

I. Structure de l'atome

I.1 Constitution de l'atome

Expérience de THOMSON en 1897

Découverte de particules négatives appelées aujourd'hui électrons.

Expérience de MILLIKAN (1909)

L'expérience de Millikan a permis la mesure de la charge de l'électron.

• Expérience de RUTHERFORD (1911)

Les atomes sont neutres électriquement, et l'existence d'électrons chargés négativement dans toute matière implique la présence de particules chargées positivement. A cette époque, on pensait que les électrons évoluaient dans un volume chargé positivement.

RUTHERFORD eut l'idée d'envoyer des particules α produites par une source radioactive sur une feuille d'or extrêmement mince. Il constata que la majorité des particules traversaient la feuille, mais que certaines se trouvaient déviées de façon importante. Il conclut que l'atome avait une structure lacunaire (volume essentiellement vide), l'ensemble des charges positives et toute la masse étant concentrées dans un petit volume situé au centre de l'atome et appelé noyau. En comptant le nombre de particules déviées dans les différentes directions, Il estima le diamètre d'un noyau 100 000 fois plus petit que celui de l'atome.

Un atome est une entité électriquement neutre formée

d'un noyau chargé positivement

d'électrons chargés négativement en mouvement autour du noyau

Taille caractéristique de l'atome $10^{-10}m$

Le noyau : Anucléons = Z protons + A-Z neutrons A : nombre de masse ;

Z : numéro atomique (ou nombre de charge)

Le noyau est chargé positivement, sa charge vaut +Ze.

Toute la masse de l'atome est presque attribuée à celle du noyau.

La cohésion du noyau est assurée par des forces nucléaires (attractives) très intenses qui agissent à courte distance ($10^{-14}m$)

Taille caractéristique du noyau $10^{-15}m$

	MASSE	CHARGE
PROTON	$m_p = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	$+ e = + 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
NEUTRON	$m_n \approx m_p$	0
ELECTRON	$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} < m_p$	- e

• Les Z électrons sont dans le nuage électronique

La structure de l'atome est résumée sous la forme ${}_Z^AX$

• En perdant des électrons les atomes se transforment en cations, chargés positivement.

En gagnant des électrons les atomes se transforment en anions, chargés négativement.

2. Eléments chimiques, atomes et isotopes

Un élément ${}_Z X$ est l'ensemble des atomes et des ions ayant le même numéro atomique Z.

Tous les atomes ou les ions de cet élément ont un noyau comportant Z protons. Un élément chimique est conservé lors d'une réaction chimique.

Des atomes **isotopes** (ou isotopiques) possèdent le même numéro atomique Z mais des nombres de nucléons A différents (**nombres de neutrons différents**).

Tous les éléments possèdent des isotopes en pourcentage en masse varié dans la nature

Ex : ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$, ${}^3\text{H}$; et aussi ${}^{12}\text{C}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{14}\text{C}$, etc....

3. Taille d'un atome ou d'un ion

On ne peut pas connaître avec exactitude le rayon d'un atome car on ne peut pas déterminer avec certitude la dimension du nuage électronique. On peut cependant mesurer la distance qui sépare les noyaux des atomes d'une molécule

donnée, ou la distance qui sépare les noyaux de deux atomes voisins d'un échantillon métallique solide (expérience de diffraction de rayons X).

