

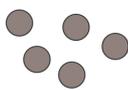
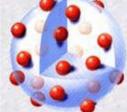
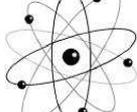
Chapitre A1 :

L'atome : du modèle quantique à la spectroscopie

Table des matières

I	Rappels sur l'atome	2
I.1	Les particules	2
I.2	Représentation de l'atome	3
I.3	Vocabulaire	4
a)	Numéro atomique et nombre de masse	4
b)	Élément chimique et écriture conventionnelle	4
c)	Masse d'une entité	5
I.4	Caractéristiques d'un élément chimique	5
a)	Les isotopes	5
b)	Stabilité et abondance naturelle	6
c)	Masse moyenne d'un élément et masse molaire moyenne d'un élément	6
II	Etude de l'atome d'hydrogène	8
II.1	Description du problème	8
II.2	Résolution du problème : les quatre nombres quantiques	9
II.3	La vision en couches	9
II.4	Aspects énergétiques	10
II.5	Extensions aux hydrogénoïdes	11
II.6	Extension aux autres atomes	12
III	La configuration électronique et le remplissage	13
III.1	Les règles de remplissage	13
a)	Règle de l'Aufbau	13
b)	Règle de Klechkowski	13
c)	Le principe d'exclusion de Pauli	14
d)	Enfin...	14
e)	Les exceptions	15
f)	Configuration électronique des ions	16
III.2	Représentation dans un diagramme énergétique	16
III.3	Les électrons de valence	17
III.4	Propriétés magnétiques	18
IV	La spectroscopie comme validation du modèle	18
IV.1	Aspects expérimentaux	18
a)	Observations expérimentales	18
b)	Formule de Rydberg	19
IV.2	Aspects théoriques	20
a)	La lumière : un ensemble de photons	20
b)	Émission d'un photon sous un stimulus externe	20
c)	Application de la conservation d'énergie	21
IV.3	Spectre d'absorption	22
IV.4	Ionisation par rayonnement	23

Introduction et bref historique

Scientifiques	Démocrite et Leucipe	Dalton	Thomson	Rutherford	Bohr	
« portrait »						Physique moderne
Date de découverte	400 avant JC	1810	1897	1911	1913	
Modèle utilisé	Particules indivisibles « atomos » qui signifie indivisible en grec. (grain de matière, grain de poussière...)	Les atomes sont représentés par des sphères.	Il imagine l'atome comme une sphère remplie d'une substance électriquement positive et fourrée d'électrons négatifs "comme des raisins dans un cake".	L'atome est surtout constitué de vide. Au centre de l'atome doit se trouver une masse importante positive (que Rutherford appela noyau). Ce noyau doit être extrêmement petit et dense. L'atome est neutre, il y a autant de charges positives que de charges négatives.	Son travail s'inspira du modèle nucléaire de l'atome de Rutherford, dans lequel l'atome est considéré comme un noyau compact entouré d'un nuage d'électrons. Les charges négatives gravitent autour du noyau comme les planètes autour du soleil.	Un noyau central entouré d'électrons en mouvement. Les électrons n'ont pas un trajet bien défini mais une certaine probabilité de présence.
Schéma du modèle						

Certains modèles de l'atome – Figure corrigée extraite du site studylibr.fr

Ce qu'il est surtout intéressant de tirer de ce document, c'est le changement entre les modèles avant Rutherford et après. Avant : il n'y a pas de noyau, l'atome est en une partie. Après : il y a deux parties : le noyau et les électrons. Cette dichotomie est très importante et c'est sans doute la propriété de la matière dont découle toutes les autres. Si les électrons étaient dans le noyau, la chimie changerait du tout au tout ! Dans la suite, le modèle proposé est un **modèle quantique** de l'atome.

Savoirs-faire

- Calculer la masse approximative d'une entité à partir de sa composition.
- Déterminer la masse molaire moyenne d'un élément ou la masse molaire d'un isotope à partir des proportions isotopiques.
- Tracer le diagramme des niveaux d'énergie de l'hydrogène, d'un hydrogénoïde ou d'un autre atome.
- Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion et déterminer les électrons de valence.
- Calculer la longueur d'onde associée à un rayonnement à partir de son énergie ou à partir de la transition électronique associée.
- Déterminer l'énergie d'ionisation d'une entité.

I Rappels sur l'atome

I.1 Les particules

L'électron a été découvert en 1897 par Thomson (PN en 1906). Puis Rutherford (PN 1908) découvrit le proton en 1919, peu avoir avoir montré l'existence du noyau. Enfin c'est en 1932 que Chadwick (PN 1935) a montré l'existence d'une autre particule dans le noyau, à savoir le neutron. On remarquera bien évidemment l'ordre chronologique de découverte de ces trois particules, de la plus extérieure à l'atome à la plus discrète.

Il a été montré encore par la suite que les nucléons sont eux-mêmes composés de plus petites particules, des quarks.

Définition: Nucléon

Un nucléon est un proton ou un neutron, c'est-à-dire un constituant du noyau.

Les caractéristiques exactes des particules sont :

Nom	Masse (kg)	Charge (C)	Rayon (m)
Proton	$m_p = 1,672 \times 10^{-27}$	$q_p = e$	$r_e = 10^{-22}$ m (?)
Neutron	$m_n = 1,675 \times 10^{-27}$	$q_n = 0$	$r_n = 8,4 \cdot 10^{-16}$ m
Electron	$m_e = 9,109 \times 10^{-31}$	$q_e = -e$	$r_p = 8,3 \cdot 10^{-16}$ m

Définition: Charge élémentaire

On appelle charge élémentaire et on note e la plus petite charge associée à une particule. Son unité est le coulomb C.

$$e = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Propriété: Caractéristiques des particules

On retiendra que :

- Les nucléons ont environ même masse.
- Les électrons sont 10^3 moins lourds qu'un nucléon.
- Les protons et les électrons sont de charge opposée.
- Les neutrons ne sont pas chargés.

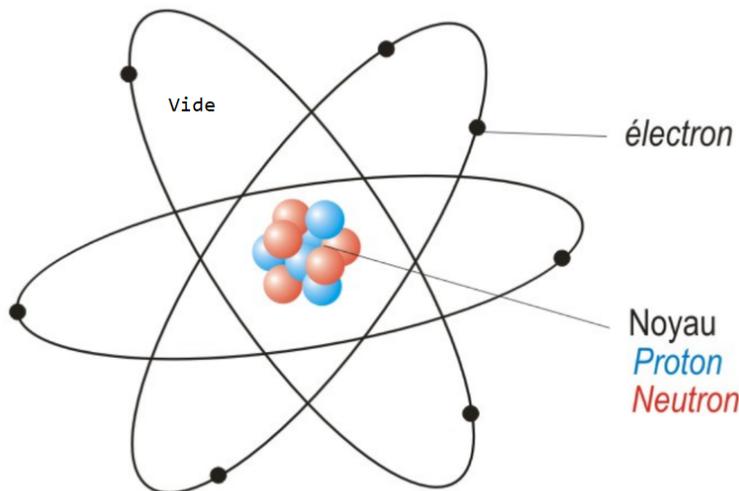
Remarque

Au vu de la grande proximité dans la masse des protons et des neutrons, il est fréquent d'approximer la masse de ces deux particules à la masse d'un nucléon notée $m_{nucléon}$ telle que :

$$m_{nucléon} = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

I.2 Représentation de l'atome

Propriété: Représentation de l'atome



Remarque

La taille de l'atome est d'environ 10^{-10} m alors que la taille du noyau est de 10^{-15} m. Il est donc essentiellement constitué de vide. On peut faire un calcul rapide :

$$V_{\text{Noyau}} = \frac{4}{3}\pi R_{\text{Noyau}}^3 \simeq 4 \times 10^{-45} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{Atome}} = \frac{4}{3}\pi R_{\text{Atome}}^3 \simeq 4 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

On peut donc calculer le pourcentage de volume occupé par de la matière, sans prendre en compte les électrons :

$$\%_{\text{occupation}} = \frac{V_{\text{Noyau}}}{V_{\text{Atome}}} \times 100 = 10^{-13}$$

Cela correspond par exemple à une petite fourmi (1 mm) au milieu d'une stade de sport (100 m).

