions polyélectroniques (atomes et ions possédant plus d'un seul électron). La description des particules élémentaires, en particulier des électrons, relève aujourd'hui de la mécanique quantique.

● *Description de l'électron par la mécanique quantique : l'essentiel à connaître*

La mécanique quantique et son application à l'électron reposent sur des notions fondamentales succinctement rappelées ci-dessous.

- À toute particule (et en particulier à l'électron) est associée une onde de longueur d'onde :

$$\lambda = h/p \quad (1.3)$$

où p est la quantité de mouvement de la particule et h est la constante de Planck (relation de Louis de Broglie ; 1924).

Comme les photons, les particules quantiques (qui, elles, ont une masse) se manifestent tantôt comme une onde, tantôt comme un corpuscule. Cette dualité est traduite par l'appellation de **quanton**.

- Il n'est pas possible de connaître simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'une particule (**relation d'indétermination d'Heisenberg**) :

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar/2 \quad (1.4)$$

Δp et Δx sont les marges de précision avec lesquelles on peut espérer déterminer la quantité de mouvement et la position de la particule ; $\hbar = h/2\pi$.

- L'onde associée à une particule a été mise en équation par Schrödinger (1926). L'**équation de Schrödinger** indépendante du temps est une équation aux dérivées partielles qui relie la fonction d'onde Ψ (c'est-à-dire l'amplitude de l'onde associée en un point M de l'espace) à l'énergie totale E et à l'énergie potentielle V de l'électron de masse m_e :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad (1.5)$$

1.3. Cortège électronique

Les fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger s'appellent **orbitales atomiques** (O.A.). Toute O.A. dépend de trois nombres quantiques notés n , l et m , explicités ci-dessous pour l'électron, d'où le symbolisme Ψ_{nlm} .

- Les notions de position de l'électron ou d'orbite ne sont plus adaptées. Seule peut être évaluée la probabilité de présence dP de l'électron dans un petit volume dV autour d'un point M donné, sachant que :

$$dP = \Psi^2 \cdot dV \quad (1.6)$$

Le rapport $dP/dV = \Psi^2$ s'appelle **densité volumique de probabilité de présence** de l'électron.

- L'expansion spatiale d'un électron est évaluée en précisant le volume où la probabilité de le trouver est, par exemple, de 95 %. Ce volume est délimité par une surface frontière appelée **surface orbitale**.
- La prise en compte, par Paul Dirac en 1928, de la relativité dans le traitement de l'atome par la mécanique quantique a permis, en introduisant la notion de **spin**, de rendre compte des résultats de diverses expériences, dont le dédoublement des raies spectrales des alcalins.

- *Principaux résultats concernant l'électron*

- L'état d'un électron est complètement défini par l'ensemble de ses quatre **nombres quantiques** :

n : **nombre quantique principal**, tel que $n \geq 1$;

l : **nombre quantique secondaire** (ou azimutal), tel que $0 \leq l \leq n - 1$; (1.7)

m : **nombre quantique magnétique**, tel que $-l \leq m \leq +l$;

m_s : **nombre quantique (magnétique) de spin**, tel que $m_s = \pm 1/2$.

Les plus grandes valeurs de n et l caractérisant les électrons des atomes des éléments connus aujourd'hui, à l'état fondamental, sont respectivement : $n = 7$ et $l = 3$.

- Interprétation en terme d'énergie : alors que la valeur de n définit le niveau d'énergie de l'électron, la valeur de l détermine le sous-niveau (ou **sous-couche**) **d'énergie** (tableau 1.2).
- Interprétation en terme de géométrie de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est la plus grande :
 - n contrôle l'expansion spatiale, c'est-à-dire l'importance du volume délimité par la surface orbitale ;
 - l détermine la forme générale de l'orbitale ;
 - m contrôle l'orientation des orbitales dans l'espace. Pour une valeur de l donnée, il y a autant de possibilités d'orientation, et donc d'orbitales, que de valeurs de m , soit $2l + 1$ orbitales (tableau 1.2).