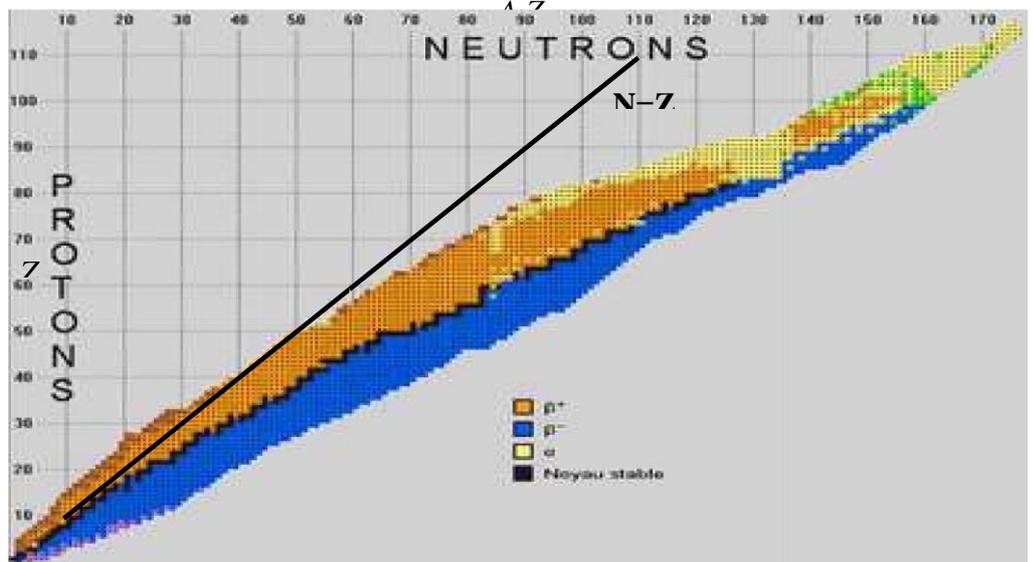
Ainsi, la distance entre deux atomes de cuivre est égale à 256pm dans $\text{Cu}(s)$: on définira le rayon du cuivre (dit **rayon métallique**) comme la demi-longueur de la distance entre deux atomes de cuivre (128pm). La distance entre deux atomes de chlore dans la molécule de dichlore vaut 198pm : on définira le rayon du chlore (dit **rayon covalent** car les atomes sont liés par liaison covalente) comme la demi-longueur de la distance entre deux atomes de chlore (99pm). Nous admettrons que l'ordre de grandeur des rayons atomiques est compris entre 40 et 300pm .

Le **rayon ionique** d'un élément est sa contribution à la distance entre deux ions voisins d'un solide ionique (solide constitué par une association de cations et d'anions). Ainsi la distance entre les noyaux d'un cation et d'un anion voisins est égale à la somme des deux rayons ioniques. À titre d'exemple, la distance séparant les noyaux des ions Mg^{2+} et O^{2-} dans $\text{MgO}(s)$ est égale à 205pm , cette distance est égale à la somme des rayons ioniques $r(\text{Mg}^{2+}) + r(\text{O}^{2-})$. Le rayon d'un cation est plus petit que le rayon de l'atome, tandis que le rayon d'un anion est plus grand que le rayon de l'atome.

4. Stabilité et instabilité des noyaux

Les répulsions électrostatiques entre les protons présents dans le noyau devraient conduire à son explosion. Pour expliquer la stabilité du noyau, on admet qu'il existe entre les nucléons, une interaction forte, attractive et de très courte portée qui l'emporte à courte distance (de l'ordre des dimensions du noyau) sur l'interaction électrostatique. Cette cohésion nucléaire n'exclut pas l'existence de nucléides instables qui se désintègrent spontanément.

Certains noyaux gardent indéfiniment la même composition : ce sont des noyaux stables ; d'autres noyaux se transforment en émettant spontanément un rayonnement : ce sont des noyaux instables ou radioactifs.



Le diagramme $(N;Z)$, classe les noyaux selon leur nombre de neutrons, N , en abscisse et leur numéro atomique, Z , en ordonnée.

Chaque **nucléide** ${}^A_Z\text{X}$ est représenté par un petit carré, son numéro atomique Z est porté en ordonnée et son nombre de neutron $N=A-Z$, en abscisse. Le nuage obtenu permet notamment de définir un domaine de stabilité (en noir) appelé « vallée de la stabilité »

Un noyau radioactif est un noyau instable qui se désintègre spontanément en donnant un noyau différent et en émettant des particules α ou β et souvent un rayonnement γ .

Le noyau qui se désintègre est appelé noyau père et le noyau obtenu est appelé noyau fils.

Sur 350 noyaux naturels, une soixantaine sont instables et la quasi-totalité des noyaux artificiels sont instables.

