

CHM-1000 STRUCTURE DES ATOMES ET DES MOLÉCULES PREMIÈRE PARTIE : LA STRUCTURE ATOMIQUE AIDE-MÉMOIRE

Note: l'aide-mémoire n'est pas un résumé de toute la matière à examen. Il existe des sujets qui sont au programme de l'examen, mais qui ne figurent pas ici. Ces sujets doivent alors être maîtrisés sans l'aide de documents.

RAPPELS

La **force de gravitation** F qui s'exerce entre deux objets de masse m_1 et m_2 , séparés par une distance r est:

$$F = G \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

où G est la constante de gravitation universelle.

Le **champ gravitationnel** g en un point de l'espace mesure la force F qui s'exercerait sur une masse témoin m placée en ce point:

$$g = F/m$$

La **force électrostatique** F qui s'exerce entre deux objets de charges Q_1 et Q_2 , séparés par une distance r est:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$

où ϵ est la permittivité du milieu.

Le **champ électrique** E en un point de l'espace mesure la force F qui s'exercerait sur une charge témoin positive Q placée en ce point:

$$E = F/Q$$

Le **champ magnétique** B en un point de l'espace mesure la force F qui s'exercerait sur une charge témoin positive Q , en mouvement avec une vitesse \mathcal{V} et placée en ce point:

$$B = F/Q\mathcal{V}$$

Un objet soumis à une force F , qui se déplace d'une distance ℓ , perd ou gagne de l'énergie sous forme de **travail** W :

$$W = \int dW = \int Fd\ell$$

Par **convention**, on confère un signe positif à tout travail W qui augmente l'énergie du système (et donc diminue l'énergie de l'environnement).

La **différence de potentiel électrique** entre deux points A et B, ΔV , est reliée à l'énergie W gagnée ou perdue lorsque l'on déplace un objet de charge Q du point A au point B selon:

$$\Delta V = W/Q$$

Tout objet soumis à une force possède une **énergie potentielle**. Le déplacement de cet objet provoque une variation de son énergie potentielle égale à l'énergie gagnée ou perdue lors du déplacement. **Un objet soumis à une force se déplace spontanément jusqu'à la position où l'énergie potentielle est minimum.**

Deux objets soumis à une force d'attraction mutuelle F peuvent demeurer à une distance r constante, si l'un est en **mouvement circulaire uniforme** autour de l'autre avec une vitesse \mathcal{V} . L'objet de masse m en rotation est soumis à une force d'accélération égale à $m\mathcal{V}^2/r$ et possède un moment angulaire égal à $m\mathcal{V}r$.

Une **onde périodique** est la variation périodique d'une grandeur dans le temps et dans l'espace. L'amplitude A de l'onde est la différence entre la valeur maximum et la valeur

à l'équilibre de la grandeur. La période de l'onde est la durée d'un cycle de la variation. La fréquence ν est le nombre de périodes par unité de temps, de dimension $[\nu]=T^{-1}$ et d'unité SI: s^{-1} ou Hertz (Hz). La vitesse de propagation \mathcal{V} de l'onde est la vitesse de déplacement d'un point particulier (par exemple la crête). La longueur d'onde λ est la distance entre deux valeurs identiques de la grandeur soumise à une variation périodique (par exemple, distance entre deux crêtes). Les paramètres d'une onde périodique vérifient:

$$\lambda = \frac{\mathcal{V}}{\nu}$$

Une **onde électromagnétique** (OEM) est la variation périodique simultanée et en phase d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B . Les deux vecteurs sont perpendiculaires. Elle est produite par tout mouvement accéléré d'une charge. Une OEM se propage à une vitesse c qui est constante dans un milieu donné, et donc indépendante de la fréquence de l'onde. Une onde électromagnétique transporte une quantité d'énergie qui est proportionnelle à l'intensité I de l'onde, avec $I = A^2$. Cette énergie est cependant quantifiée: elle ne peut être échangée (avec la matière par exemple) que dans des quantités données qui ne dépendent pas de I mais uniquement de ν . L'énergie est transportée par un **photon** dont l'énergie est:

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

où h est la constante de Planck ($h=6.62606957 \times 10^{-34}$ J.s).

