

# Chapitre 1 : Atomes et éléments

## 1. Structure d'un atome

### 1.1. Premier modèle

Un atome est constitué d'un noyau sphérique autour duquel gravitent un ou plusieurs électrons (cortège électronique). Le noyau, chargé positivement, est de très faible dimension ( $10^{-14} m$ ) vis à vis de l'atome ( $10^{-10} m$ ). Le cortège électronique est quant à lui chargé négativement.

L'atome étant électriquement neutre, les charges électriques du noyau et du cortège sont opposées et se compensent.

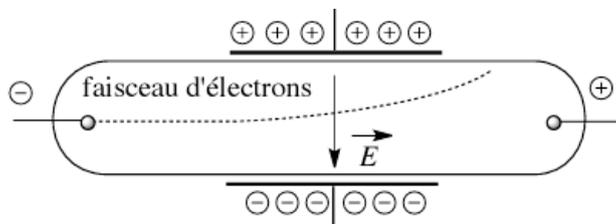
On a alors :

- un noyau constitué de nucléons,  $N$  neutrons et  $Z$  protons
  - un cortège électronique constitué de  $Z$  électrons
- $Z$  est appelé numéro atomique et  $A = N + Z$  nombre de masse.

On pourra alors noter un atome  ${}^A_Z X$ .

### 1.2. L'électron

Ses caractéristiques ont été mises en évidence par différentes expériences à la fin du XIXe et début du XXe siècle. On peut citer par exemple l'expérience de Thomson qui permet de montrer que l'électron était une particule de charge négative puisque déviée par la présence d'un champ électrique créé par un condensateur plan, déviation qui s'effectue vers l'armature chargée positivement.



D'autres expériences ont permis de mesurer dans un premier temps le rapport  $\frac{e}{m_e}$  (expérience de Thomson avec des bobines de Helmholtz) puis de la charge élémentaire  $e$  (expérience de Milikan).

On retiendra que l'électron constitue la particule élémentaire négative fondamentale

$$q = -e = -1,6 \times 10^{-19} C ; m_e = 9,1095 \times 10^{-31} kg$$

### 1.3. Le noyau atomique

La mise en évidence expérimentale de l'existence d'un noyau atomique de faible dimension par rapport à l'atome fut réalisée par Rutherford (1910). Pour cela, il utilise un faisceau de particules  $\alpha$  afin de bombarder une feuille d'or.

Vidéo

Au lieu de rebondir sur la feuille, la majorité des particules  $\alpha$  traversent la feuille sans être déviées. Seules quelques unes d'entre elles voient leur trajectoire modifiée par collision avec la matière, certaines revenant même en sens inverse.

On conclut de l'expérience de Rutherford que la matière contient beaucoup de vide et que la masse d'un atome est concentrée dans un volume de faibles dimensions par rapport à celles de l'atome. On dit de la matière qu'elle a une structure lacunaire.

D'autres expériences ont permis de mettre en évidence les nucléons :

- le proton

$$q = +e = +1,6 \times 10^{-19} \text{ C} ; m_p = 1,6726 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

- le neutron

$$q = 0 ; m_n = 1,6749 \times 10^{-27} \text{ kg} \approx m_p$$

Remarque : les nucléons sont plus de mille fois plus lourds qu'un électron ce qui explique que la quasi-totalité de la masse d'un atome soit concentrée dans son noyau.

Ex : calculer la masse relative d'un noyau pour un atome de carbone  ${}^{12}_6\text{C}$ .

Sol : dans un atome de  ${}^{12}_6\text{C}$ , on trouve 6 électrons, 6 protons et 6 neutrons soit

$$m_{\text{atome}} = 2,009047 \times 10^{-26} \text{ kg} ; m_{\text{noyau}} = 2,0085 \times 10^{-26} \text{ kg} ; \frac{m_{\text{noyau}}}{m_{\text{atome}}} = 99,97 \%$$

On sait que l'interaction coulombienne entre deux particules chargées répond aux règles suivantes :

- ✓ deux particules de charges électriques de même signe se repoussent
- ✓ deux particules de charges électriques de signes opposés s'attirent

Si aucune autre interaction n'était prise en compte, les protons devraient tous se repousser et le noyau se disloquerait.