I.3 Vocabulaire**a) Numéro atomique et nombre de masse****Définitions: Numéro atomique & nombre de masse**

- On appelle numéro atomique et on note Z le nombre de proton dans le noyau.
- On appelle nombre de masse et on note A le nombre de nucléons dans le noyau.

Propriété: Nombre de neutrons N

On note N le nombre de neutrons tel que :

$$N = A - Z$$

b) Élément chimique et écriture conventionnelle

Il faut préciser que s'il est simple de faire varier le nombre d'électrons, car ceux-ci sont externes au noyau, en revanche modifier le noyau lui-même est compliqué. Ainsi, on décrit la chimie en considérant le noyau constant. Cela signifie donc que l'on étudie des entités dans lesquelles A et Z restent constants, exception faite des réactions nucléaires.

Définition: Ecriture conventionnelle

On appelle écriture conventionnelle d'une entité l'écriture : ${}^A_Z\text{X}$ où X est le symbole de l'atome, que l'on lit dans le tableau périodique.

Cette écriture est pratique pour donner beaucoup d'informations en peu de place. Attention à ne pas échanger le Z et le A .

Définition: Élément chimique

On appelle élément chimique l'ensemble des entités possédant le même nombre de protons dans le noyau.

Autrement dit, il s'agit d'une case du tableau périodique.

Exemple

Si on considère l'élément chlore, il comprend par exemple le chlore ${}^{35}_{17}\text{Cl}$, le chlore ${}^{37}_{17}\text{Cl}$. On peut aussi faire des ions par exemple ${}^{37}_{17}\text{Cl}^-$ ou ${}^{37}_{17}\text{Cl}^{2-}$.

Remarque

Un élément chimique recoupe donc les ions et les isotopes possédant le même Z . Un symbole correspond donc à un nombre Z unique. On pourrait donc se contenter de l'écriture ${}^A X$. Mais on écrit l'écriture conventionnelle avec la redondance d'information.

c) Masse d'une entité**Formule: Masse d'une entité**

On peut calculer la masse d'une entité (atome ou ion) en l'approximant à la masse du noyau :

$$m_{\text{atome}} \simeq m_{\text{noyau}} = Z \times m_{\text{proton}} + (A - Z) \times m_{\text{neutron}} \simeq A \times m_{\text{nucleon}}$$

Remarque

Cette formule néglige la cohésion du noyau qui est associée à un défaut de masse.

Définition: Unité de masse atomique

On appelle **unité de masse atomique** et on note **u** l'unité de masse telle que :

$$1 \text{ u} = \frac{M_{\text{ref}}}{\mathcal{N}_A} \text{ kg}$$

avec par définition $M_{\text{ref}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En valeur numérique on trouve :

$$1 \text{ uma} = 1,660539666050 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Il s'agit quasiment de la masse d'un nucléon. On a donc pour n'importe quelle entité :

$$m_{{}_Z^A X} \simeq A \text{ uma}$$

Exemple

La masse d'un atome de ${}_{6}^{12}\text{C}$ vaut :

$$m_{{}_6^{12}\text{C}} \simeq 12m_n \simeq 12u$$

Remarque

Cette unité est adaptée à l'échelle microscopique et à la description des entités. En effet, il faut garder à l'esprit que la masse d'un atome est extrêmement petite (environ 10^{-26} kg) et donc les unités habituelles sont peu adaptées.

I.4 Caractéristiques d'un élément chimique**a) Les isotopes****Définition: Isotopes**

Deux noyaux possédant le même nombre de proton mais un nombre de neutron différent sont isotopes.

Propriété

Des isotopes possèdent des propriétés chimiques identiques : même réactivité, même solubilité etc... Seules quelques propriétés physiques sont modifiées, comme celles qui sont liées à la masse.

Exemple

L'élément chimique carbone possède deux isotopes : le carbone $^{12}_6\text{C}$ et le carbone $^{13}_6\text{C}$. $^{12}_6\text{C}$ possède 6 protons et 6 neutrons alors que $^{13}_6\text{C}$ possède 6 protons et 7 neutrons.

b) Stabilité et abondance naturelle

Définition: Abondance isotopique naturelle

L'abondance isotopique naturelle est la proportion moyenne d'un isotope sur Terre.

En effet, tous les isotopes ne sont pas possibles ni même stables. Il faut respecter dans le noyau un certain équilibre entre la proportion de proton et de neutron pour assurer sa cohésion. Cela est représenté par le diagramme de Segré ci-dessous. Par exemple, l'abondance isotopique du carbone $^{12}_6\text{C}$ est de 98.9% alors que celle du carbone $^{13}_6\text{C}$ est de 1.1% (en négligeant les 20 autres isotopes "existants").

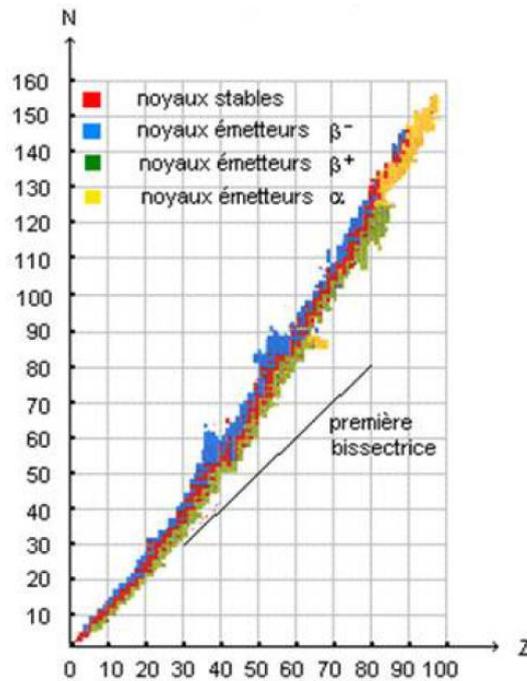


Diagramme de Segré montrant les noyaux stables et les différents types de radioactivités.

c) Masse moyenne d'une élément et masse molaire moyenne d'un élément

Formule: Masse atomique moyenne d'un élément

La masse atomique moyenne d'un élément chimique est la moyenne des masses atomiques des isotopes de cet élément pondérée par leur abondance relative :

$$m_{\text{Element}} = \sum_i \%_i \times m_i$$

Exemple

L'élément chimique carbone possède deux isotopes majoritaires, le ${}^{12}_6\text{C}$ et le ${}^{13}_6\text{C}$ dans les proportions 0,989 : 0,0110. On peut donc calculer la masse atomique moyenne du carbone :

$$m_C = 0,989 \times 12,0 + 0,0110 \times 13,0 = 12,0 \text{ uma} = 2,0 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Définition: Masse molaire d'une entité