Les noyaux stables sont figurés dans une zone nommée vallée de stabilité.

Pour $Z < 20$, les noyaux stables se situent au voisinage de la droite d'équation $N=Z$. Ils comprennent pratiquement autant de neutrons que de protons. C'est le cas par exemple de ${}^4_2\text{He}$, ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{14}_7\text{N}$, ${}^{12}_{12}\text{Mg}$. Ils correspondent tous à Z pair ; pour les Z impairs, c'est moins bien vérifié.

Pour $Z > 20$, le nombre de neutrons augmente plus vite que le nombre de protons ; les points se répartissent au-dessous de la droite $N=Z$.

Les noyaux instables : trois cas sont à envisager :

Le noyau père est situé en dessous de la zone de stabilité. Il possède trop de neutrons par rapport aux protons. Il se transmute spontanément par transformation d'un neutron en un proton avec émission d'un électron : ${}_0^1n \rightarrow {}_{-1}^0e + {}_1^1p + \nu$ (antineutrino)

On obtient un noyau fils ${}_{Z+1}^AX$ qui se rapproche de la stabilité.

Cas de la **radioactivité β^-** : ${}^AZX \rightarrow {}_{-1}^0e + {}_{Z+1}^AY + \nu$

Le noyau père est situé au-dessus de la zone de stabilité. Il possède trop de protons par rapport aux neutrons. Il se transmute spontanément par transformation d'un proton en un neutron avec émission d'un positon (encore appelé antiélectron charge électrique de +e et masse identique à l'électron) : ${}_1^1p \rightarrow {}_0^1n + {}_{+1}^0e + \nu$ (neutrino)

Le noyau fils ${}_{Z-1}^AX$ se rapproche de la stabilité.

Cas de la **radioactivité β^+** : ${}^AZX \rightarrow {}_0^1e + {}_{Z-1}^AY + \nu$

Certains noyaux massifs (qui ont une valeur de A de l'ordre de 170 ou supérieure) sont instables : ils se désintègrent spontanément en émettant un noyau d'hélium ${}_2^4He$.

Cas de la **radioactivité α** : ${}^AZX \rightarrow {}_2^4He + \dots$

5. Masse atomique et masse molaire

a. Unité de masse atomique (u ou u.m.a)

Une unité de masse atomique correspond à un douzième de la masse d'un atome de l'isotope ${}^{12}C$ du carbone.

$$1u = \frac{1}{12} \times m({}_6^{12}C) = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Or Masse d'un atome \approx masse du noyau \approx masse de A nucléons, et l y a 12 nucléons dans un atome de carbone 12, on retient donc que $1u \approx$ la masse d'un nucléon

Csq : la masse atomique (masse d'un atome) $\approx A u$ (masse d'un électron $\approx 10^{-4} u$.)

b. Une mole d'une substance est définie comme contenant autant d'entités qu'il y a d'atomes dans exactement 12 g de l'isotope ${}^{12}C$ du carbone.

1 mole contient N_A atomes, où N_A est le nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Dc en effet $1u = (12g/mol) / (12 N_A) = 1g/N_A$, on trouve bien avec cette valeur de N_A , $u = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ soit la masse d'un nucléon. C'est normal, N_A a été choisi pour cela.

Et on a bien : une mole de nucléons pèse environ 1g ($N_A \cdot u = 1g$)

Plus précisément, $m_P = 1,007u$ et $m_N = 1,009u$

(Rq = m_N et $m_P > u$ s'explique par le défaut de masse ($m({}_6^{12}C) < 6 \cdot m_N + 6 \cdot m_P$) càd que les nucléons agglomérés dans le noyau stable pèsent moins lourd que les nucléons séparés (équivalence masse, énergie)

N_A N_A

c. Masse molaire notée M

Masse molaire d'un atome $\underline{M} \approx m_{\text{atome}} \cdot N_A = A \times u \times N_A = \underline{A \text{ g/mol}}$ ce qui est commode.