La cohésion du noyau est par conséquent assurée par une autre interaction dite forte (forces attractives très intenses et de courte portée).

### 1.3. Notion d'élément chimique

On définit un élément chimique par la donnée du numéro atomique  $Z$  définissant ainsi le nombre d'électrons et de protons de l'atome.

Exemple : l'élément oxygène correspond à  $Z = 8$ , soit 8 électrons et 8 protons.

Pour un élément chimique donné, on peut trouver des atomes de même numéro atomique  $Z$  mais de nombres de masse  $A$  différents. On parle alors d'isotopes. Leur différence réside dans leurs noyaux avec un nombre de neutrons ( $A - Z$ ) différents.

Exemple : l'élément oxygène existe soit trois formes isotopiques  ${}^{16}_8\text{O}$ ,  ${}^{17}_8\text{O}$  et  ${}^{18}_8\text{O}$

Les noyaux des différents isotopes d'un élément chimique ne présentent pas tous la même stabilité. Il en résulte qu'à l'état naturel, les isotopes ne sont pas tous représentés dans les mêmes proportions. On définit ainsi l'abondance isotopique comme le pourcentage massique d'un isotope dans un échantillon.

Exemple : dans le cas de l'oxygène, on a

$$x({}^{16}_8\text{O}) = 99,76 \% ; x({}^{17}_8\text{O}) = 0,04 \% ; x({}^{18}_8\text{O}) = 0,2 \%$$

### 1.4. Vocabulaire

Des notions vues précédemment découlent les définitions suivantes :

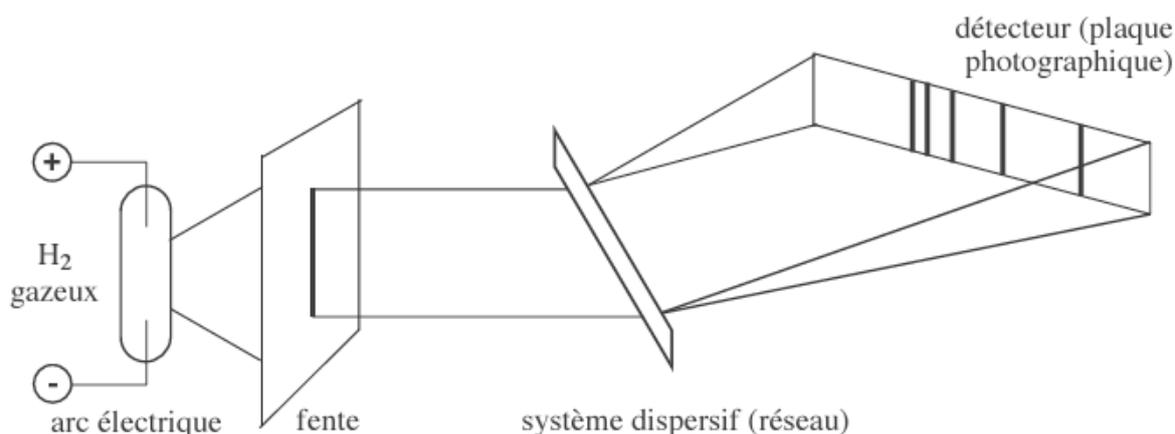
- corps pur simple : n'est composé que d'un seul élément chimique ( $\text{C}_{(s)}$ ,  $\text{O}_{2(g)}$ ,  $\text{O}_{3(g)}$  ...)
- corps pur composé : est composé de plusieurs éléments chimiques ( $\text{CO}_{2(g)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  ...)
- espèce chimique : elle sera caractérisée par une formule, un aspect et des propriétés physico-chimiques.
- entité chimique : composante d'une espèce chimique (ion, atome, molécule, radical...)

