

THEME I

Constitution de la matière

1. Structure de la matière

1.1 Quelques notions historiques

La notion d'atome date de plus de 2500 ans. L'atomisme des philosophes grecs du quatrième siècle avant Jésus-Christ faisait l'objet de points de vue très différents. Des théories opposées telles que la continuité et la discontinuité de la matière étaient en effet respectivement défendues par Aristote et **1.** _____. Pour ce dernier, la matière était composée de particules invisibles à l'œil nu et indivisibles dénommées **2.** _____. Il faut attendre le 19^{ème} siècle pour qu'une formalisation de la notion d'atome soit établie par un chimiste britannique : John **3.** _____. C'est à partir de la fin du 19^{ème} siècle (1898), grâce à la découverte des rayons X par Wilhelm Conrad Röntgen (1895), de la radioactivité par Henri Becquerel (1896) et de l'identification des **4.** _____ par Joseph John Thomson (1897) en montrant qu'ils étaient des constituants universels de la matière, que la structure des atomes est étudiée par Pierre et Marie Curie et comprise dans sa généralité. La théorie atomique qui avait été acceptée pendant près de 2000 ans a donc été modifiée dans le sens où l'atome a été défini comme une particule **5.** _____ : la théorie de Dalton est alors considérée comme étant erronée.

Au cours d'une expérimentation très connue (expérience de la **6.** _____), Ernest Rutherford découvre en 1911 le **7.** _____ **8.** _____ dont la charge est positive, autour duquel circulent des charges négatives et met en évidence la neutralité de l'atome. En 1931, les **9.** _____ sont observés par Irène et Frédéric Joliot-Curie et en 1932, James Chadwick montre que ces particules sont neutres et partenaires des **10.** _____. Afin de tenir compte de ces nouvelles recherches, le modèle d'Ernest Rutherford est repris et devient le modèle de Rutherford-Bohr simplifié. Ce modèle, connu sous le nom de modèle planétaire, est toujours utilisé pour décrire l'atome.

1.2 Théorie atomique actuelle

Trois particules **11.** _____ de très petites dimensions composant toute la matière de l'univers ont été découvertes entre 1875 et 1932. Nommées **12.** _____, neutron et **13.** _____, elles se distinguent d'une part par leur masse et d'autre part par leur **14.** _____ qui est neutre pour les neutrons et qui, en valeur absolue, est approximativement égale à $1,602 \cdot 10^{-19}$ **15.** _____ pour les deux autres particules. Les masses des neutrons et des **16.** _____ sont quasi équivalentes (environ $1,673 \cdot 10^{-24}$ g). Avec une masse approximative de $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg (déterminée par Robert Millikan), **17.** _____ est une particule **18.** _____ fois plus légère que le neutron.

1.3 Conceptualisation de l'atome : modèle de Rutherford-Bohr simplifié

L'ensemble des trois particules définit un atome, particule dite « fondamentale », électriquement **19.** _____ et dont l'étymologie grecque souligne le caractère indivisible et **20.** _____. Le noyau des atomes, dont le diamètre est de l'ordre de $2,4 \cdot 10^{-15}$ m, est formé de nucléons dont le nombre définit le nombre de **21.** _____ noté A. Ces nucléons constituent l'ensemble des protons, dont le nombre définit le **22.** _____ **23.** _____ noté Z, et des **24.** _____ dont le nombre est A-Z. Chargés négativement, de masse négligeable et en mouvement rapide et désordonné autour du noyau, les électrons décrivent des trajectoires dénommées **25.** _____ **26.** _____ dont la distance par rapport au noyau est variable. Comme le suggère la figure 1, la plus grande partie du volume d'un atome est constituée de vide : l'atome a une structure dite **27.** _____. Il est électriquement neutre en raison des nombres identiques de **28.** _____ et de protons.