Rq :

Les masses molaires atomiques indiquées dans la classification périodique des éléments sont celles de l'élément naturel, qui est pratiquement toujours un mélange de plusieurs isotopes.

(masse molaire de l'élément qui correspond à la moyenne de masses atomiques pondérées par les pourcentages des abondances isotopiques.)

Ex : Calculer la masse molaire de l'élément chlore, sachant que les abondances naturelles du chlore 35 et 37 sont respectivement 75,77% et 24,23 %. ($M({}^{35}Cl) \approx 35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M({}^{37}Cl) \approx 37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

On trouve $M(Cl) \approx 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

II. Quantification de l'énergie dans les atomes

1. Interaction entre matière et rayonnement

Nature ondulatoire et corpusculaire de la lumière :

Les échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement se font en absorbant ou en émettant des quantités d'énergie

$n\varepsilon$ avec n entier tel que $\varepsilon = h\nu$

formule de Planck-Einstein (1900)

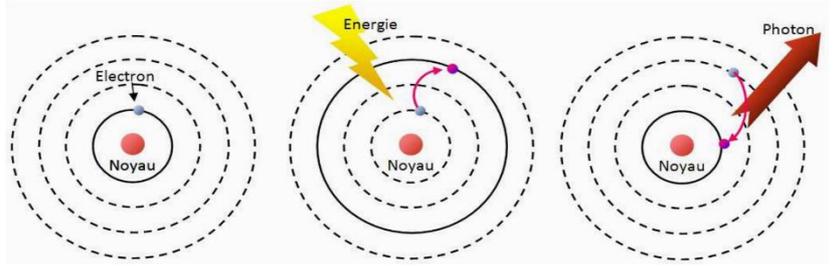
(h constante de Planck, ν la fréquence en s^{-1})

les électrons liés au noyau possèdent une énergie quantifiée : l'énergie possédée par un électron ne peut pas prendre toutes les valeurs possibles mais un nombre limité de valeurs, en effet :

- Spectres d'émission atomiques

Lorsqu'on soumet un atome pris initialement dans son état d'énergie le plus faible (appelé état fondamental) à une excitation (chauffage, décharge électrique), cet atome passe dans un état d'énergie supérieure (appelé état excité).

A partir de cet état excité et pour revenir dans un état d'énergie plus stable, l'atome libère l'excédent d'énergie en émettant un rayonnement électromagnétique. On peut décomposer le rayonnement émis par un prisme ou un réseau : on obtient alors un spectre présentant un ensemble de radiations monochromatiques de fréquences spécifiques (spectre de raies).

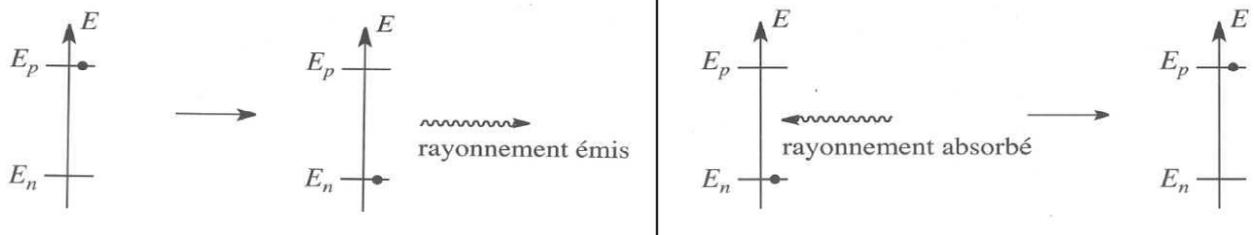


Si l'atome pouvait accéder à toutes les valeurs énergétiques possibles lorsqu'il est excité, alors les fréquences émises lors de sa désexcitation correspondraient à un spectre continu, ce qui n'a jamais été observé pour les atomes.