On appelle masse molaire d'une entité et on note M la masse d'une mole de cette entité exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$M_{entite} = \mathcal{N}_A \times m_{entite}$$

Exemple

Pour le ${}^{12}_6\text{C}$, on a :

$$M_{12\text{C}} = \mathcal{N}_A m_{12\text{C}} = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Et pour le ${}^{13}_6\text{C}$, on a :

$$M_{13\text{C}} = \mathcal{N}_A m_{13\text{C}} = 13,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Définition: Masse molaire moyenne d'un élément

La masse molaire moyenne d'un élément chimique est la moyenne des masses molaires des isotopes de cet élément pondérée par leur abondance relative :

$$M_{Element} = \sum_i \%_i \times M_i$$

Exemple

On peut calculer la masse molaire moyenne de l'élément carbone :

$$M_C = 0,986 \times 12,0 + 0,0110 \times 13,0 = 12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Formule: Masse molaire et masse atomique

On peut relier masse molaire moyenne d'un élément et masse atomique moyenne du même élément par :

$$M_i = \mathcal{N}_A \times m_i$$

Exemple

Pour le carbone, si on reprend le calcul :

$$M_C = \mathcal{N}_A \times m_C = 6,022 \cdot 10^{23} \times 2,0 \cdot 10^{-27} = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque

Dans de très nombreux cas, on néglige les isotopes non majoritaires. C'est impossible dans d'autres cas comme le brome Br ou le chlore Cl. La masse atomique (resp. molaire) moyenne est très proche de la masse atomique (resp. molaire) de l'isotope majoritaire.

Propriété: Masse molaire et nombre de masse

On peut exprimer simplement la masse molaire d'une entité à l'aide de son nombre de masse :

$$M_{\text{ZX}} \simeq A \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On peut le montrer. Pour cela, considérons le A_ZX . On peut dire que la masse molaire de l'entité considérée vaut :

$$M_{{}^A_ZX} = \mathcal{N}_A \times m_{{}^A_ZX}$$

Or on a l'approximation :

$$m_{{}^A_ZX} = Am_{nucleon}$$

Donc :

$$M_{{}^A_ZX} = \mathcal{N}_A \times Am_{nucleon}$$

Il suffit alors d'appliquer la définition de l'unité de masse atomique pour trouver la propriété :

$$M_{{}^A_ZX} \simeq Ag \cdot \text{mol}^{-1}$$

↳ Pour s'entraîner: Exercices 1,2,3,4

II Etude de l'atome d'hydrogène

II.1 Description du problème

Dans l'atome d'hydrogène, il y a un noyau avec un proton et un électron séparés d'une distance d . Il n'y a pas de neutron. C'est en effet le plus simple atome qui soit. Il y a donc des forces au sein de cet atome. On en fait l'inventaire :

- 1) Attraction gravitationnelle entre le proton et l'électron.
- 2) Attraction électrostatique entre le proton et l'électron.

Propriété

L'attraction gravitationnelle dans un noyau est négligeable devant l'interaction électrostatique.

Méthode: Négliger une grandeur devant une autre

Pour négliger une grandeur A devant une grandeur B on fait :

- 1) Calcul du rapport $\frac{A}{B}$ ou $\frac{B}{A}$.
- 2) Si $\frac{A}{B} < 10^{-3}$ alors A est négligeable devant B.
- 3) Si $\frac{A}{B} > 10^3$ alors B est négligeable devant A.

On peut en effet montrer cela. L'interaction gravitationnelle s'exprime par :

$$F_G = G \times \frac{m_{Proton} \times m_{Electron}}{d^2}$$

G est une constante de la physique et vaut $G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$.

L'interaction électrostatique vaut elle :

$$F_E = \frac{|q_{Proton} \times q_{electron}|}{4\pi\epsilon_o \times d^2}$$

ϵ_o est une constante de la physique et vaut $\epsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{F} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$.

On peut donc calculer le rapport :

$$\frac{F_G}{F_E} = \frac{G \times m_{Proton} \times m_{Electron} \times 4\pi\epsilon_o}{|q_{Proton} \times q_{electron}|}$$

Avec les valeurs de charge et de masse données précédemment, on trouve :

$$\frac{F_G}{F_E} = \frac{6,67 \cdot 10^{-11} \times 1,672 \times 10^{-27} \times 9,109 \cdot 10^{-31} \times 4\pi \times 8,85 \cdot 10^{-12}}{(1,619 \cdot 10^{-19})^2} \simeq 10^{-50}$$

Ainsi on observe bien que F_G est négligeable devant F_E . Les phénomènes dans le noyau sont donc régis par des lois d'électrostatique a priori.

↳ Pour s'entraîner: Exercice 15

II.2 Résolution du problème : les quatre nombres quantiques

La description précédente de l'atome d'hydrogène a permis de trouver les forces. Pourtant, pour résoudre le problème, il faut faire appel à la mécanique quantique. En bref, en mécanique quantique, on résout l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi$$

où H est l'Hamiltonien, c'est à dire l'opérateur qui contient les aspects énergétiques. Ψ est ce qu'on appelle la fonction d'onde, c'est elle qui contient les informations sur la position. Enfin E est l'énergie.

La résolution de cette équation différentielle donne lieu à une infinité de solutions associées à une infinité d'énergies. Cela signifie que le proton et l'électron peuvent se trouver sous une infinité d'états plus ou moins stables. Ces états sont décrits par quatre nombres : les nombres quantiques.

Définition: Les nombres quantiques

Le nombre quantique principal n : n est un entier strictement positif :

$$n > 0$$

Le nombre quantique secondaire l : l est un entier positif strictement inférieur à n :

$$0 \leq l < n$$

Le nombre quantique magnétique m_l : m_l est un entier compris entre $-l$ et $+l$:

$$-l \leq m_l \leq l$$

Le nombre quantique de spin m_s : pour l'électron :

$$m_s = \pm 1/2$$

Propriété

La donnée du quadruplet de nombres quantiques caractérise l'état de l'électron.

Exemples

- Les états $(2,1,-1,1/2)$ et $(2,0,0,1/2)$ sont des états différents accessibles par un même électron dans l'atome d'hydrogène. L'électron n'a pas les mêmes propriétés dans ces états, par exemple, il n'a pas la même énergie.
- L'état $(2,2,-1,1/2)$ n'est pas possible.

☞ Pour s'entraîner: Exercices 5 et 6

II.3 La vision en couches

Les électrons possèdent des quadruplets de nombre quantique, c'est-à-dire quatre nombres définis mathématiquement. En chimie, on donne du sens à chacun de ces nombres en utilisant une vision en couches :

n : définit la couche de l'électron.

l : définit la sous-couche de l'électron. Il y a une ou plusieurs possibilités selon la valeur de n .

m_l : définit l'orbitale atomique, c'est-à-dire la forme géométrique où on peut trouver l'électron. Il y a une ou plusieurs possibilités selon la valeur de l .

Définitions: Couches, sous-couches et orbitales atomiques

- On appelle couche n l'ensemble des quadruplets possibles pour le n choisi.
- On appelle sous-couche nl l'ensemble des quadruplets possibles pour n et l choisis.
- On appelle orbitale atomique (O.A) l'ensemble des quadruplets possibles pour n, l et m_l choisis.

