

1. Description de l'atome

1.1 Le modèle de l'atome

L'atome est constitué d'un noyau central de diamètre de l'ordre de 10^{-14} m, chargé positivement, autour duquel gravite un cortège électronique. Ce qui donne à l'ensemble un diamètre de l'ordre de 10^{-10} m = 0,1 nm.

Dans le cortège électronique, on a Z électrons. Z est le nombre de charges ou numéro atomique de l'atome. Les électrons sont chargés négativement et dont les caractéristiques sont les suivantes :

$$q = -e = -1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$m_e = 9,1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

1.2 Composition d'un noyau atomique

Le noyau est composé de nucléons : les protons et les neutrons.

On appelle **nombre de masse A** le nombre de nucléons d'un noyau, et **nombre de charge Z** le nombre de protons de ce noyau. Le nombre de neutrons du noyau est donc : $N = A - Z$.

Représentation d'un noyau de l'élément X : A_ZX

1.3 Isotopie

Deux noyaux d'un même élément chimique peuvent différer par leur nombre de nucléons : ce sont des **isotopes**. Ils possèdent donc le même nombre de protons mais un nombre de neutrons différent.

(exemples : les isotopes du carbone : ${}^{12}_6C$; ${}^{13}_6C$; ${}^{14}_6C$)

1.4 La mole et la constante d'Avogadro

La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il a d'atomes dans 12 grammes de carbone 12 (${}^{12}_6C$).

Le nombre de particule par mole est égal à la constante d'Avogadro

$$N_A = 6,022 \times 10^{23}$$

2. L'atome d'hydrogène

2.1 La spectroscopie atomique

La spectroscopie atomique de l'atome d'hydrogène prouve l'existence de niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome. Les niveaux d'énergie ne peuvent prendre que certaines valeurs bien déterminées. Les spectres d'absorption ou d'émission ne sont pas continus mais présentent des raies noires ou colorées.

L'atome d'hydrogène ne possède qu'un seul électron. Si l'électron se trouve dans la couche K, l'atome d'hydrogène se trouve dans son état fondamental, s'il se trouve dans une autre couche, l'atome est dans un état excité.

A chacun de ces états correspond un niveau d'énergie E_n .

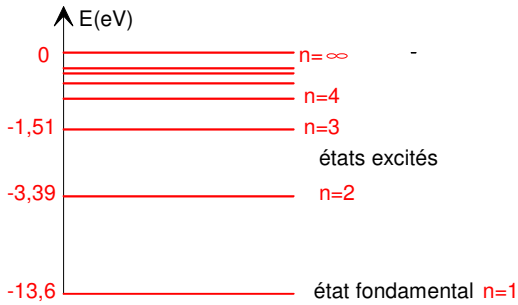
L'énergie de l'atome d'hydrogène, quand l'électron est dans la couche de rang n est définie par :

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$

n étant un entier, $E_0 = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV}$.

- Si $n = 1$, l'atome se trouve dans son état fondamental, $E_1 = -13,6 \text{ eV}$.
- Si $n > 1$, l'atome est dans un état excité.
- Si $n = \infty$, l'atome est ionisé : l'électron a quitté l'atome (et possède une vitesse nulle),

$E(\infty) = 0$.



Pour ioniser l'atome d'hydrogène, pris dans son état fondamental, il faut donc fournir une énergie au moins égale à 13,6 eV, appelée énergie d'ionisation.

2.2 Interprétation des raies d'émission

Un photon est émis lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie supérieur n à inférieur p.

Chaque transition produit un photon d'énergie $h\nu_{np} = -(E_n - E_p)$ (car les énergies sont négatives) soit $h\nu_{np} = E_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) = \frac{hc}{\lambda}$

2.3 Les nombres quantiques n, l et m

La physique classique ne permet pas de comprendre les spectres des atomes. C'est pour cela qu'on utilise une description probabiliste et le mouvement des électrons autour du noyau est décrit en utilisant des fonctions appelées orbitales atomiques. Ces fonctions dépendent de 3 nombres quantiques : n, l et m. Les nombres quantiques servent à décrire les électrons à l'intérieur d'un atome.

a) Le nombre quantique principal n

C'est un nombre entier qui définit en priorité l'énergie E_n de l'électron considéré avec $n \geq 1$.