Le fait que seules certaines radiations spécifiques apparaissent sur le spectre d'émission d'un atome met en évidence que les échanges d'énergie matière / lumière ne peuvent prendre que certaines valeurs : on dit que les échanges d'énergie matière / lumière sont quantifiés donc

Dans le modèle de Bohr, l'électron décrit des orbites circulaires de rayons bien définis autour du noyau avec une énergie bien définie (à une orbite correspond une énergie)

Fig : Processus d'émission et d'absorption

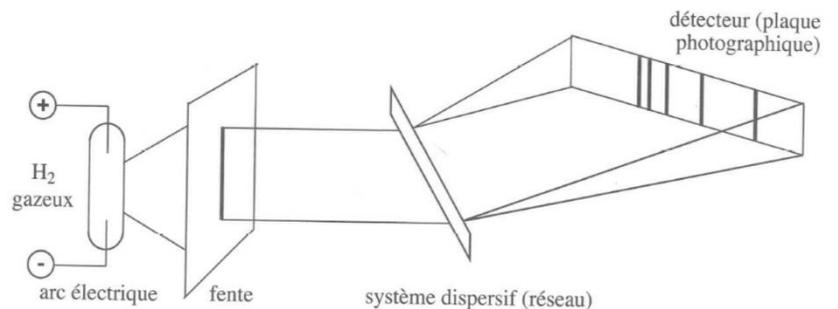


La fréquence ν de chaque photon émis ou absorbé lors de cette transition est telle que : $E_p - E_n = h\nu = hc/\lambda$

Rq : dans le cas de l'émission stimulée (dans les LASER), un photon d'énergie $h\nu$ déclenche l'émission d'un autre photon d'énergie $h\nu$ permettant à l'atome de se désexciter de E_p vers E_n .

2. Cas du spectre de l'atome d'hydrogène

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est obtenu expérimentalement dans un tube à décharge contenant un échantillon de dihydrogène (H_2) et muni de deux électrodes métalliques.



Le tube contient du dihydrogène sous faible pression (de l'ordre de 10^{-3} bar), et l'échantillon de dihydrogène est soumis à une tension électrique qui ionise partiellement le dihydrogène. Les ions générés sont accélérés par la différence de potentiel régnant entre les deux électrodes et percutent à grande vitesse les molécules de dihydrogène en provoquant leur dissociation en atomes d'hydrogène dans un état excité. Les atomes ne gardent que très peu de temps cet excédent d'énergie : ils le libèrent sous forme de lumière (on dit qu'ils se désexcitent).

Le rayonnement émis est constitué d'une série de raies de longueurs d'onde différentes.

Dans chaque série, les raies sont de plus en plus rapprochées quand la longueur d'onde diminue et tendent vers une limite ($\lambda_{lim} = 91,2 \text{ nm}$ pour la série de Lyman ; $\lambda_{lim} = 364,7 \text{ nm}$ pour la série de Balmer ; $\lambda_{lim} = 820,6 \text{ nm}$ pour la série de Paschen).

A partir du spectre expérimental d'émission de l'hydrogène, les physiciens J. Rydberg et W. Ritz établirent, en 1888, la formule empirique dite de Ritz-Rydberg :

$$\frac{1}{\lambda_{p,n}} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \text{ et } m \in \mathbb{N}^* \text{ avec } p > n, \lambda_{p,n} \text{ la longueur d'onde dans le vide de la transition } E_p \leftrightarrow E_n$$

$\sigma_{p,n} = 1/\lambda_{p,n}$ s'appelle le nombre d'onde s'exprime en m^{-1} ou cm^{-1} . R_H constante de Rydberg $= 109677,6 cm^{-1}$ (Pour l'hydrogène 1H), n caractérise une série ($n=1$ série de Lyman, $n=2$ série de Balmer $n=3$ série de Paschen $n=4$ série de Brachett)

-interprétation au III.

-Pour obtenir le spectre d'absorption atomique d'un atome, un échantillon contenant des atomes de cet élément à l'état gazeux est soumis à un rayonnement incident. Ce rayonnement incident est constitué par un spectre continu (il contient toutes les longueurs d'onde d'une fraction du spectre électromagnétique). Le rayonnement est analysé après son passage dans l'échantillon; il ne contient plus les longueurs d'onde qui ont été absorbées (ces longueurs d'onde sont les mêmes que celles mises en évidence par un spectre d'émission atomique du même élément). En pratique, un spectre d'absorption se présente sous forme d'un spectre continu dont certaines radiations sont manquantes (absorbées). Les radiations absorbées apparaissent sous forme de fines raies noires.