## 2. Quantification de l'énergie

### 2.1. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

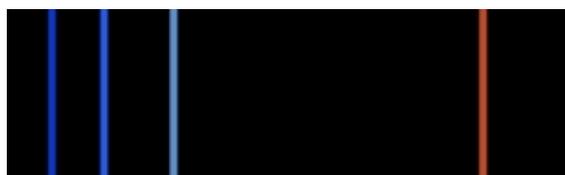
Si on s'en tient au premier modèle de l'atome vu au paragraphe précédent, les électrons tournent autour du noyau sous l'action de la force Coulombienne. L'énergie associée à l'atome devrait donc varier de manière continue (en diminuant à mesure que l'électron s'éloigne du noyau).

On soumet une ampoule remplie de dihydrogène gazeux à un arc électrique ce qui ionise partiellement les molécules de  $\text{H}_{2(g)}$ . Les ions sont accélérés par une différence de potentiel entre les deux électrodes de l'ampoule et percutent à grande vitesse les molécules de  $\text{H}_{2(g)}$  donnant ainsi naissance à des atomes d'hydrogène avec un excédent d'énergie. Ceux-ci la libèrent sous forme de lumière ; on dit qu'ils se déséxcitent.

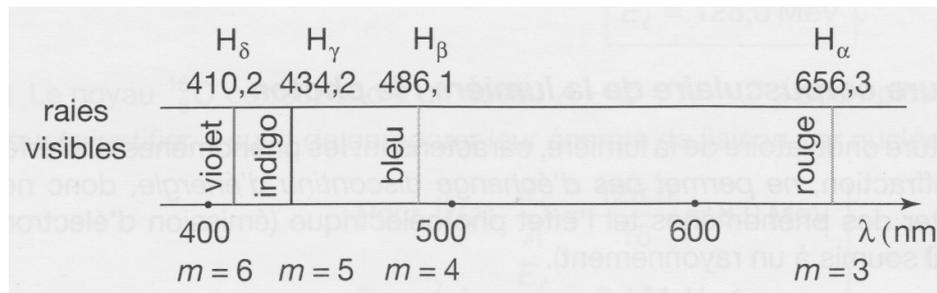


On place un système dispersif afin de décomposer la lumière émise par l'ampoule.

On observe une série de raies appelée spectre d'émission de l'atome d'hydrogène qui diffère du spectre continu de la lumière blanche.



Le spectre se compose de quatre raies dans le visible et d'autres raies dans l'UV et l'IR.



Balmer (puis Rydberg) a vérifié que les longueurs d'onde des raies correspondaient à la relation :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

avec  $m$  entier et  $m \geq 3$ .  $R_H$  est une constante appelée constante de Rydberg relative à l'hydrogène.

En exploitant les raies du spectre de l'atome d'hydrogène figurant dans l'ultraviolet et l'infrarouge, Ritz généralisa la formule de Balmer

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

avec  $(m, n)$  entiers et  $m \geq n + 1$ .

## 2.2. Postulat de Bohr

Afin d'expliquer les résultats précédents, Bohr suggère que l'atome d'hydrogène ne peut exister que dans certains états, caractérisés par un niveau d'énergie quantifié par un nombre entier  $n \in \mathbb{N}^*$ . Les raies d'émission sont alors interprétées comme des photons émis lorsque l'atome passe d'un niveau d'énergie à un autre.

On peut ainsi écrire :