Il définit la couche énergétique (K, L, M, N ...)

n	1	2	3	4	5	...
couche	K	L	M	N	O	...

n niveau d'énergie ou couche		Augmentation énergétique ↑ Etat fondamental	Disposition des électrons
	n = 4		32 e ⁻
	n = 3		18 e ⁻
	n = 2		8 e ⁻
	n = 1		2 e ⁻
			noyau

b) Le nombre quantique secondaire l

C'est un nombre entier qui ne peut prendre que des valeurs comprises entre 0 et $n - 1$: $0 \leq l \leq n - 1$.

A un niveau n correspond l sous-niveaux ou sous-couches énergétiques $E_{n,l}$.
Il définit les sous-couches s, p, d ...

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

l Sous-couche énergétique					Disposition des électrons
	n = 4	$l = 3$	4f	—————	14 e ⁻
		$l = 2$	4d	—————	10 e ⁻
		$l = 1$	4p	—————	6 e ⁻
		$l = 0$	4s	—————	2 e ⁻
	n = 3	$l = 2$	3d	—————	10 e ⁻
		$l = 1$	3p	—————	6 e ⁻
		$l = 0$	3s	—————	2 e ⁻
	n = 2	$l = 1$	2p	—————	6 e ⁻
		$l = 0$	2s	—————	2 e ⁻
	n = 1	$l = 0$	1s	—————	2 e ⁻
				noyau	

c) Le nombre quantique tertiaire ou magnétique m

C'est un nombre entier qui prend $2l + 1$ valeurs : $-l \leq m \leq l$

Ce nombre quantique permet de diviser les sous-couches en orbitales individuelles.

Pour un électron caractérisé par $n = 2$ et $l = 0$, la valeur de m est fixée à $m = 0$.

Pour un électron caractérisé par $n = 2$ et $l = 1$, la valeur de m peut prendre trois valeurs : $m = -1$, $m = 0$ et $m = +1$. Il y a dégénérescence des niveaux d'énergie.

m orbitales										Disposition des électrons	
	n = 4	$\ell = 3$	4f	<u>-3</u>	<u>-2</u>	<u>-1</u>	<u>0</u>	<u>+1</u>	<u>+2</u>	<u>+3</u>	14 e ⁻
		$\ell = 2$	4d		<u>-2</u>	<u>-1</u>	<u>0</u>	<u>+1</u>	<u>+2</u>		10 e ⁻
		$\ell = 1$	4p			<u>-1</u>	<u>0</u>	<u>+1</u>			6 e ⁻
		$\ell = 0$	4s				<u>0</u>				2 e ⁻
	n = 3	$\ell = 2$	3d		<u>-2</u>	<u>-1</u>	<u>0</u>	<u>+1</u>	<u>+2</u>		10 e ⁻
		$\ell = 1$	3p			<u>-1</u>	<u>0</u>	<u>+1</u>			6 e ⁻
		$\ell = 0$	3s				<u>0</u>				2 e ⁻
	n = 2	$\ell = 1$	2p			<u>-1</u>	<u>0</u>	<u>+1</u>			6 e ⁻
		$\ell = 0$	2s				<u>0</u>				2 e ⁻
n = 1	$\ell = 0$	1s				<u>0</u>				2 e ⁻	
									noyau		

2.4 Les cases quantiques

La configuration électronique des atomes consiste à répartir les différents électrons au sein des orbitales atomiques. Pour mettre en évidence cette répartition, on utilise les cases quantiques symbolisées par des carrés. Les électrons sont représentés par une flèche verticale.

Exemple : Atome d'hydrogène qui possède un électron.



Le chiffre 1 indique la valeur du nombre quantique principal (ici $n = 1$). La lettre s indique la valeur du nombre quantique secondaire (ici lettre s donc $\ell = 0$). La flèche vers le haut représente l'électron. Le chiffre 1 en exposant indique le nombre d'électrons sur la sous-couche (ici 1 électron sur la sous-couche s).