Propriété: Notation des sous-couches

Le nombre quantique secondaire l définit la sous-couche électronique que l'on note par une lettre :

1	0	1	2	3
Notation	s	p	d	f

Exemple

On peut alors mentionner la couche 1 ou encore la sous-couche 1s. De même, la couche 2 comporte les sous-couches 2s et 2p. Attention, la sous-couche 2d n'existe pas.

Définition: Dégénérescence d'une sous-couche

La dégénérescence de la sous-couche l est le nombre d'orbitales atomiques contenues dans la sous-couche l :

Sous-couche	s	p	d	f
Valeurs de m_l	0	-1, 0, 1	-2, -1, 0, 1, 2	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3
Dégénérescence	1	3	5	7

Remarque

On remarque que toutes les sous-couches ont la même dégénérescence quelque soit la couche dans laquelle elles sont.

II.4 Aspects énergétiques**Propriété: Quantification de l'énergie**

On admet que l'énergie est quantifiée, c'est-à-dire que toutes les valeurs d'énergie ne sont pas accessibles.

En particulier, a priori les couches et les sous-couches n'ont pas la même énergie. Plus précisément on admet la formule suivante.

Formule: Niveaux d'énergie de l'hydrogène

Dans le cas de l'hydrogène, on admet :

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

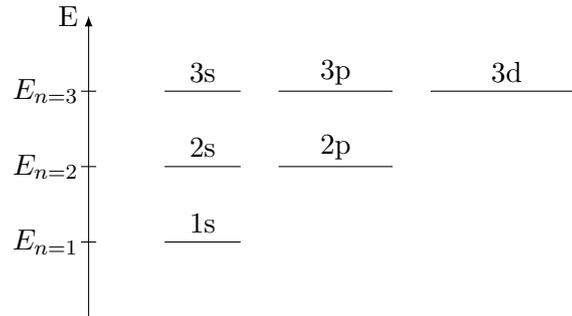
où E_n est l'énergie, en eV, de la couche n de l'hydrogène. E_o est une constante et vaut $E_o = 13,6$ eV.

Remarque

L'énergie est négative car il s'agit de l'énergie d'interaction électron/noyau qui est une énergie de stabilisation. Or toute stabilisation, en physique comme en chimie, s'accompagne d'une diminution de l'énergie. Plus la stabilisation sera grande, plus l'énergie sera grande en valeur absolue et donc plus elle sera négative.

Propriété: Diagramme d'énergie de l'hydrogène

Toutes les sous-couches d'une même couche ont même énergie car dans la formule E_n n'est une fonction que de n . Cela est illustré par le diagramme d'énergie suivant :

**Définition: États dégénérés**

Deux états ayant la même énergie sont dits dégénérés.

Exemple

Par exemple, les sous-couches 2s et 2p sont dégénérées.

II.5 Extensions aux hydrogénéoïdes**Définition: Hydrogénéoïde**

Un hydrogénéoïde est un ion ne possédant qu'un seul électron.

Exemple

On peut citer He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} etc...

Le cas des hydrogénéoïdes est un cas très proche de l'atome d'hydrogène. On considère en effet le noyau comme une unique entité de charge $q_{\text{noyau}} = Ze$ en interaction avec un électron. Il n'y a donc que la force électrostatique entre le noyau et l'électron. La description du problème ne varie alors pas et on obtient une formule similaire à celle de l'atome d'hydrogène. Ce modèle néglige les interactions au sein du noyau.

Formule: Niveaux d'énergie d'un hydrogénéoïde

Dans le cas d'un ion hydrogénéoïde de numéro atomique Z , on admet :

$$E_n = -E_o \times \frac{Z^2}{n^2}$$

où E_n est l'énergie, en eV, de la couche n de l'hydrogénéoïde.

Remarque

Attention, l'énergie obtenue par la formule précédente est en eV. C'est une unité bien adaptée pour des entités chimiques mais ce n'est pas l'unité du système international. On précise la conversion vers des J :

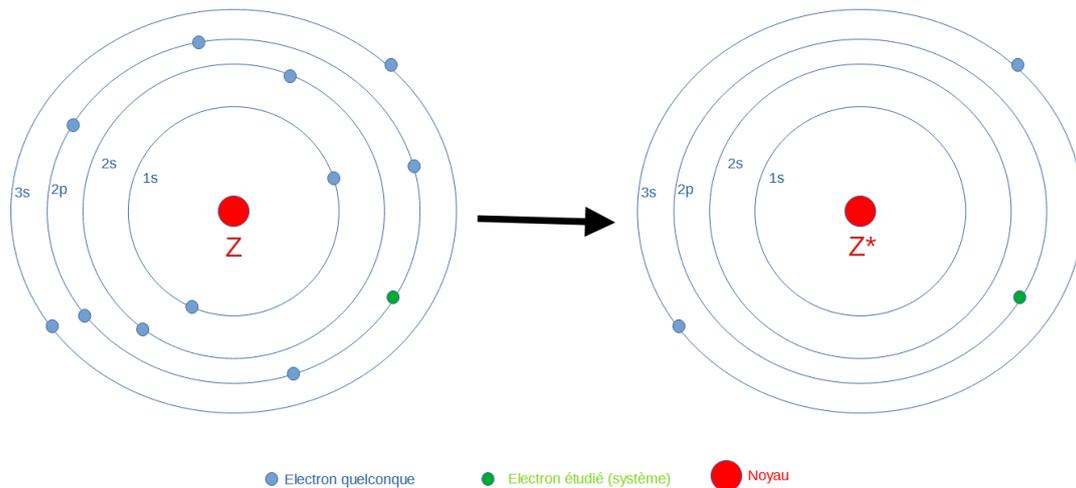
$$1 \text{ eV} = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$$

II.6 Extension aux autres atomes

Le problème se complique lorsqu'il y a plusieurs électrons. En effet, la présence de plusieurs électrons signifie qu'il faut prendre en compte la répulsion électronique entre ces derniers. Ces forces sont très gênantes dans la résolution mathématique du problème décrit. On fait donc les approximations suivantes :

- On néglige la répulsion électronique.
- On suppose que tous les électrons sont indépendants. C'est l'**approximation monoélectronique**.

Une des façons de traiter la répulsion électronique est de la "remplacer" par une diminution de l'attraction de l'atome. Autrement dit, dire que les électrons se repoussent revient au même que dire que le noyau attire moins les électrons. Plutôt que de considérer de nombreux électrons qui repoussent l'électron étudié, on les oublie mais en contrepartie on fait comme si le noyau attirait moins (donc une charge notée Z^* moins grande). Cela est illustré sur la figure ci-dessous :



Cela donne naissance à la notion de *numéro atomique effectif* noté Z^* . On corrige également le numéro de la couche par un numéro effectif n^* . La formule devient alors :

$$E_n = -E_o \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$$

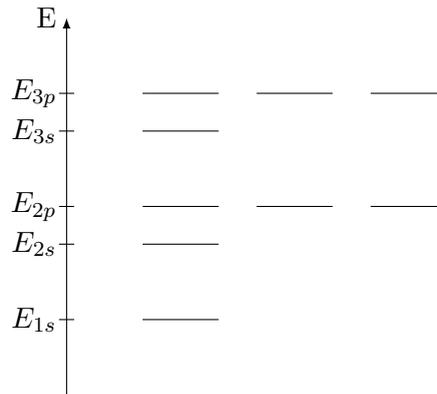
Les numéros atomiques effectifs peuvent être calculés ou empiriques mais ce n'est pas dans le cadre du programme. En cas de besoin, l'énoncé fournira tout ce qui est nécessaire. Z^* et n^* dépendent de n et de l . Donc l'énergie dans un atome polyélectronique également.