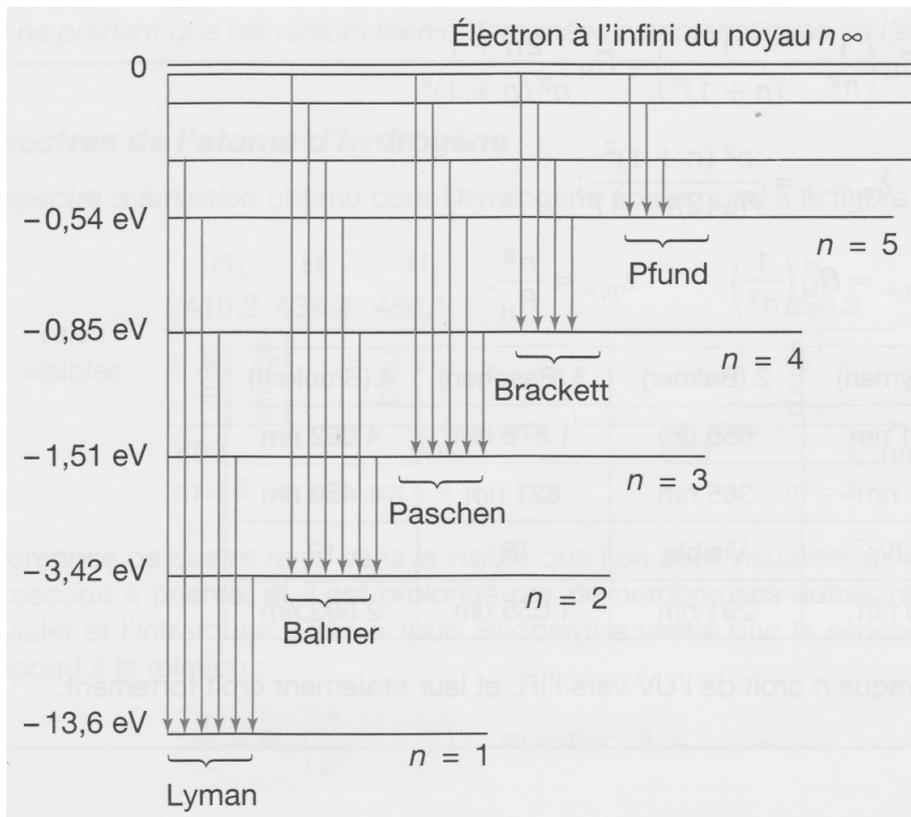
$$h\nu_{n,m} = E_m - E_n = \frac{hc}{\lambda_{n,m}}$$

En reprenant la formule de Balmer, on a

$$E_n = -hcR_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) + E_m$$

On prend pour convention  $E_\infty = 0$  soit en effectuant  $m \rightarrow \infty$  :

$$E_n = -\frac{hcR_H}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ en eV}$$



### 2.3. Généralisation aux hydrogénoïdes

Un hydrogénoïde est un ion monoatomique possédant un noyau de charge  $+Ze$  et un seul électron.

exemples :  ${}^4_2\text{He}^+$  ;  ${}^7_3\text{Li}^{2+}$

Les expériences de spectroscopie pour un hydrogénoïde  $X$  présentent des résultats analogues à ceux obtenus pour l'atome d'hydrogène à condition de remplacer dans la formule de Ritz  $R_H$  par

$$R_X = Z^2 R_H$$

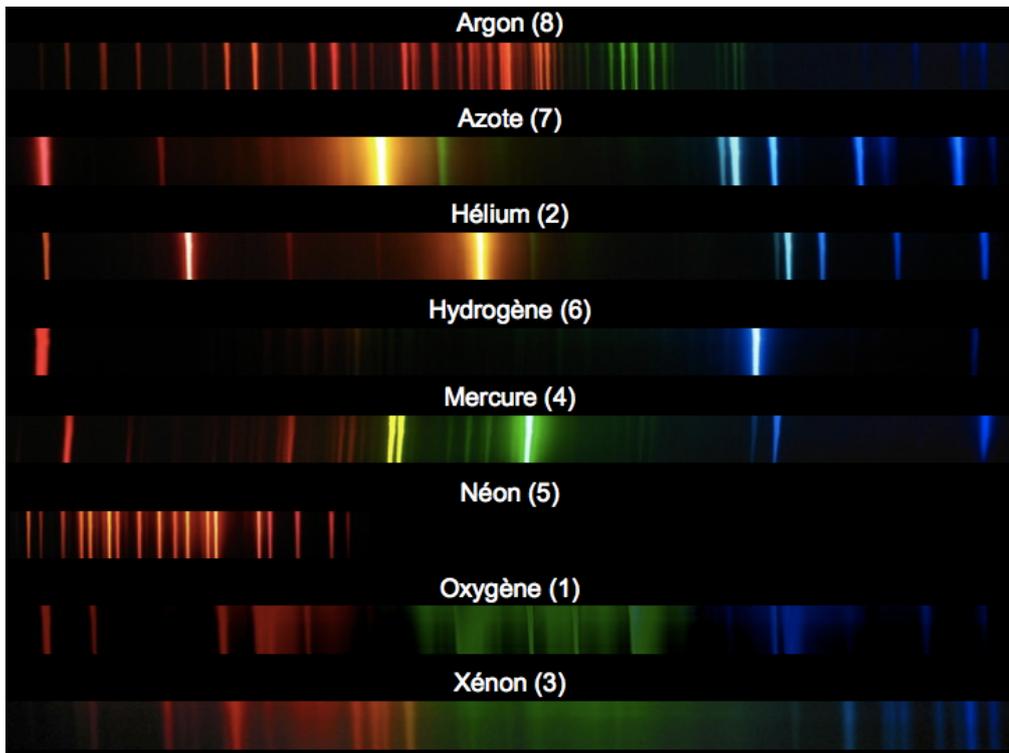
On en déduit que les hydrogénoïdes ont une énergie quantifiée telle que