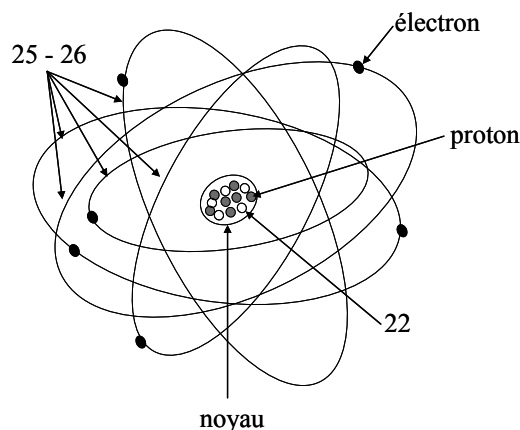


Figure 1 : Représentation de l'atome selon le modèle de Rutherford-Bohr simplifié

Les atomes peuvent se combiner selon des règles bien définies pour donner des corps **29.** _____ et des corps composés, tous appelés **30.** _____. Compte tenu de la taille infiniment petite des atomes (de l'ordre de 10^{-10} m) et de leur masse extrêmement faible, les échantillons de matière contiennent un très grand nombre d'atomes. Ceci explique en partie l'utilisation d'une autre unité que l'atome pour exprimer la quantité de matière d'un échantillon. Ainsi, à une **31.** _____ d'atomes correspondent $6,02 \cdot 10^{23}$ atomes. En pratique cette valeur est connue sous le nom de nombre **32.** _____. Il est noté N° et s'exprime en mol^{-1} .

1.4 Masses atomiques

Plusieurs notions concernant la masse des atomes existent et il convient de ne pas toutes les confondre. La masse des électrons pouvant être négligée au regard de celles des protons et des neutrons (voisines de $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg), une valeur approchée de la masse physique réelle des atomes est déterminée suivant la relation :

$$m_a = 1,67 \cdot 10^{-27} * (\mathbf{33.} \text{ _____}) = 1,67 \cdot 10^{-27} * A \text{ kg.}$$

La masse atomique relative d'un élément chimique est définie comme étant la **34.** _____ pondérée des masses atomiques des différents isotopes. L'unité de masse atomique se définit comme étant le douzième de la masse de l'atome de carbone 12. Elle est égale à \mathcal{N}^{-1} g soit $1,66 \cdot 10^{-24}$ g ($1,66 \cdot 10^{-27}$ kg), masse approximativement égale à celle des protons ou des neutrons. En conséquence, les masses atomiques relatives des atomes exprimées en unité de masse atomique (u.m.a) et la masse molaire atomique dont l'unité est le **35.** _____ sont très proches. Dans les exercices, ces deux masses sont souvent considérées comme égales. En réalité, les masses des noyaux des atomes sont, à l'exception de l'atome d'hydrogène, toujours inférieures à la somme des masses des nucléons en raison de la perte **36.** _____ occasionnée lors de la formation du noyau à partir des nucléons. Celle-ci est équivalente selon la théorie de la réactivité à $E = \mathbf{37.}$ _____ où Δm désigne le défaut de masse, et c la vitesse de propagation de la lumière dans le vide. Il faut donc être très prudent dans le fait d'assimiler la masse molaire atomique d'un élément chimique à son nombre de masse A qui est toujours un nombre entier.

1.5 Désignation des éléments chimiques

Les trois particules précédemment décrites (neutron, proton et électron) constituent les papiers d'identité des atomes. Certains d'entre eux possèdent le même nombre de protons donc d'électrons mais un nombre de neutrons différents. Les éléments chimiques, dont l'existence a été soupçonnée par Frederick Soddy et Kasimir Fajans puis découverts par Joseph John Thomson et Francis William Aston au moyen des rayons positifs, vérifiant ces critères sont appelés **38.** _____ et possèdent des propriétés chimiques **39.** _____. Les atomes sont généralement symbolisés par la lettre **40.** _____ au niveau de laquelle sont précisés en haut à gauche le nombre de masse (A) et en bas à gauche le nombre de **41.** _____ (Z). Le tritium, symbolisé par 3_1H et isotope des atomes d'hydrogène 1_1H et de deutérium 2_1H , est ainsi formé d'un noyau dans lequel se trouvent un **42.** _____, **43.** _____ neutrons et autour duquel gravite un électron. Les atomes présentant le même couple {protons et neutrons} sont appelés **44.** _____. Ceux décrits par le même nombre de neutrons sont dits isotones (${}^{14}_7N$ et ${}^{13}_6C$).