Un exemple d'interaction OEM-matière est l'**effet photoélectrique**: un électron peut être éjecté avec une vitesse \mathcal{V} de la surface d'un solide soumise à une OEM de fréquence ν supérieure à un seuil ν_0 tel que:

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}m\mathcal{V}^2$$

où $h\nu_0$ représente le travail qu'il faut fournir à l'électron pour l'arracher à l'attraction du noyau et $\frac{1}{2}m\mathcal{V}^2$ est l'énergie cinétique de l'électron.

Lorsqu'on excite un atome isolé (à l'état gaz), c'est-à-dire lorsqu'on lui fournit de l'énergie, il retourne à son état le plus stable en émettant un **spectre de raies**, constitué d'OEM à quelques fréquences caractéristiques. L'énergie d'un atome est donc quantifiée.

ATOME D'HYDROGÈNE: MODÈLE CLASSIQUE

Le **modèle de Bohr** s'applique aux espèces atomiques possédant un seul électron (H, He⁺, Li²⁺,...). Il est basé sur deux hypothèses:

1. l'électron de masse m et de charge Q_e est en mouvement circulaire uniforme de vitesse \mathcal{V} à une distance r du noyau, qui contient Z protons. La force d'accélération de l'électron $m\mathcal{V}^2/r$ est la force d'attraction électrostatique entre l'électron et le noyau.
2. le moment angulaire de l'électron est quantifié: il ne peut être qu'un multiple entier de $h/2\pi$:

$$m\mathcal{V}r = n \frac{h}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

où n est le **nombre quantique**.

Le modèle permet d'exprimer l'énergie potentielle:

$$E_{\text{pot}} = -\frac{ZQ_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Z^2 m Q_e^4}{4\epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

et l'énergie totale de l'électron, $E(n)$:

$$E(n) = E_{\text{pot}} + \frac{1}{2}m\vartheta^2 = -\frac{m_e Q_e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

L'énergie est la plus basse pour $n=1$. C'est le niveau d'énergie **fondamental**, correspondant à l'état le plus stable. Des niveaux d'énergie plus élevés ($n=2, 3, 4, \dots$) sont obtenus par excitation de l'atome (dans un arc électrique, par exemple). Le retour à des états plus stables s'accompagne de l'émission d'une onde électromagnétique telle que:

$$h\nu = -\Delta E_{\text{atome}} = -[E(n_{\text{final}}) - E(n_{\text{initial}})]$$

Le spectre de raies de l'atome d'hydrogène contient toutes les transitions possibles, dans lesquelles on distingue plusieurs séries: série de Lyman ($n_{\text{final}}=1$), Balmer ($n_{\text{final}}=2$), Paschen ($n_{\text{final}}=3$), Brackett ($n_{\text{final}}=4$) et Pfund ($n_{\text{final}}=5$).

Limites du modèle de Bohr

Le modèle de Bohr reproduit bien les spectres de raies expérimentaux de l'hydrogène et des autres espèces à un électron mais pas ceux des atomes polyélectroniques. Il n'explique pas l'origine de la quantification du moment angulaire ou de l'énergie. Surtout, il n'explique pas pourquoi la rotation de l'électron en mouvement circulaire uniforme (donc accéléré) sur son orbite ne donne pas naissance à l'émission d'une radiation électromagnétique.

ATOME D'HYDROGÈNE: MODÈLE ONDULATOIRE

Un faisceau d'électrons ou de neutrons peut subir une diffraction. Ces particules possèdent donc parfois des propriétés ondulatoires. La **relation de De Broglie** exprime le caractère ondulatoire de toute particule de masse m et de vitesse ϑ :