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} Z^2 \text{ en eV}$$

## 3. Modèle en couche

### 3.1. Spectroscopie des atomes polyélectroniques

Les spectres obtenus pour des atomes polyélectroniques sont plus complexes que pour l'atome d'hydrogène. Ils ne peuvent être interprétés par le modèle de Bohr avec un seul nombre quantique  $n$ .



Il est nécessaire d'introduire des sous-niveaux énergétiques et donc de nouveaux nombres quantiques ; ce nouveau modèle quantique de l'atome est appelé modèle en couche.

### 3.2. Nombres quantiques $n, l, m_l$

En physique quantique, le mouvement des électrons autour du noyau sera associée à des fonctions statistiques appelées orbitales atomiques  $\psi(x,y,z,t)$  traduisant la probabilité de présence d'un électron en un point  $M(x,y,z)$  à l'instant  $t$ .

Les expressions de ces fonctions font intervenir un triplet de nombres quantiques notés  $n, l, m_l$ .

- nombre quantique principal  $n$  ( $n \in \mathbb{N}^*$ ) : il détermine la couche quantique à laquelle appartient l'électron ; à chaque couche est associée une lettre

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

- nombre quantique secondaire ou azimutal  $l$  ( $0 \leq l \leq n-1$ ) : il détermine la sous-couche à laquelle appartient l'électron ; à chaque sous-couche est associée à une lettre

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

La forme de l'orbitale atomique dépendra beaucoup de la valeur de  $l$ .

- nombre quantique tertiaire ou magnétique  $m_l$  ( $-l \leq m_l \leq l$ ) : ce nombre quantique qui prend  $2l+1$  valeurs possibles n'intervient pas dans l'expression de l'énergie. Il caractérise la possible dégénérescence d'un niveau d'énergie.

exemples :

- pour  $n = 1$  et  $l = 0$ , il n'existe qu'une valeur possible pour  $m_l$  ( $m_l = 0$ ) soit une seul triplet  $(1,0,0)$  et donc une seule O.A
- pour  $n = 2$  et  $l = 1$ , il existe trois valeurs possibles pour  $m_l$  ( $m_l = -1; 0; 1$ ) soit trois triplets et trois O.A ; on dit de ce niveau qu'il est dégénéré

### 3.3. Nombre quantique $m_s$

Malgré l'introduction du modèle en couche, il demeure que certains détails des spectres (doublet de raies) ne peuvent être expliqués sans introduire un quatrième nombre quantique.

Exemple : le doublet du sodium  $\lambda = (589 \text{ nm} ; 589,6 \text{ nm})$

Les physiciens Stern et Gerlach mettent en évidence l'existence d'un moment magnétique intrinsèque pour l'électron.