1.6 Abondance des isotopes

A l'inverse des isotopes radioactifs qui se transforment spontanément en un autre élément par émission d'une particule ou d'un **45.** _____, les isotopes dits stables possèdent un noyau stable qui ne subit des modifications que dans le cas d'un apport d'énergie extérieure. Il est admis que quel que soit l'échantillon étudié, **46.** _____ naturelle des isotopes stables, déterminée expérimentalement, reste inchangée. Exprimée en pourcentage, elle est définie comme étant le rapport entre une espèce isotopique et l'ensemble des atomes définissant un élément chimique donné. Cette grandeur est donc équivalente à la fraction **47.** _____. Les éléments chimiques peuvent être constitués d'un mélange de plusieurs isotopes d'abondance différente. La masse molaire moyenne de l'atome considéré est définie dans ce cas par la relation $M = \mathbf{48.}$ _____ où χ_i désigne l'abondance de l'isotope i et M_i sa masse molaire atomique exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Du modèle classique au modèle quantique – Étude de l'atome d'hydrogène

2.1 Introduction

Le modèle 49. _____ de l'atome décrit par Rutherford-Bohr reste insuffisant car il n'apporte pas d'explications relatives aux diverses propriétés des éléments chimiques et ne permet pas de justifier les caractéristiques expérimentales des spectres d'émission de la matière. Celle-ci est en effet capable d'absorber de l'énergie et d'émettre un 50. _____ électromagnétique. Ce dernier est une onde caractérisée par :

- une 51. _____
- une vitesse de propagation constante dans le vide notée c
- une longueur d'onde.

L'analyse du spectre 52. _____ ou discontinu du rayonnement électromagnétique permet de définir la répartition de l'énergie émise ou absorbée en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde, ces deux grandeurs étant liées par la relation 53. _____.

La connaissance de la fréquence ou de la longueur d'onde caractéristique des ondes électromagnétiques émises ou absorbées permet de définir le domaine spectral auquel elles appartiennent. Les principaux domaines spectraux sont les rayons γ , les rayons X, l'ultraviolet, le visible, l'infrarouge, les micro-ondes et la radio-télévision. Les longueurs d'onde associées au domaine de l'ultraviolet (U.V.) proche sont comprises entre 54. _____ et 380 nm. Entre 400 et 700 nm le rayonnement électromagnétique appartient au domaine du 55. _____. L'infrarouge (I.R.) se caractérise par des longueurs d'onde comprises dans un intervalle beaucoup plus vaste : entre 700 nm et 1000 μm . Il convient toutefois de distinguer l'infrarouge lointain, le moyen et le proche, ce dernier étant défini par des longueurs d'onde comprises entre 700 et 56. _____ nm.

2.2 Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

Toutes les molécules soumises à une décharge électrique dans une vapeur raréfiée de dihydrogène se dissocient. Les atomes d'hydrogène émettent alors de la lumière dont le spectre d'émission est 57. _____.

L'absorption d'énergie par l'atome d'hydrogène est appelée phase 58. _____ souvent caractérisée par le passage de cet atome de l'état dit 59. _____ ($n = 1$) à un état excité ($p > n$). Les rayonnements électromagnétiques émis par l'atome d'hydrogène lors de son passage d'un état excité p à un état moins excité n correspondent à des séries de raies dont les principales sont :

- la série de 60. _____ (1885) appartenant au domaine du visible
- la série de 61. _____ (1906) appartenant au domaine de l'U.V.
- la série de Paschen (1909) appartenant au domaine de l'I.R. proche
- la série de 62. _____ (1922) appartenant au domaine de l'I.R.
- la série de 63. _____ (1924) appartenant au domaine de l'I.R. lointain.