III. Niveaux de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes

1. L'atome d'hydrogène

l'énergie de l'électron dans l'atome ne peut prendre que certaines valeurs ; E_n

caractérisée par un nombre entier, strictement positif, n :
$$E_n = \frac{-13,6eV}{n^2}$$

cette formule découle du modèle de l'atome de Bohr. Modèle semi-classique qui « fonctionne » très bien ($1eV = 1,6 \cdot 10^{-19} J$)

On parle d'état fondamental d'un atome ou d'un ion quand son énergie est minimale ($n=1$) = le plus stable.

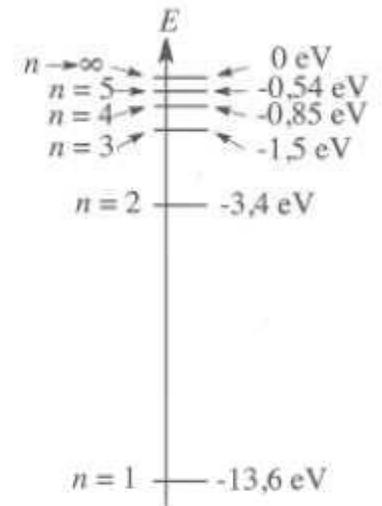
($-13,6eV$ pour H)

Tous les états d'un atome ou d'un ion qui ne sont pas l'état fondamental ($n > 1$) sont des états excités

Une série de raies est la manifestation de la désexcitation vers un même niveau d'énergie E_n .

Cette relation permet effectivement de retrouver la formule expérimentale de Ritz-Rydberg avec une grande précision ! on applique $E_p - E_n = h\nu = hc/\lambda$ avec

$$E_n = \frac{-13,6eV}{n^2} \text{ et } E_p = \frac{-13,6eV}{p^2}$$



Cf en doc : Diagramme des niveaux d'énergie accessibles pour l'électron de l'atome d'hydrogène et transitions descendantes correspondant aux raies émises lors de la désexcitation de l'atome.

L'ionisation de l'atome revient à éloigner indéfiniment l'électron du noyau ce qui correspond à $n = \infty$

2. Les ions hydrogénoïdes

Un ion hydrogénoïde est un ion ne comportant qu'un seul électron et Z protons (édifice monoélectronique) Ex : $^2He^+$, $^3Li^{2+}$, $^4Be^{3+}$:

Donc les résultats et raisonnements précédents (le modèle de Bohr) sont généralisables aux ions hydrogénoïdes mais en remplaçant $-13,6eV$ par $-13,6 \cdot Z^2 eV$ Z étant le n° atomique de l'élément

Rq :

Pour les autres atomes, le nombre n n'est pas suffisant à déterminer l'énergie, un nombre ℓ est introduit qui est associé à des sous-niveaux énergétiques. (cf IV...)

IV. Modèle quantique de l'atome .

1. Probabilité de présence

En mécanique quantique, le principe d'incertitude d'Heisenberg interdit de déterminer simultanément avec une précision infinie la position et la vitesse d'une particule dc la notion de trajectoire d'un électron autour d'un noyau (ou orbite) est exclue, au profit de sa probabilité de présence .On définit une **fonction d'onde ψ ou orbitale atomique** (OA) qui contient toute l'information du système { électron} dans l'atome (à priori multi électronique) puis la densité de probabilité de présence $|\psi|^2$ de l'électron fonction de (x,y,z,t) comme ψ .

C'est la résolution de l'équation fondamentale de la mécanique quantique (équation de Schrödinger) qui donne les solutions ψ , on obtient ainsi les résultats suivants (admis)....