Propriété

La répulsion électronique entraîne une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie des sous-couches au sein d'une même couche. Au sein d'une entité polyélectronique, l'énergie d'une sous-couche dépend de n et de l , contrairement aux atomes hydrogénoïdes :

$$E = f(n, l)$$

Le diagramme d'énergie évolue alors comme suit :



III La configuration électronique et le remplissage

Définition: Configuration électronique

La configuration électronique est la donnée des placements de tous les électrons dans les sous-couches de l'entité étudiée.

En effet, tous les niveaux énergétiques décrits précédemment ne restent que des contenants qu'il faut remplir. On peut comparer cela à une armoire et des chaussettes. Les niveaux électroniques sont des tiroirs dans lesquels on place des paires de chaussette. Certains tiroirs seront pleins, d'autres vides ou en partie vides. Tous les tiroirs n'ont pas non plus la même contenance. Tout cela est présenté dans les règles de remplissages décrites par la suite.

III.1 Les règles de remplissage

a) Règle de l'Aufbau

Propriété: Règle de l'Aufbau

Le remplissage se fait de telle sorte à ce que l'énergie du système soit toujours minimisée. On remplit donc les sous-couches par ordre d'énergie croissante.

Il faut donc savoir précisément dans quel ordre sont remplies les couches et les sous-couches.

b) Règle de Klechkowski

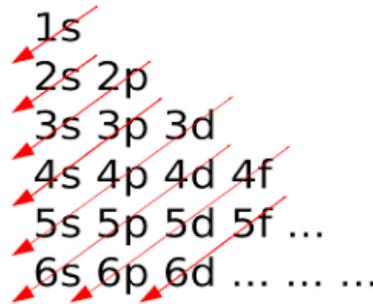
Propriété: Règle de Klechkowski

D'un point de vue énergétique, les sous-couches se classent dans l'ordre croissant de $n+l$. Lorsqu'il y a égalité pour deux sous-couches différentes, c'est celle de n le plus petit qui est classée en premier.

Exemple

Si on souhaite savoir qui est la moins énergétique entre la $2p$ et la $3p$, on calcule $n+l$ dans chaque cas. Dans le premier, on obtient 3 et dans le deuxième on obtient 4. Alors la sous-couche $2p$ est moins énergétique que la $3p$. Elle est donc remplie en premier.

Pour éviter de refaire ce calcul pour chaque couple de sous-couches, on peut utiliser le moyen mnémotechnique suivant. Il suffit de remplir selon les flèches rouges.



Remarque

On remarque par exemple que la 4s est remplie avant la 3d. Attention donc l'ordre énergétique n'est pas l'ordre des couches !

c) Le principe d'exclusion de Pauli

Propriété: Principe d'exclusion de Pauli

Au sein d'une même entité, un quadruplet de nombres quantiques (n, l, m_l, m_s) ne peut pas être associé à deux électrons différents. Chaque électron possède donc un quadruplet différent des autres électrons de la même entité.

C'est ce principe qui indique combien d'électrons on peut mettre au maximum dans chaque sous-couche. En effet, dans une sous-couche, n et l sont fixés. Ainsi m_l et m_s peuvent encore varier.

Propriété: Remplissage maximal d'une sous-couche

Le nombre de spin m_s est lié à chaque électron et il y a deux possibilités $\pm 1/2$. Cela permet donc d'avoir le double de remplissage par rapport à la dégénérescence.

Sous-couche	s	p	d	f
Remplissage maximal	2	6	10	14

Remarque

Comme précédemment, on remarque que toutes les sous-couches ont le même remplissage maximal quelque soit la couche dans laquelle elles sont.

d) Finalement...

Propriété

La configuration électronique est obtenue en inscrivant les sous-couches par ordre d'énergie croissante et en indiquant le nombre d'électrons dans chacune en exposant. Par convention, on n'inscrit pas les sous-couches entièrement vides.

Exemple

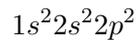
Pour le carbone, $Z= 6$. Dans le cas de l'atome, il est neutre donc il y a autant d'électrons que de protons. Il y a donc 6 électrons. On remplit alors dans l'ordre d'abord la 1s jusqu'à son remplissage maximal (2) :

$$1s^2$$

Il reste 4 électrons à placer. La sous-couche suivante est la 2s de remplissage maximal 2. On a alors :

$$1s^2 2s^2$$

Il reste 2 électrons. La sous-couche suivante est la 2p de remplissage maximal 6. On a alors finalement :



Définition: Etat fondamental

On appelle état fondamental l'état de plus basse énergie. Il est associé à la configuration électronique obtenue en appliquant le principe de l'Aufbau.

En effet, il sera possible dans la suite de déplacer les électrons afin d'accéder à des états différents de l'état fondamental.

Définition: Etat excité

Un état excité est un état autre que l'état fondamental.

Remarque

Il faut bien comprendre que les règles énoncées précédemment permettent d'obtenir la configuration électronique de l'état fondamental. En effet, si on considère une configuration électronique construite au hasard, elle peut être :

- Fausse, c'est-à-dire physiquement impossible si elle ne respecte pas le principe de Pauli.
- Vraie et il y a alors deux possibilités :
 - C'est l'état fondamental, celui de plus basse énergie qui respecte toutes les règles énoncées.
 - Il s'agit d'un état excité, c'est-à-dire que le remplissage ne s'est pas fait en minimisant l'énergie mais l'état est quand même physiquement possible.

Exemple

Prenons l'oxygène, $Z = 8$. On peut envisager :

- $1s^2 2s^2 2p^4$: Toutes les règles sont respectées, c'est l'état fondamental.
- $1s^2 2s^3 2p^3$: Le principe de Pauli est violé, cette configuration n'est pas possible physiquement.
- $1s^2 2s^0 2p^6$: Cette configuration n'est pas de plus basse énergie mais le principe de Pauli est respecté, elle est donc physiquement possible.

↳ Pour s'entraîner: Exercices 7 et 9

e) Les exceptions

Il existe des exceptions aux règles citées précédemment. Ce sont les colonnes du chrome et du cuivre. L'état attendu fondamental est $(n+1)s^2 nd^4$ ou $(n+1)s^2 nd^9$. Mais en réalité on observe $(n+1)s^1 nd^5$ ou $(n+1)s^1 nd^{10}$. En effet, les couches 3d et 4s sont suffisamment proches en énergie pour qu'un électron puisse facilement passer de l'une à l'autre.

Propriété

- Une couche entièrement remplie possède une stabilité particulière par rapport à un remplissage quelconque.
- Une couche à moitié remplie possède une stabilité particulière par rapport à un remplissage quelconque.

On observe en effet que pour les deux colonnes cités, la promotion d'un électron de la 4s vers la 3d permet d'obtenir davantage de couches remplies ou semi-remplies. C'est donc favorisé.

↳ Pour s'entraîner: Exercice 12

f) Configuration électronique des ions

Définition: Anions et cations

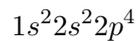
Un anion est un ion chargé négativement. Un cation est un ion chargé positivement.