Bien avant toute interprétation théorique, Johannes Rydberg avait proposé une loi **64.** _____ permettant de calculer les longueurs d'onde de toutes les radiations pouvant être émises : **65.** _____ où R_H est la constante de Rydberg, n et p deux entiers naturels non nuls caractérisant les niveaux d'énergie avec p supérieur à n .

En 1913, Niels Bohr postule que la phase de désexcitation d'un état d'énergie E_p vers un état d'énergie inférieure E_n s'accompagne de l'émission d'un **66.** _____.

L'association du postulat de Bohr et de la loi de Rydberg permet d'exprimer littéralement l'énergie de chacun des niveaux d'énergie que peut prendre l'atome d'hydrogène. Le choix de prendre par convention le niveau d'énergie infini comme origine permet d'exprimer l'énergie de tout niveau n de l'atome d'hydrogène comme étant : $E_n =$ **67.** _____ à la seule condition que E_n soit exprimée en eV (électron-volt).

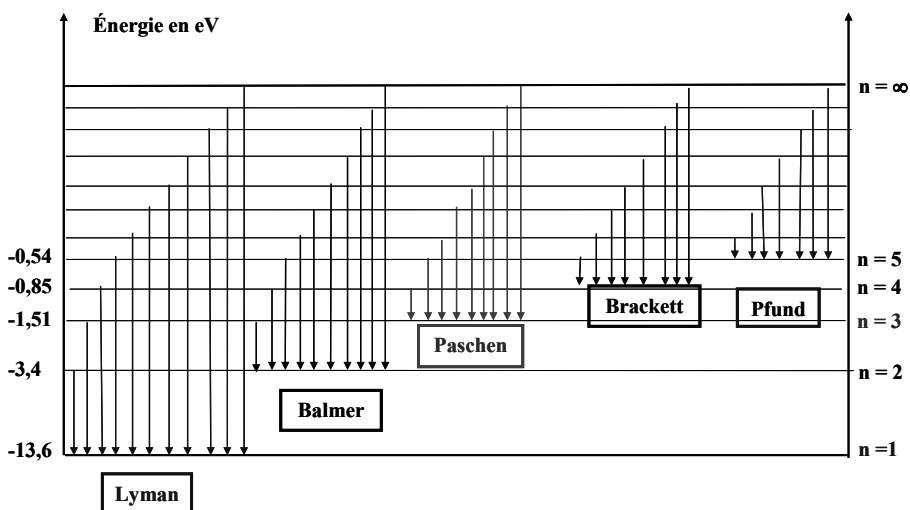


Figure 2 : Représentation schématique des émissions théoriques d'un photon de l'atome d'hydrogène

2.3 Des modèles atomiques classiques au modèle actuel

Les modèles classiques de l'atome reposent tous sur la mécanique newtonienne. Ils considèrent l'électron comme une **68.** _____. L'un de ces modèles est celui **69.** _____ de Rutherford. Il permet de décrire le mouvement de l'électron autour du noyau mais est très rapidement abandonné car il ne permet pas d'interpréter le caractère discontinu de l'énergie donc de la quantifier. C'est en s'appuyant sur les considérations de Max Planck et d'Albert Einstein que Niels Bohr propose alors un modèle fondé sur la théorie des **70.** _____ permettant la quantification de l'énergie. Celle-ci repose sur le caractère **71.** _____ du mouvement de l'électron autour du noyau et sur la quantification du moment cinétique de l'électron. Toutefois, l'insuffisance de ce modèle est réelle car il ne permet pas d'interpréter les spectres des atomes autres que celui de l'atome d'hydrogène et ne rend pas compte des effets tels que l'effet Zeeman, l'effet Stark ou encore l'effet Compton.

Le modèle atomique actuel s'appuie sur la connaissance de la mécanique 72._____. La théorie correspondante est fondée à partir de multiples expérimentations qui ont toutes mises en évidence les caractères 73._____ et 74._____ de l'électron (Clinton Joseph Davisson et Lester Halbert Germer). En généralisant ce qui est admis pour la lumière, la traduction de l'aspect corpusculaire de l'électron et de son caractère ondulatoire est établie par Louis Victor de Broglie en 1923 par la relation 75._____ dans laquelle :

- λ est la longueur d'onde (exprime le caractère ondulatoire)
- le produit mv est la 76._____ de 77._____ (précise l'aspect corpusculaire)
- h est la constante de Planck (constante caractéristique des phénomènes quantiques).