3. Les atomes polyélectroniques

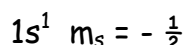
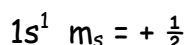
3.1 Le quatrième nombre quantique : nombre quantique magnétique de spin (m_s)

Si l'état d'un électron ne dépend que des trois nombres quantiques n , ℓ et m , certains résultats expérimentaux ne peuvent être alors expliqués. On introduit alors un quatrième nombre quantique : le nombre quantique de spin m_s . Le spin est associé au mouvement propre de rotation de l'électron. Dans le cas de l'électron la valeur s du spin est de $\frac{1}{2}$. Le nombre quantique de spin ne peut prendre que deux valeurs :

$$m_s = -\frac{1}{2} \quad \text{et} \quad m_s = +\frac{1}{2}$$

A une valeur de n correspondent $2n^2$ états électroniques possibles.

Exemple : atome d'hydrogène, $n = 1$ donc 2 états électroniques possibles



3.2 Règle de remplissage

a) Principe d'exclusion de Pauli

Il est impossible que deux électrons d'un même atome possèdent quatre nombre quantiques identiques. Ceci implique que dans les cases quantiques, les électrons peuvent être soit célibataires ou appariés (spin antiparallèles). On peut donc avoir les configurations suivantes :

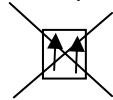


électron célibataire



électrons appariés (spin antiparallèles)

Mais on ne peut pas avoir la configuration suivante :



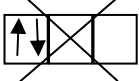
électrons appariés (spin parallèles)

b) Principe de remplissage : règle de Hund

Pour une sous-couche donnée, la configuration électronique de plus basse énergie est obtenue en plaçant un maximum d'électrons de même spin (même valeur de m_s) dans des orbitales différentes, avant d'apparier des électrons de spins opposés (valeurs de m_s opposées). Par exemple, pour deux électrons, on effectue le remplissage suivant :

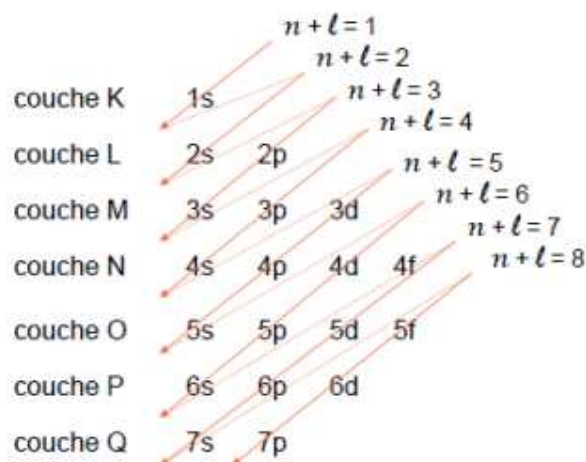


Mais on ne doit pas les appairer dans un premier temps :



c) Principe de stabilité : règle de Klechkowski

La règle de Klechkowski indique le classement énergétique des différentes sous-couches électroniques d'un atome. D'après cette règle, l'énergie des sous-couches augmente en premier lieu avec la valeur de $n + l$, et avec la valeur de n , à $n + l$ constant.



D'après cette règle, on remplit les sous couches dans l'ordre suivant :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p ...

Remarque : La sous-couche 4s avant la sous-couche 3d. De même pour la sous-couche 5s que l'on remplit avant la sous-couche 4d.

3.3 Ecriture des configurations électroniques

La configuration électronique des atomes indique la répartition des électrons dans les différentes orbitales atomiques (1s, 2s, 2p ...)

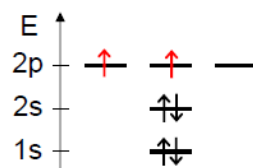
Pour établir une configuration électronique, il faut respecter les trois règles : la règle de Klechkowski, le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund. Les configurations électroniques sont établies pour l'atome pris dans son état fondamental.

Il existe trois types de représentation de la configuration électronique :

- Représentation dans le diagramme énergétique
- Représentation en cases quantiques
- Ecriture simplifiée de la configuration électronique

Exemple : Atome de Bore (${}_5\text{C}$) dans son état fondamental.