Propriété: Configuration électronique des anions

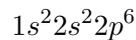
Pour obtenir la configuration électronique d'un anion, on ajoute le nombre d'électron correspondant au gain de l'anion par rapport à l'atome. On les ajoute selon les règles énoncées précédemment.

Exemple

Considérons le cas de l'oxygène, $Z=8$. On peut trouver la configuration électronique de l'état fondamental :



Si on considère l'anion O^{2-} , on doit ajouter deux électrons supplémentaires. On a alors la configuration :

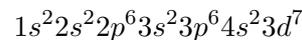


Propriété: Configuration électronique des cations

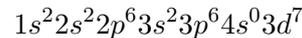
Pour obtenir la configuration électronique d'un cation, on retire le nombre d'électron correspondant à la perte du cation par rapport à l'atome. On les retire par ordre de n décroissant.

Exemple

On considère le cobalt, $Z=27$. On a alors la configuration électronique :



Si on considère le cation Co^{2+} , on aura la configuration électronique :



Remarque

On remplit la 4s avant la 3d mais on vide la 4s avant la 3d. Attention donc !

☞ Pour s'entraîner: Exercices 9 et 10

III.2 Représentation dans un diagramme énergétique

Une autre façon, plus complète, de donner les états des électrons est de remplir un diagramme énergétique comme ceux mentionnés précédemment. Sur ces diagrammes, les électrons sont indiqués par des flèches verticales. Cette représentation est plus complète car elle mentionne également le spin de l'électron, qui était absent de la configuration électronique. On met une flèche vers le haut pour indiquer un spin *up* $m_s = +1/2$ et une flèche vers le bas pour un spin *down* $m_s = -1/2$. On rappelle que ce choix ne modifie pas l'énergie de l'électron.

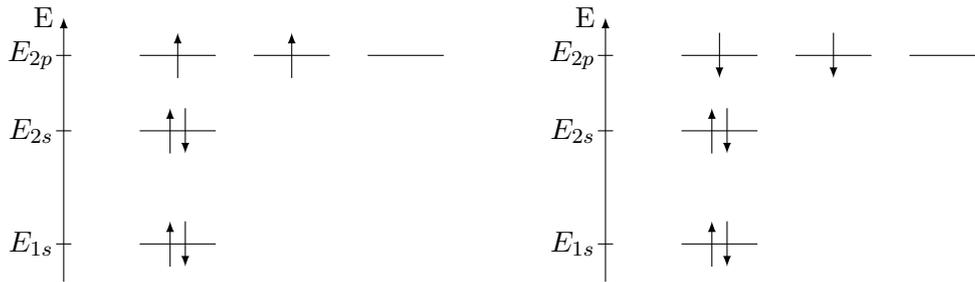
Propriété: Règle de Hund

Dans une même sous-couche, on maximise la somme des spins des électrons en valeur absolue.

Cela signifie donc que l'on s'efforce autant que possible d'aligner les spins dans une même sous-couche.

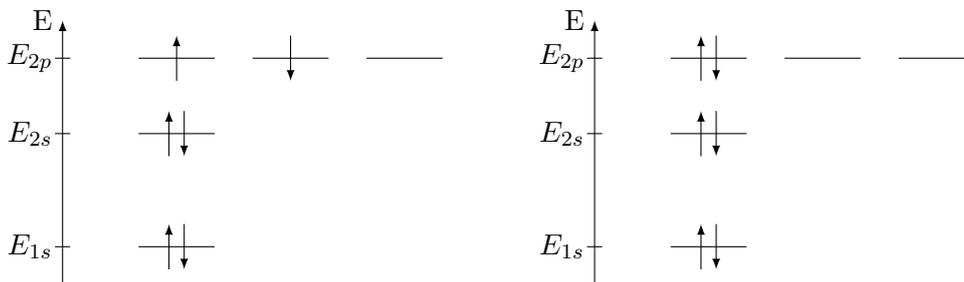
Exemple

Dans le cas du carbone on peut représenter indifféremment :



Remarque

Les deux propositions suivantes ne respectent pas la règle de Hund :



✎ Pour s'entraîner: Exercice 8

III.3 Les électrons de valence

Définition: Electrons de valence et de cœur

On appelle électrons de valence les électrons dans la dernière couche remplie (celle de plus grand n) ou en cours de remplissage et dans la sous-couche en cours de remplissage (éventuellement de n plus petit). Cette couche est nommée couche de valence. On appelle électrons de cœur les autres électrons.

Exemple

Pour le fer, on a la configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. La dernière couche remplie est la 4 avec 2 électrons ($4s^2$) alors que la dernière sous-couche en cours de remplissage est la 3d avec 6 électrons. Le fer a donc 8 électrons de valence au total.

Les électrons de valence sont les électrons responsables de toute la chimie. les électrons de cœur ne sont pas importants. Si la TNT est explosive, si le cyanure est un poison, si l'aspirine est efficace, si l'acier est solide, ce n'est que grâce aux électrons de valence. En effet, la comprendre les états des électrons permet de prévoir leur comportement et donc d'anticiper toute la chimie. Autrement dit, la chimie, c'est la sociologie des électrons.

Définition: Couche et sous-couche de valence

On appelle couche de valence et sous-couche(s) de valence la couche et les sous-couches qui contiennent les électrons de valence.

Exemple

On a vu que la configuration électronique du carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$. Ainsi le carbone possède 4 électrons de valence, sa couche de valence est la couche 2 et ses sous-couches de valence sont les sous-couches 2s et 2p.

III.4 Propriétés magnétiques**Définition: Electron célibataire**

Un électron est dit célibataire s'il est seul possédant le triplet (n, l, m_l) . Le contraire est un électron apparié.

Les propriétés magnétiques au niveau atomique proviennent des électrons de valence et de leur appariement ou non.

Définitions: Dia- et paramagnétisme

- Une entité ne possédant aucun électron célibataire est dite diamagnétique.
- Une entité possédant au moins un électron célibataire est dite paramagnétique.

Remarque

Par application de la règle de Hund, tout atome ou ion possédant une sous-couche en cours de remplissage est nécessairement paramagnétique.

IV La spectroscopie comme validation du modèle**Définition: Spectroscopie**

La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre rayonnement et matière.

On peut utiliser de nombreux rayonnements et on les retrouve au sein de nombreuses techniques d'analyse du quotidien :

Spectroscopie UV-visible : Analyse de la lumière visible ou ultraviolette

Spectroscopie IR : Analyse par de la lumière infra-rouge

Diffraction aux rayons X : Analyse des cristaux

Rayonnement radio-fréquence : Analyse par RMN, principe de l'IRM

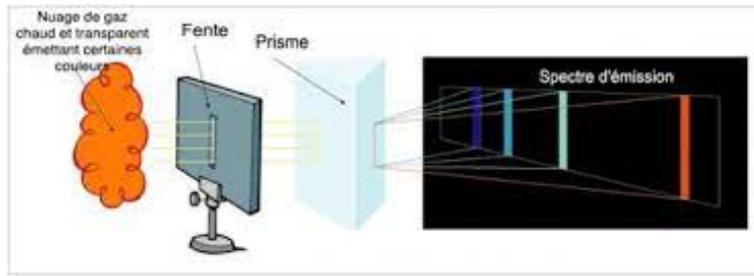
IV.1 Aspects expérimentaux**a) Observations expérimentales**

L'expérience a montré que lorsqu'un élément sous forme de gaz est chauffé, on obtient un rayonnement lumineux. Ce rayonnement dépend de l'élément étudié.