Contrairement aux photons, la dualité 78._____ dont l'une des manières de mise en évidence est l'expérience des fentes de Young est à tout instant une propriété propre de l'électron, lequel est associé à une 79._____ stationnaire dont l'amplitude est définie par la fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$ qui précise les coordonnées d'espace et qui est indépendante du temps.

Les résultats des travaux de Erwin Schrödinger, Werner Karl Heisenberg et Wolfgang Ernst Pauli constituent la base des notions fondamentales de la physique quantique et du modèle ondulatoire de l'atome. L'idée de quantifier l'énergie des électrons est conservée mais celle qui consiste à considérer l'électron comme une particule localisable dans l'espace selon des trajectoires circulaires (Bohr) ou elliptiques (Bohr-Sommerfeld) est largement abandonnée et remplacée par la notion de 80._____ de présence. Elle est définie mathématiquement par la relation $dP = 81._____ d\tau$ où $d\tau$ est un volume élémentaire. L'expression de dP peut être simplifiée si la fonction d'onde Ψ est une fonction à valeurs réelles. Dans ces conditions $dP = \Psi^2 d\tau$ où Ψ^2 définit la 82._____ de probabilité de présence de l'électron au point considéré à un instant t . Dans le cas où l'élément de volume est étendu à l'univers entier, la fonction d'onde Ψ doit vérifier la condition de normation (ou normalisation) :

$$\iiint_{\text{espace}} \Psi^2 d\tau = 83._____.$$

La condition de normalisation n'est vérifiée que pour certaines valeurs de l'énergie, les quelles sont soumises à l'une des deux inégalités définies par 84._____. La relation entre position et quantité de mouvement d'une particule constitue la deuxième inégalité $\delta p \cdot \delta r \geq h / 2\pi$ (r étant la distance de la particule à l'origine, p sa quantité de mouvement et h la constante de Planck). Cette dernière, exprimée en tenant compte de la masse d'un électron ($\delta p \cdot \delta V \geq h / 2\pi m$) conduit à la conception de l'aspect probabiliste du mouvement des électrons.

La mise en équation du système défini par l'atome d'hydrogène s'appuie sur l'approximation de Born-Oppenheimer, laquelle considère que le noyau est parfaitement 85._____ et coïncide avec l'origine du trièdre Oxyz se rapportant à l'espace.

2.4 Résolution de l'équation de Schrödinger

Il est admis que pour un électron localisé à l'intérieur d'un atome, la fonction d'onde est une fonction complexe, solution d'une équation différentielle nommée équation de Schrödinger. L'équation de Schrödinger $E\Psi = \hat{H}\Psi$, où \hat{H} est un opérateur mathématique nommé **86.** _____, ne peut être résolue sans approximation que dans les cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes en exprimant les solutions en coordonnées sphériques dont les trois variables sont r , θ et φ . Ces solutions s'expriment en fonction de trois nombres **87.** _____, tous dépendants les uns des autres. Il s'agit de :

- n , nombre quantique **88.** _____ tel que $n \in \mathbb{N}^*$
- ℓ , nombre quantique azimutal tel que $0 \leq \ell \leq \mathbf{89.}$ _____
- m_ℓ , nombre quantique **90.** _____ tel que $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$.

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont appelées fonctions propres et sont notées Ψ_{n, ℓ, m_ℓ} . Exprimées en coordonnées polaires, elles sont caractérisées par une partie radiale et une composante angulaire et désignent les **91.** _____ atomiques. Précisons que les déterminations des expressions mathématiques des densités radiale et angulaire de probabilité de présence permettent respectivement de calculer le rayon le plus probable d'une orbitale et d'étudier les directions privilégiées des liaisons d'un atome avec un voisin.