Vidéo

Ce dernier peut être interprété comme la conséquence d'une rotation de l'électron sur lui-même. Le mouvement orbital de l'électron autour du noyau implique un moment cinétique orbital  $\vec{L}$  qui est quantifié  $(l, m_l)$ . La rotation sur lui-même de l'électron induit donc un moment intrinsèque  $\vec{S}$  lui aussi quantifié  $(s, m_s)$ .

Par analogie avec les nombres quantiques  $l$  et  $m_l$ , le spin de l'électron, noté  $s$  et le nombre quantique magnétique de spin, noté  $m_s$ , sont tels que :

$$-s \leq m_s \leq +s$$

soit  $2s + 1$  valeurs.

L'expérience fournit  $2s + 1 = 2$  soit

$$s = \frac{1}{2} \text{ et } m_s = \pm \frac{1}{2}$$

### 3.3. Etat électronique

L'état de tout électron est donc défini par les quatre nombres quantiques  $(n, l, m_l, m_s)$ .

Pour une valeur de  $n$  donnée, on a :

$$2 \times \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$$

La population électronique du niveau  $n$  est donc  $2n^2$ .

## 4. Configuration électronique des atomes

### 4.1. Définition

Établir la configuration électronique d'un atome, c'est trouver la répartition des électrons au sein des différentes orbitales possibles  $(1s, 2s, 2p, \dots)$ . Pour chaque orbitale, on indique en exposant le nombre d'électrons qui l'occupent.

exemple : pour l'azote  $N$  ( $Z = 7$ ), on a  $1s^2 2s^2 2p^3$

La somme des exposant doit donc être égale au numéro atomique  $Z$ .

La configuration électronique peut varier suivant l'état excité ou non de l'atome (ou de l'ion). Les règles fournies dans le paragraphe suivant permettent d'établir la configuration électronique fondamentale.

#### 4.2. Principes d'élaboration

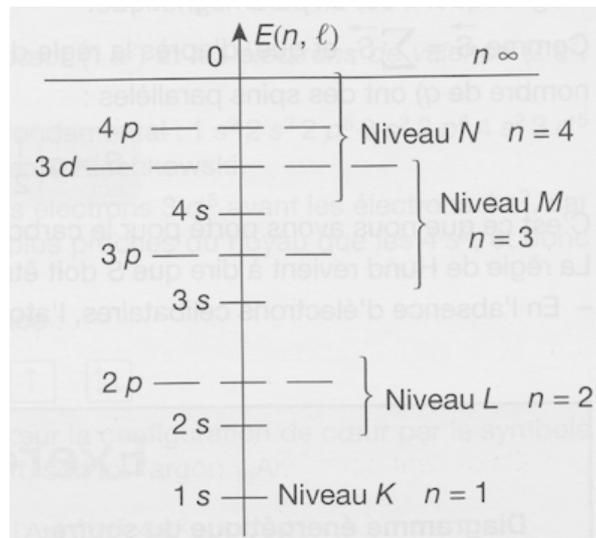
- principe d'exclusion de Pauli : deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques ( $n, l, m_l, m_s$ ) identiques

Ainsi, une orbitale atomique ( $n, l, m_l$ ) donnée pourra contenir :

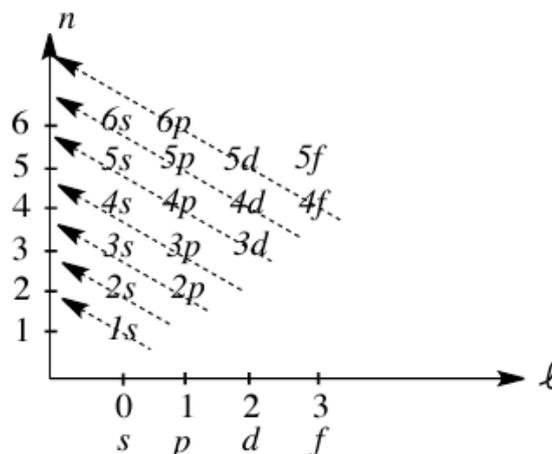
- un électron célibataire  $\uparrow$
- deux électrons appariés de spins opposés (ou antiparallèles)  $\uparrow\downarrow$

- principe de stabilité (règle de Klechkowski) : l'énergie  $E_{n,l}$  est une fonction croissante de  $n+l$  et, pour deux valeurs semblables de  $n+l$ , une fonction croissante de  $n$ .