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

où λ est la longueur de l'onde associée à la particule. Pour un électron dans un atome, λ est de l'ordre des dimensions de l'espace dans lequel cet électron est confiné; c'est donc principalement le caractère ondulatoire qui gouverne les propriétés de l'électron dans ce cas. Une des conséquences des propriétés ondulatoires de la matière est la **relation d'indétermination de Heisenberg**: la vitesse ϑ et la position x d'une particule ne sont déterminés que dans des intervalles $\Delta\vartheta$ et Δx tels que:

$$m\Delta\vartheta\Delta x \geq \frac{h}{4\pi}$$

Les propriétés ondulatoires d'une particule s'expriment par sa **fonction d'onde** Ψ . C'est une fonction continue des coordonnées de la particule dans l'espace. La fonction permet d'évaluer la probabilité de présence, P , de la particule dans un élément de volume dV par:

$$P = \Psi^2 dV$$

La fonction d'onde est déterminée en effectuant la résolution de l'équation de Schrödinger.

Particule dans une boîte unidimensionnelle

Soit une particule de masse m qui se déplace librement sur un segment de droite de longueur L . Son énergie potentielle est nulle sur le segment ("dans la boîte") et infiniment grande partout ailleurs. La fonction d'onde Ψ de cette particule doit vérifier l'équation de Schrödinger qui s'écrit dans ce cas:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E \times \Psi$$

où E est l'énergie de la particule. Ψ doit également vérifier les valeurs aux bornes et la condition de normalisation. La résolution conduit à:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad \text{et} \quad E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

où n , le nombre quantique, ne peut prendre que des valeurs entières strictement positives.

Atome d'hydrogène et autres espèces atomiques à un seul électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à des fonctions d'onde, appelées **orbitales**, qui dépendent de trois nombres quantiques:

- n est le nombre quantique principal, qui peut prendre des valeurs entières strictement positives;
- ℓ est le nombre quantique de moment angulaire, qui peut prendre n valeurs entières entre 0 et $(n-1)$;
- m est le nombre quantique de moment magnétique, qui peut prendre $(2\ell+1)$ valeurs entières comprises entre $-\ell$ et $+\ell$.

On désigne les orbitales par le symbole nX qui dépend des valeurs des nombres quantiques n et ℓ : X est s, p, d, f, g, etc. pour $\ell = 0, 1, 2, 3, 4$, etc. Seules les orbitales s ($\ell=0$) possèdent une symétrie sphérique.

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à une expression de l'énergie de l'atome:

$$E(n) = -\frac{m_e Q_e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

qui est identique au résultat de Bohr.

LES ATOMES POLYÉLECTRONIQUES

La résolution analytique exacte de l'équation de Schrödinger est impossible pour les atomes qui contiennent plus d'un électron. Des méthodes numériques ou approximatives montrent cependant que:

- les fonctions d'onde des électrons dans les atomes polyélectroniques, sont décrites par les mêmes nombres quantiques et possèdent une géométrie similaire à celles de l'atome d'hydrogène. Pour cette raison, on les appelle également orbitales.
- contrairement à l'atome d'hydrogène, l'énergie des orbitales des atomes polyélectroniques dépend de n et de ℓ . Ainsi pour un même nombre quantique principal n , les énergies des orbitales s et p sont différentes. L'énergie d'une orbitale dans un atome neutre diminue lorsque la charge du noyau augmente, comme le montrent les données en dernière page.

Un quatrième nombre quantique, le nombre quantique de spin noté s , est nécessaire pour décrire complètement la fonction d'onde de l'électron. Deux valeurs sont possibles pour s , $-\frac{1}{2}$ et $+\frac{1}{2}$. De plus, dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques égaux (**principe d'exclusion de Pauli**). En conséquence, une orbitale ne peut pas décrire plus de deux électrons.

La configuration électronique des atomes dans leur état fondamental peut être établie en respectant les règles de construction ("Aufbau") suivantes:

- l'atome tend vers une énergie minimale. Les électrons occupent donc les orbitales en ordre croissant d'énergie.
- la configuration électronique de plus faible énergie est celle contenant le nombre le plus grand d'électron non appariés (règle de Hund).

Par définition, les électrons de toutes les orbitales de nombre quantique n appartiennent à la $n^{ième}$ couche électronique. Les orbitales de nombre quantique n le plus élevé contenant des électrons à l'état fondamental appartiennent à la **couche de valence**. Le tableau de la **classification périodique des éléments** est construit horizontalement en rangeant les éléments en ordre de numéro atomique Z , et verticalement en plaçant dans une même colonne les éléments possédant une configuration électronique similaire.