La résolution de l'équation de Schrödinger fournit également les valeurs propres de l'énergie. Elle est donc quantifiée. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'énergie propre exprimée en électron-volt (eV) est $E_n = -13,6 / n^2$. Ne dépendant que du nombre quantique n , les états d'énergie E_n de l'atome d'hydrogène sont n^2 fois **92.** _____.

2.5 États quantiques et orbitales atomiques

Les états quantiques et leur dénombrement sont définis par les trois nombres quantiques n , ℓ et m_ℓ , lesquels caractérisent les orbitales atomiques :

- n correspond à l'étendue de l'orbitale
- ℓ définit la **93.** _____ de l'orbitale
- m_ℓ renseigne sur **94.** _____ de l'orbitale.

Le tableau 1 précise les états quantiques possibles pour les trois premières valeurs de n . La figure 3 représente conventionnellement les géométries des orbitales atomiques. De manière générale, il est constaté que l'augmentation de la taille des orbitales atomiques est liée à l'augmentation du nombre quantique **95.** _____. A l'interface des régions de l'espace caractérisées par des fonctions d'onde de signes mathématiques opposés, se trouve le **96.** _____ (figure 4). En ce point, la valeur de la fonction d'onde est **97.** _____ ce qui se traduit par une probabilité de trouver une **98.** _____ électronique nulle.

n	ℓ	m_ℓ	Etat quantique	Orbitales atomiques Ψ_{n, ℓ, m_ℓ}	Symétrie de l'orbitale
1	0	0	1s	$\Psi_{1,0,0}$	Sphérique
2	0	0	2s	$\Psi_{2,0,0}$	Sphérique
	1	-1, 0, 1	2p	$\Psi_{2,1,-1}$; $\Psi_{2,1,0}$; $\Psi_{2,1,1}$	Cylindrique
3	0	0	3s	$\Psi_{3,0,0}$	Sphérique
	1	-1, 0, 1	3p	$\Psi_{3,1,-1}$; $\Psi_{3,1,0}$; $\Psi_{3,1,1}$	Cylindrique
	2	-2, -1, 0, 1, 2	3d	$\Psi_{3,2,-2}$; $\Psi_{3,2,-1}$; $\Psi_{3,2,0}$; $\Psi_{3,2,1}$; $\Psi_{3,2,2}$	Origine du repère

Tableau 1 : Déterminations conventionnelles des états quantiques et des orbitales atomiques

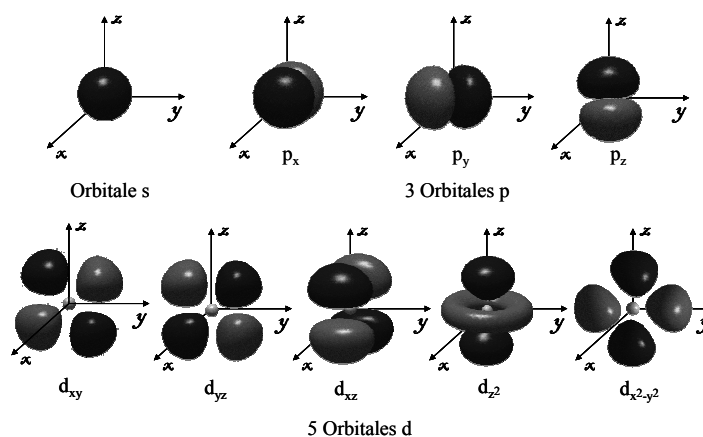


Figure 3 : Représentations schématiques des orbitales s, p et d

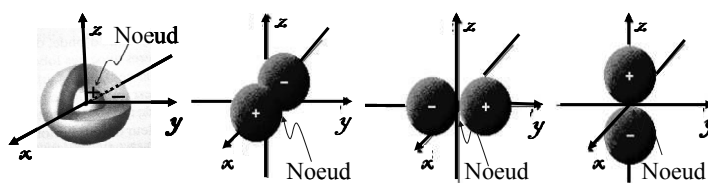


Figure 4 : Représentations des orbitales s et p