Définition: Spectre d'émission

Le spectre d'émission d'un élément est la décomposition du rayonnement émis par excitation thermique ou électrique. L'abscisse du spectre est en longueur d'onde λ .

Pour obtenir un tel spectre, il faut utiliser un système dispersif tel qu'un prisme ou un réseau. Par exemple, un arc en ciel est le spectre de la lumière émise par le soleil. Le système dispersif est une goutte d'eau qui agit comme un prisme. Le montage est donné ci-dessous :



Propriété: Spectre d'émission discret

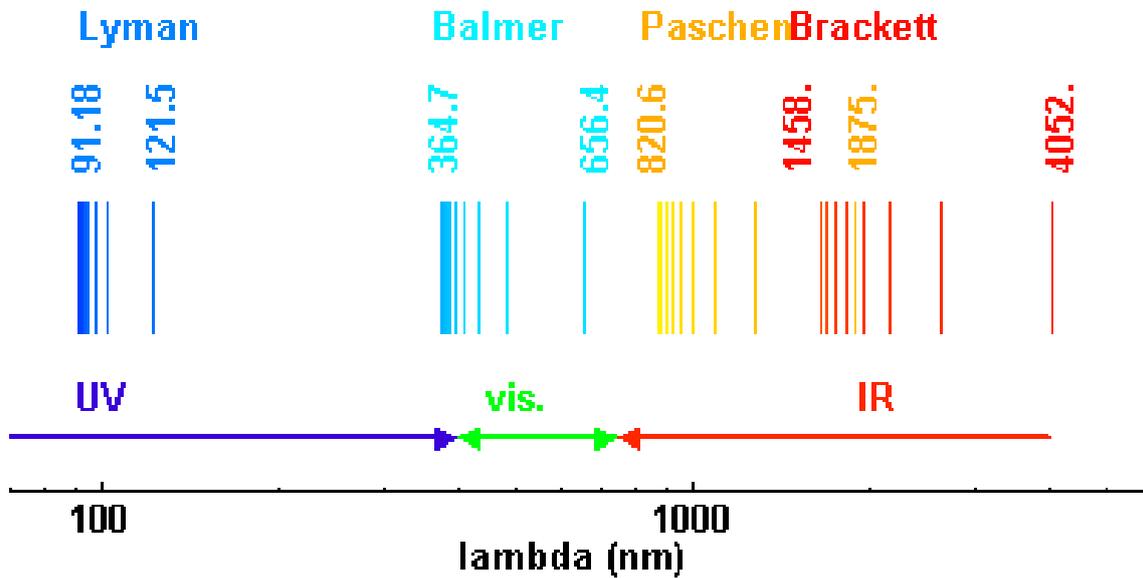
Dans le cas d'un élément pur sous forme gazeuse, son spectre d'émission est discret. C'est-à-dire qu'il se compose de raies lumineuses au milieu de bandes noires.

Remarque

Ce n'est pas le cas du soleil. En effet, le rayonnement de ce dernier n'est pas celui d'un gaz mais d'un autre modèle, le corps noir.

On a observé les spectres de différents éléments en décomposant la lumière avec un système dispersif, par exemple avec un prisme. Ces spectres ont été observés et en particulier, pour l'hydrogène, on a pu établir différentes séries de raies dont les plus connues sont :

- La série de raies de Balmer dans le domaine du visible en 1885
- La série de raies de Lyman en 1906 dans l'UV
- La série de raies de Paschen en 1909 dans l'IR.



Série de raies du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

b) Formule de Rydberg

Définition: Nombre d'onde

On appelle nombre d'onde et on note σ la grandeur :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

L'observation de ces séries de raies a conduit Rydberg à établir une formule tout à fait empirique :

Formule: Formule de Rydberg

La formule de Rydberg indique :

$$\sigma = R_H \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

avec n et p deux entiers vérifiant $p > n$.

R_H est la constante de Rydberg pour l'hydrogène : $R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$.

La donnée d'un n indique dans quelle série on se place (Balmer, Lyman, Paschen...) et la donnée d'un p indique de quelle raie dans cette série il s'agit.

IV.2 Aspects théoriques**a) La lumière : un ensemble de photons****Propriété: Dualité onde-corpuscule**

Selon les propriétés étudiées, la lumière se modélise soit comme une onde électromagnétique soit comme un faisceau de particules, les photons.

Cela signifie que pour comprendre certains phénomènes, ils faut appréhender la lumière comme une onde et en appliquer les propriétés ondulatoires. Dans d'autres cas, il faut considérer la lumière comme un ensemble de particules et la traiter comme telle. Dans le cas présent, on considérera la lumière comme des particules : des photons.

Définition: Photon

Un photon est une particule de masse nulle mais possédant une énergie E et une longueur d'onde λ . Les photons vont à la vitesse de la lumière c . On leur associe une fréquence ν .

On rappelle que c est la célérité de la lumière. Sa valeur approchée est à connaître : $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Il s'agit de la plus grande vitesse observable dans l'univers d'après la théorie de la relativité d'A. Einstein.

Formule: Relation longueur d'onde et fréquence

La longueur d'onde λ d'un photon est reliée à sa fréquence ν par la formule :

$$c = \lambda \times \nu$$

On rappelle que la fréquence se note indifféremment f ou ν . C'est l'inverse de la période. Il s'agit donc d'une grandeur associée aux propriétés ondulatoires de la lumière.

Formule: Formule de Planck

L'énergie E d'un photon peut être reliée à sa fréquence ν ou à sa longueur d'onde λ grâce à la formule de Planck :

$$E = h \times \nu$$

E est exprimée en J, h en $\text{J} \cdot \text{s}$ et ν en s^{-1} .

h est la constante de Planck et sa valeur n'est pas à connaître :

$$h = 6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) Émission d'un photon sous un stimulus externe

Considérons l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. Sa configuration électronique est alors $1s^1$. Son électron peut être excité par un stimulus (chaleur, électricité, lumière...) pour aller dans la sous-couche $2s$. On parle alors de transition depuis l'état fondamental vers le premier état excité. L'énergie nécessaire

pour l'exciter provient alors du stimulus externe. Enfin, cet électron peut se désexciter. Le surplus d'énergie est alors évacué sous forme de photon.

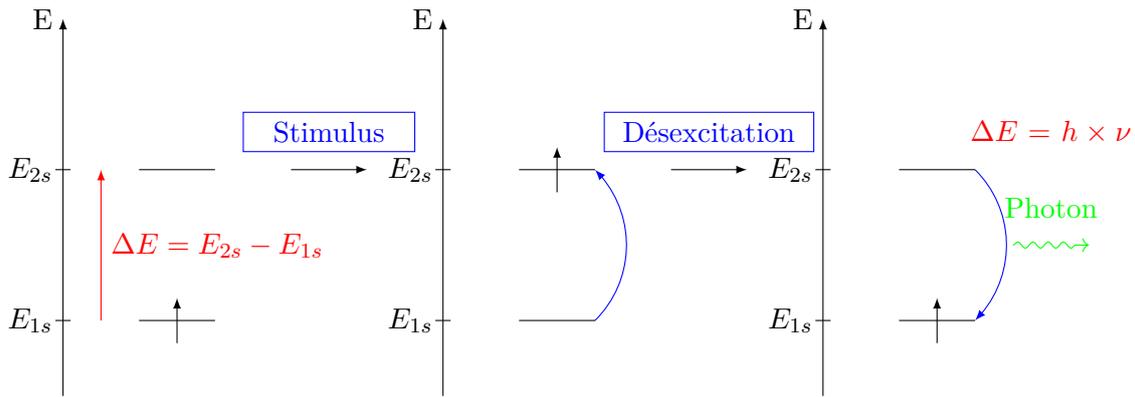


Schéma d'excitation puis de désexcitation de l'atome d'hydrogène entre la 1s et la 2s.