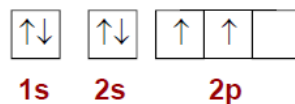
- Représentation dans le diagramme énergétique :



Remarque : Pour la sous-couche 2p, on applique la règle de Hund. (On place le maximum d'électrons avec des spins parallèles)

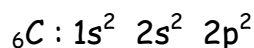
- Représentation en cases quantiques

Les cases sont placées de gauche à droite par ordre croissant d'énergie.



- Ecriture simplifiée de la configuration électronique

Les sous-couches sont placées de gauche à droite par ordre croissant d'énergie, le nombre d'électrons de chaque sous-couche étant indiqué en exposant.



Remarque : L'écriture simplifiée de la configuration électronique (ici $1s^2 2s^2 2p^2$) ne fait pas apparaître cet état de stabilité maximum selon la règle de Hund.

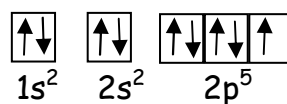
4. Cas des ions monoatomiques

4.1 Les anions

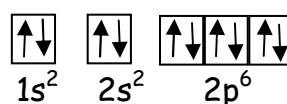
On ajoute un ou plusieurs électrons à la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental en respectant les règles de Klechkovski, Pauli et Hund. On rajoute ces électrons sur la sous-couche vacante de n le plus faible pour obtenir un anion.

Exemple : ion fluorure ${}_9\text{F}^-$

Atome de fluor : ${}_9\text{F}$
(9 électrons)



Ion fluorure ${}_9\text{F}^-$
(10 électrons)



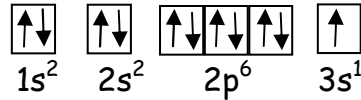
4.2 Les cations

On enlève un ou plusieurs électrons à la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental en respectant les règles de Klechkovski, Pauli et Hund.

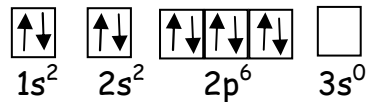
On enlève les électrons sur la sous-couche du n le plus grand pour obtenir un cation.

Exemple 1 : ion sodium ${}_{11}\text{Na}^+$

Atome de sodium : ${}_{11}\text{Na}$
(11 électrons)



Ion sodium ${}_{11}\text{Na}^+$
(10 électrons)



Exemple 2 : ions fer : ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$ et ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$

Atome de fer : ${}_{26}\text{Fe}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
(26 électrons)

Ion fer II : ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$
(24 électrons) On vide la sous-couche 4s avant la sous-couche 3d

Ion fer III : ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$
(23 électrons) La sous-couche 4s étant vide, on enlève un électrons à la sous-couche 3d

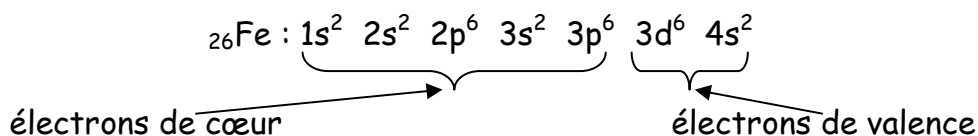
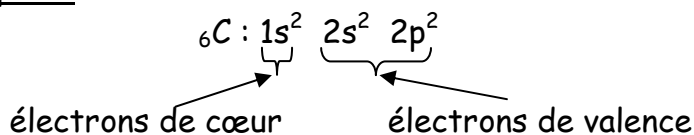
4.3 Electrons de cœur et électrons de valence

Les électrons de valence correspondent aux électrons de la sous-couche de n le plus grand. On ajoute ceux de la sous-couche n - 1 si elle est partiellement remplie.

Les électrons de cœur correspondent aux électrons des sous-couches saturées et donc de plus basses énergies.

Les électrons de valence sont moins liés au noyau que les électrons de cœur.

Exemples :



Dans le cas de l'atome de fer les électrons de valence appartiennent à la sous-couche avec la valeur de n la plus élevée (n = 4, 4s) mais aussi à la sous-couche n - 1 (3d) car cette sous-couche est partiellement remplie.