2. Les nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ, m_s

L'état d'un électron est fixé par la donnée de 4 nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ et m_s

- n =le nombre quantique principal** $n \in \mathbb{N}^*$ (définit une même **couche** quantique=niveau)

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

Rq : c'est le même n qui quantifie l'énergie de l'atome d'hydrogène dans le modèle de Bohr $E_n = -13,6\text{eV} / n^2$ mais ici il s'agit d'un atome à Z électrons (cas général).

- ℓ =nombre quantique secondaire =azimutal** (fixe la norme du moment cinétique orbital de l'e-) tel que : $\ell \in \mathbb{N}$ et $0 \leq \ell \leq n-1$.

(des e- ayant les mêmes valeurs de n et ℓ appartiennent à la même **sous-couche électronique**)

On utilise une nomenclature spécifique pour indiquer la valeur de ℓ associée à un électron :

Le doublet (n, ℓ) définit un niveau d'énergie $E_{n, \ell}$

Remarque : La valeur du nombre ℓ fixe la norme du moment cinétique orbital de l'électron

1	0	1	2	3	4
Sous-couche	s (sharp)	p (principal)	d (diffuse)	f (fundamental)	g

- m_ℓ =nombre quantique magnétique** $m_\ell \in \mathbb{Z}$ et $-1 \leq m_\ell \leq 1$ donc valeurs possibles fixées par ℓ .

Des électrons ayant les mêmes valeurs de n, ℓ et m_ℓ appartiennent à une même orbitale atomique.

dc une **O.A=case quantique** = (n, ℓ, m_ℓ)

m_ℓ prend $2\ell+1$ valeurs.

Une OA est caractérisée par son énergie, sa forme (localisation probable de l'électron) et son orientation spatiale.

Exemples :

- Si $n=1$ la seule sous-couche correspondante est $\ell=0$. Il n'existe qu'une seule possibilité caractérisée par $m_\ell=0$ $(1, 0, 0)$ définit l'orbitale $1s$

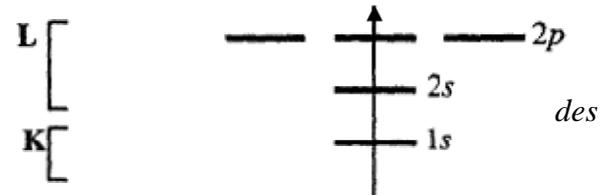
- Si $n=2$ on peut alors envisager $\ell=0$ et $\ell=1$

pour $\ell=0$, la seule possibilité pour m est $m_\ell=0$ $(2, 0, 0)$ correspondant à l'orbitale $2s$ pour $\ell=1$, plusieurs valeurs de m_ℓ sont possibles et traduisent la dégénérescence du niveau d'énergie :

$(2, 1, -1)$; $(2, 1, 0)$; $(2, 1, 1)$ sont des O.A. d'égale énergie (car même couple n, ℓ) notées $2p_{-1}, 2p_0, 2p_1$ ou $2p_x, 2p_y$ et $2p_z$

Pour un e- caractérisé par $n=2$, il y a 4 possibilités d'O.A.

Lorsque pour un même niveau d'énergie il existe plusieurs valeurs de m_ℓ (plusieurs O.A.), on dit que le niveau est **dégénéré**. C'est le cas orbitales p, d, f .



- m_s (ou s)=nombre quantique magnétique de spin** m_s (ou s)

m_s est une caractéristique intrinsèque de l'état de l'électron conséquence d'observations expérimentales comme le doublet de certaines raies. (atome de sodium) **$m_s = +1/2$ ou $-1/2$**

Dans un diagramme d'énergie, sur une O.A. (représentée par un trait horizontal ou une case), on représentera ainsi l'électron selon que $m_s = +1/2$ ou $-1/2$



V. Configurations électroniques des atomes et des ions

Etablir une configuration électronique signifie indiquer la répartition des électrons de l'ion ou de l'atome au sein des différentes orbitales possibles ($1s, 2s, 2p, \dots$). Le nombre d'électrons occupant une orbitale est indiqué en exposant : ainsi la configuration $1s^2$ signifie que deux électrons occupent une orbitale $1s$.