DIMENSIONS ET UNITÉS

Grandeurs de base

dimension	unité SI
longueur (L)	mètre (m)
masse (M)	kilogramme (kg)
temps (T)	seconde (s)
courant électrique (I)	ampère (A)
température (θ)	kelvin (K)
quantité de matière (N)	mole (mol)

Unités dérivées

grandeur	dimensions	unités SI	autre nom
force	$M.L.T^{-2}$	$kg.m.s^{-2} = J.m^{-1}$	newton (N)
pression	$M.L^{-1}.T^{-2}$	$kg.m^{-1}.s^{-2}=N.m^{-2}=J.m^{-3}$	pascal (Pa)
énergie	$M.L^2.T^{-2}$	$kg.m^2.s^{-2} = N.m$	joule (J)
puissance	$M.L^2.T^{-3}$	$kg.m^2.s^{-3} = J.s^{-1}$	watt (W)
charge électrique	$I.T$	$A.s$	coulomb (C)
potentiel électrique	$M.L^2.T^{-3}.I^{-1}$	$kg.m^2.s^{-3}.A^{-1}$ $J.C^{-1}$	volt (V)
résistance électrique	$M.L^2.T^{-3}.I^{-2}$	$kg.m^2.s^{-3}.A^{-2}$	ohm (Ω)
champ électrique	$M.L^1.T^{-3}.I^{-1}$	$kg.m^1.s^{-3}.A^{-1} = V.m^{-1}$	
capacité électrique	$M^{-1}.L^{-2}.T^4.I^2$	$kg^{-1}.m^{-2}.s^4.A^2 = C.V^{-1}$	farad (F)
fréquence	T^{-1}	s^{-1}	hertz (Hz)

Facteurs de conversion

masse :	1 livre (lb) = 0.454 kg 1 tonne = 1000 kg 1 once (oz) = 28.35 g
longueur:	1 Å = 10^{-10} m 1 pouce = 0.0254 m 1 pied = 12 pouce = 0.3048 m
énergie:	1 eV = $1.602176565 \times 10^{-19}$ J 1 cal = 4.184 J
température:	T (K) = T(°C) + 273.15 T (°F) = 9/5 T(°C) + 32
pression:	1 atm = 101325 Pa 1 atm = 760 mm Hg 1 torr = 1 mm Hg 1 bar = 10^5 Pa 1 PSI = 6894.8 Pa
moment dipolaire:	1 debye (D) = 3.33564×10^{-30} C.m
polarisabilité:	$\alpha_{SI} = 4\pi\epsilon_0 \alpha_{CGS}$ avec $[\alpha_{CGS}] = L^3$

Valeur des constantes usuelles en unités SI (Référence :NIST)

charge de l'électron	$Q_e = -1.602176565 \times 10^{-19}$ C
constante de Boltzmann	$k = 1.3806488 \times 10^{-23}$ J.K ⁻¹
constante de Planck	$h = 6.62606957 \times 10^{-34}$ J.s
constante gravitationnelle	$G = 6.67384 \times 10^{-11}$ N.m ² .kg ⁻²
constante des gaz parfaits	$R = 8.3144621$ J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
masse du proton	$m_p = 1.672621777 \times 10^{-27}$ kg
masse de l'électron	$m_e = 9.10938291 \times 10^{-31}$ kg
nombre d'Avogadro	$N_A = 6.02214129 \times 10^{23}$ mol ⁻¹
permittivité du vide	$\epsilon_0 = 8.854187817 \times 10^{-12}$ F.m ⁻¹
vitesse de la lumière	$c_0 = 2.99792458 \times 10^8$ m.s ⁻¹

Lettres grecques

alpha	α	xi	ξ
beta	β	nu	ν
gamma	γ	pi	π
delta	δ, Δ	rho	ρ
epsilon	ϵ	sigma	σ, Σ
eta	η	tau	τ
theta	θ	phi	ϕ, Φ
kappa	κ	chi	χ
lambda	λ	psi	ψ, Ψ
mu	μ	omega	ω, Ω