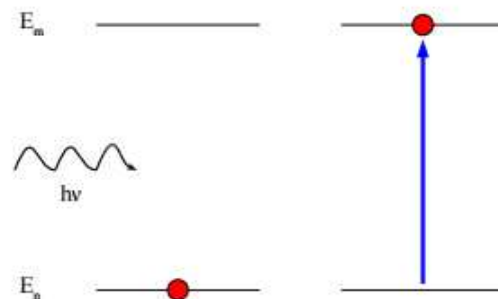
5. Absorption et émission de la lumière par un atome

5.1 Absorption d'un photon par un atome

Les niveaux d'énergie d'un atome possèdent des valeurs d'énergie bien particulière. Un électron dans une orbitale donnée, d'énergie E_n , ne peut accéder à une autre orbitale d'énergie E_m , que si l'énergie du photon incident $h\nu$ correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux E_n et E_m c'est-à-dire :

$$h\nu = E_m - E_n$$

Au cours de la transition, le photon est absorbé par l'électron. (Voir schéma ci-dessous). Il y a conservation de l'énergie. L'atome est alors dans un état excité.

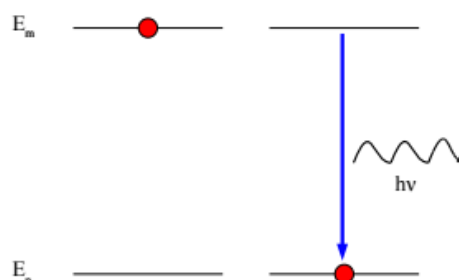


On appelle état excité d'un atome, un état de l'atome de plus haute énergie que l'état fondamental.

5.2 Émission d'un photon par un atome

Lorsqu'un atome est dans un état excité, il n'y demeure pas éternellement. A chaque instant, l'atome peut revenir vers son état fondamental par transition d'un électron d'une orbitale de haute énergie E_m vers une orbitale de moins haute énergie E_n . On dit que l'atome se désexcite (voir ci-dessous). Cette transition électronique d'un orbitale à l'autre s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie $E_v = h\nu$ vérifiant :

$$h\nu = E_m - E_n$$



Ce sont ces transitions radiatives et la structure quantifiée des niveaux d'énergie qui explique le spectre de raies des atomes.

6. Orbitales atomiques

6.1 Notion de probabilité de présence de l'électron

Contrairement à la mécanique classique, l'électron n'est plus localisé dans l'espace. Il n'a plus d'orbite définie. On parle d'orbitales atomiques et de probabilité de présence en un point de l'espace de l'électron.

6.2 Nombres quantiques liés à une orbitale atomique

a) Le nombre quantique principal n

Il définit le niveau d'énergie de l'atome et il précise le volume effectif de l'orbitale atomique donc la taille de l'orbitale atomique. Plus n est grand plus l'orbitale est volumineuse (rayon le plus probable).

b) Le nombre quantique secondaire ℓ

Il définit la sous-couche énergétique et détermine la forme générale de l'orbitale atomique et la zone de forte probabilité de trouver l'électron.

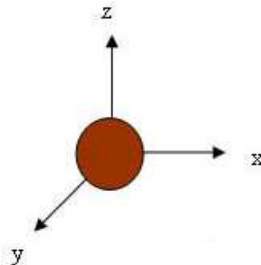
c) Le nombre quantique tertiaire m

Il détermine la forme et l'orientation de l'orbitale atomique par rapport à un axe.

6.3 Description des orbitales atomiques s et p

a) Orbitale atomique de type s

Une orbitale de type s correspond nécessairement à $\ell = 0$ et donc $m = 0$. Elle est à symétrie sphérique.



Le rayon de ces orbitales atomiques augmente lorsque n augmente. Le rayon d'une orbitale atomique $1s$ sera inférieur à celui d'une orbitale atomique $2s$.

b) Orbitale atomique de type p

Une orbitale de type p correspond à $\ell = 1$ et donc $m = -1, 0, +1$. Cette orbitale est à symétrie axiale. Ces orbitales sont formées de deux lobes centrés sur un axe commun. Comme il existe trois valeurs possibles pour m , on a trois orbitales de type p : p_x suivant l'axe des x , p_y suivant l'axe des y et p_z suivant l'axe des z .