On a ainsi le diagramme énergétique :

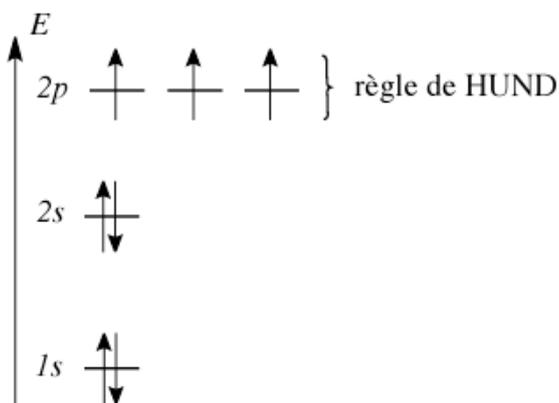


L'ordre de niveaux d'énergie peut être retrouver par la moyen suivant :



- principe de remplissage (règle de Hund) : les électrons occupent les orbitales atomiques dans l'ordre des énergies croissantes. Lorsqu'un niveau d'énergie est dégénéré, c'est-à-dire qu'il existe plusieurs orbitales atomiques associées au niveau ( $2p$ ,  $3p$ ,  $3d$  ...), l'état de plus basse énergie est obtenu en occupant un maximum d'orbitales, les spins d'électrons non appariés étant parallèles.

exemple : pour l'azote  $N$  ( $Z = 7$ ), on a  $1s^2 2s^2 2p^3$



Ex : donner la configuration électronique du chlore  $Cl$  ( $Z = 17$ ).

Sol :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  avec  $3p^5$  ↑↓ ↑↓ ↑

Il existe quelques rares exceptions n'obéissant pas à la règle de Klechkowski mais ils ne sont pas à connaître.

- pour le cuivre ( $Z = 29$ ), on devrait avoir la configuration électronique suivante  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$ . Toutefois, une sous-couche  $d$  saturée étant plus stable qu'une sous-couche  $s$  saturée, on a  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
- pour le chrome ( $Z = 24$ ), on devrait avoir la configuration électronique suivante  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ . Toutefois, une sous-couche  $d$  à demi-remplie par des électrons de spins parallèles étant plus stable qu'une sous-couche  $s$  saturée, on a  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

### 4.3. Électrons de coeur et de valence

Les propriétés chimiques d'un élément sont liées aux électrons périphériques qui sont peu liés au noyau.

On distingue ainsi deux catégories d'électrons :

- les électrons de coeur (internes et peu engagés dans la réactivité chimique)
- les électrons de valence (qui régissent la réactivité)

On définit les électrons de valence comme les électrons dont le nombre quantique  $n$  est le plus élevé auxquels s'ajoutent les éventuels électrons d'une sous-couche non saturée.

Les électrons restants sont appelés électrons de coeur.

Exemple : pour l'azote, on a 5 électrons de valence ( $2s^2 2p^3$ )

Ex : donner la configuration électronique du fer  $Fe$  ( $Z = 26$ ). Combien d'électrons de valence possède cet élément ?

Sol :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

avec  $3d^6$



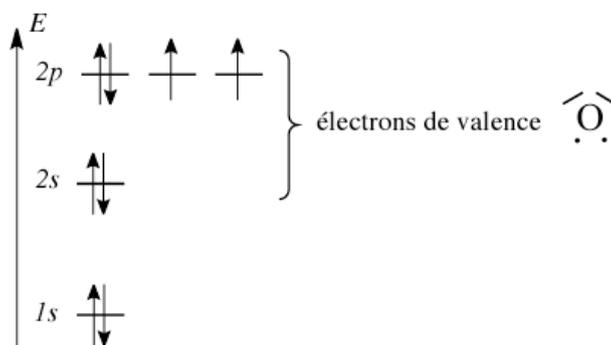
le fer possède 8 électrons de valence ( $3d^6 4s^2$ )