Préfixes

femto	f	10^{-15}
pico	p	10^{-12}
nano	n	10^{-9}
micro	μ	10^{-6}
milli	m	10^{-3}
centi	c	10^{-2}
deci	d	10^{-1}
kilo	k	10^{+3}
mega	M	10^{+6}
giga	G	10^{+9}

Intégrale

$$\int \sin^2 ax dx = \left[\frac{x}{2} - \frac{\sin 2ax}{4a} \right]$$

Élément		Énergie de l'orbitale dans l'atome neutre (eV)							
Z		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
H	1	-13.598							
He	2	-24.588							
Li	3	-57.875	-5.3917						
Be	4	-114.34	-9.3226						
B	5	-192.25	-12.930	-8.2980					
C	6	-288.23	-16.590	-11.260					
N	7	-403.78	-20.330	-14.534					
O	8	-538.25	-28.720	-13.618					
F	9	-692.45	-37.213	-17.423					
Ne	10	-869.53	-47.735	-21.565					
Na	11	-1074.4	-66.020	-33.520	-5.1391				
Mg	12	-1307.3	-92.180	-53.773	-7.6462				
Al	13	-1564.1	-121.46	-76.753	-10.620	-5.9858			
Si	14	-1844.1	-154.04	-103.71	-13.460	-8.1517			
P	15	-2148.3	-191.40	-135.12	-16.150	-10.487			
S	16	-2475.8	-232.10	-168.10	-20.200	-10.360			
Cl	17	-2829.1	-276.60	-206.35	-24.540	-12.968			
Ar	18	-3206.2	-324.20	-247.74	-29.240	-15.760			
K	19	-3610.3	-380.80	-297.25	-36.950	-19.375		-4.3407	
Ca	20	-4041.1	-441.08	-350.22	-46.520	-28.080		-6.1132	
Sc	21	-4494.2	-502.70	-405.18	-54.900	-32.642	-8.0667	-6.5614	
Ti	22	-4969.9	-566.78	-461.09	-63.940	-37.853	-8.1000	-6.8282	
V	23	-5469.6	-632.94	-520.61	-71.940	-42.900	-8.1333	-6.7463	
Cr	24	-5994.2	-701.70	-583.51	-80.500	-48.607	-8.3433	-6.7666	
Mn	25	-6542.0	-773.28	-648.03	-88.440	-53.220	-9.1067	-7.4340	
Fe	26	-7117.0	-851.06	-717.43	-97.920	-59.160	-9.3400	-7.9024	
Co	27	-7713.4	-930.96	-789.21	-106.58	-65.440	-8.9867	-7.8810	
Ni	28	-8337.8	-1014.8	-865.75	-117.44	-74.033	-10.213	-7.6398	
Cu	29	-8983.9	-1102.9	-944.78	-125.42	-80.880	-10.620	-7.7264	
Zn	30	-9661.6	-1198.1	-1032.0	-141.20	-91.717	-12.275	-9.3941	
Ga	31	-10367	-1302.1	-1128.1	-162.04	-107.08	-21.140	-11.000	-5.9993
Ge	32	-11105	-1415.9	-1230.0	-183.25	-126.08	-31.820	-14.300	-7.9000
As	33	-11870	-1531.0	-1339.1	-208.00	-146.65	-45.555	-17.000	-9.8152
Se	34	-12660	-1656.6	-1452.3	-234.25	-167.33	-59.575	-20.150	-9.7524
Br	35	-13478	-1787.7	-1571.3	-261.75	-190.05	-75.170	-23.800	-11.814
Kr	36	-14328	-1924.7	-1696.0	-293.13	-217.85	-93.722	-27.510	-14.000

Numéro atomique Symbole chimique Masse atomique (en g.mol ⁻¹)																		
1 H 1.0079																	2 He 4.0026	
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180	
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798	
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.96	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29	
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33			72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra			104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg							
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97				
89 Ac	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				