Formule: Energie de transition

L'énergie associée à une transition vaut :

$$\Delta E = E_{\text{Arrivée}} - E_{\text{Départ}}$$

Remarques

- Les valeurs $E_{\text{Arrivée}}$ et $E_{\text{Départ}}$ sont calculées à partir des formules pour un hydrogène ou un hydrogénoïde si elles sont applicables. Sinon, les niveaux sont donnés par l'énoncé.
- L'énergie de la transition ΔE est algébrique : elle est positive pour une excitation (le système reçoit de l'énergie comptée positivement) et négative pour une désexcitation (le système donne de l'énergie au milieu extérieur).
- Pour calculer la fréquence ou la longueur d'onde à partir de l'énergie de la transition, en utilisant la formule de Planck, il faut prendre la valeur absolue de l'énergie de transition. Une longueur d'onde négative n'existe pas.

c) Application de la conservation d'énergie

L'énergie globale d'un système se conserve. Elle peut néanmoins changer de nature. Or comme on l'a vu, l'énergie au sein d'un atome est définie par les niveaux électroniques. Ainsi passer de l'état fondamental à un état excité se fait par une variation d'énergie précise :

$$\Delta E = E_{\text{Excite}} - E_{\text{Fondamental}}$$

Cette différence correspond donc au changement d'énergie de l'électron lorsqu'il change de sous-couche suite à l'excitation. On a donc pour l'atome d'hydrogène, en indiquant n la couche de départ et p la couche d'arrivée :

$$\Delta E = E_o \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

On peut de plus appliquer la formule de Planck :

$$\lambda = \frac{h \times c}{\Delta E}$$

D'où :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{h \times c} = \frac{E_o}{h \times c} \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

On retrouve alors la formule de Rydberg qui avait été trouvée de manière empirique. On en déduit une expression théorique de la constante de Rydberg :

$$R_H = \frac{E_o}{h \times c} = \frac{13,6 \times 1,602 \times 10^{-19}}{6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8} = 1,11 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Cette application numérique correspond bien avec la valeur de la constante de Rydberg déterminée expérimentalement.

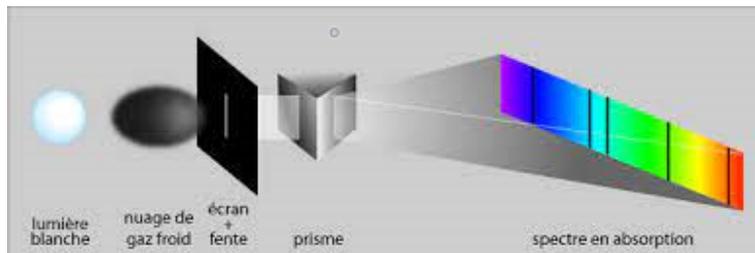
✎ Pour s'entraîner: Exercice 14

IV.3 Spectre d'absorption

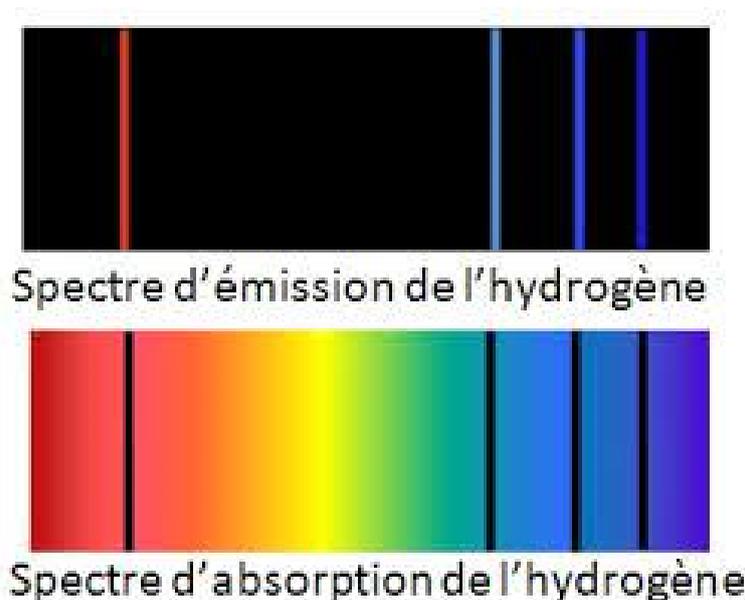
On a étudié jusqu'à présent la possibilité pour un atome d'hydrogène de créer de la lumière lorsqu'il a été excité. Le résultat est le spectre d'émission. Mais la théorie donne également la possibilité à un atome d'hydrogène à l'état fondamental d'absorber un photon et d'atteindre un état excité. A nouveau, cette absorption ne peut se faire qu'à condition que le photon absorbé possède une énergie correspondante à la différence entre deux niveaux de l'atome d'hydrogène. On retrouve donc la même condition mathématique :

$$\lambda = \frac{h \times c}{\Delta E}$$

Dans ce cas présent, il s'agit de rayonnement absorbé. En effet, l'expérience utilise une lumière blanche que l'on fait passer à travers l'échantillon d'atomes d'hydrogène qui peuvent alors interagir avec le rayonnement. Les longueurs d'onde correspondantes à des transitions possibles d'après le critère énergétique énoncé sont alors absorbées. On observe donc une raie noire centrée sur la longueur d'onde absorbée. Le montage expérimental pour obtenir un tel spectre est donné ci-dessous :



On obtient le spectre d'absorption suivant :



Remarque

Les spectres d'absorption et d'émission d'un échantillon sont complémentaires.

IV.4 Ionisation par rayonnement**Définition: Energie de première ionisation**

L'énergie de première ionisation d'un atome est l'énergie minimale à apporter pour effectuer la réaction :



L'électron étant lié au noyau par interaction électrostatique, le séparer revient à casser cette interaction, qui est stabilisante. Il faut donc apporter de l'énergie, ici grâce à des photons. On peut déterminer l'énergie minimale à fournir.

Propriété

Un électron sans interaction est considéré d'énergie nulle. Il est considéré sur une couche de " $n = +\infty$ ".

Ainsi, d'après les formules vues pour les niveaux d'énergie, un électron sur une couche " $n = +\infty$ " possède une énergie nulle.

Exemple

On veut ioniser l'atome d'hydrogène par rayonnement. Il s'agit donc de la réaction :



L'électron est dans la sous-couche 1s et possède une énergie E_1 à l'état initial.

La différence énergétique est alors :

$$E_I = \underbrace{E_\infty}_{=0} - E_1 = -E_1$$

Il suffit alors d'appliquer la formule de l'énergie de l'atome d'hydrogène pour trouver :

$$E_I = E_o = 13,6 \text{ eV}$$

✎ Pour s'entraîner: Exercice 13