#### 4.4. Représentation de Lewis

La représentation de Lewis obéit aux règles suivantes :

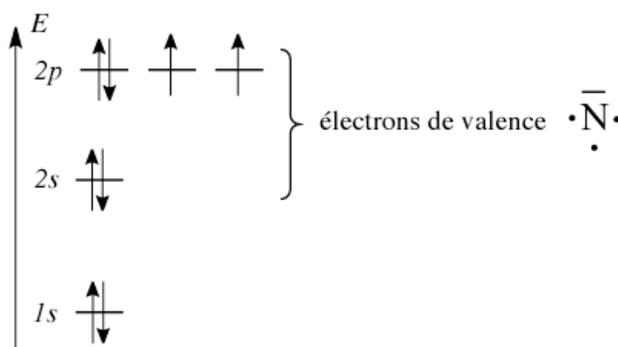
- le noyau et les électrons de coeur sont contenus dans le symbole  $X$  de l'atome
- les électrons de valence sont notés avec un point s'ils sont célibataires ou avec un tiret s'ils sont appariés (on parle de doublet d'électrons)

exemple : pour l'oxygène ( $Z = 8$ ), on obtient :



Ex : donner la représentation de Lewis de l'azote  $N$  ( $Z = 7$ ).

Sol :



#### 4.5. Propriétés magnétiques de la matière

On observe deux comportements de la matière en présence d'un champ magnétique externe :

- le diamagnétisme : la matière ne possède pas de moment magnétique permanent ce qui se traduit par un déplacement de la matière vers les zones de champ faible
- le paramagnétisme : certains constituants de la matière présentent des moments magnétiques permanents mais ceux-ci étant orientés de manière aléatoire, la matière présente un moment magnétique nul. Sous l'action d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques permanents tendent à s'aligner avec celui-ci ; cela se traduit par un déplacement de la matière vers les zones de champ fort

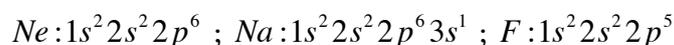
Le paramagnétisme est lié à l'existence d'électrons célibataires. Un atome ne présentant que des électrons appariés sera ainsi diamagnétique.

## 5. Configuration électronique d'un ion

### 5.1. Formation des ions

Mis à part les gaz nobles dont la couche de valence est saturée, la plupart des atomes présentent une configuration électronique externe comportant des lacunes. Ils peuvent ainsi aisément former des ions qui ont des couches ou sous-couches saturées et qui seront plus stables.

exemple : afin d'avoir la même configuration électronique que le néon ( $Z(\text{Ne})=10$ ) qui est très stable, le fluor ( $Z(\text{F})=9$ ) forme l'anion  $\text{F}^-$  par capture d'un électron et le sodium ( $Z(\text{Na})=11$ ) forme le cation  $\text{Na}^+$  en cédant un électron.



Le sodium perdra donc l'électron de la sous-couche  $3s$  et l'électron capté par le fluor viendra compléter la sous-couche  $2p$ .

### 5.2. Cas des métaux de transition

La règle de Klechkowski impose de remplir le niveau  $4s$  avant le niveau  $3d$ . Ceci étant, les électrons  $4s$  sont plus éloignés du noyau que les électrons  $3d$  qui sont donc plus liés. Les électrons  $4s$  étant les moins retenus sont les plus faciles à arracher.

Ainsi, lors de la formation d'un ion pour un métal de transition, ce sont les électrons  $4s$  qui sont arrachés en premier.

exemple : le fer ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ )

### 5.3. Établir la configuration électronique d'un ion

Pour écrire la configuration électronique d'un ion, on écrit dans un premier temps celle de l'atome correspondant. Puis, on applique l'une des règles suivantes :

- on enlève les électrons de la couche occupée de  $n$  le plus grand pour former un cation
- on rajoute les électrons sur la couche vacante de  $n$  le plus faible pour obtenir un anion