

# Chapitre I : Les Atomes

## A - Les Constituants de l'atome

### Notion d'élément

Un élément est caractérisé par son nom (X)  
ou son numéro atomique (Z)

Ainsi l'élément C (carbone) est l'élément 6

### Notion d'isotope

Pour un numéro atomique donné, un isotope est caractérisé  
par son nombre de masse (chaque isotope est un nucléide)

$^{14}\text{C}$  possède donc 2 neutrons de plus que  $^{12}\text{C}$

### Notion d'ion

Un ion est une entité chargée, on distingue  
les **cations** : chargés positivement (perte d'électron)  
les **anions** : chargés négativement (gain d'électron)

### Notations



X : élément considéré

Z : nombre de protons (et d'électrons)  
numéro atomique

N : nombre de neutron

A : nombre de masse ( $A = Z + N$ )

q : nombre de charge

## B - Nombres quantiques et orbitales atomiques

**Le principe d'incertitude d'Heisenberg** : On ne peut connaître avec précision la position et la quantité de mouvement d'un corpuscule avec précision

$$\Delta X \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2m\pi}$$

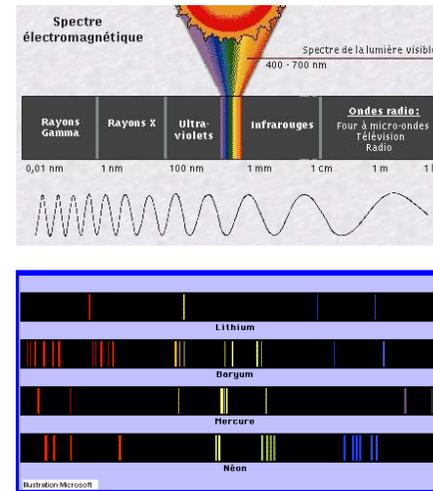
Rayon d'un atome :  $\approx 1 \text{ \AA} = 1.10^{-10} \text{ m}$   
 Vitesse d'un électron :  $v \approx 2,2.10^6 \text{ m.s}^{-1}$

On considère que pour que l'électron soit dans l'atome, on doit connaître sa position à 0.005 nm près (5-10% d'erreur)

$$\text{A.N. : } \Delta v \geq 2,32.10^7 \text{ m.s}^{-1}$$

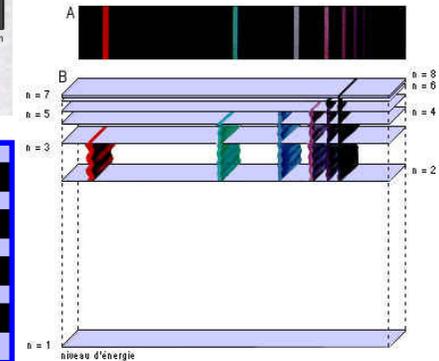
**On ne peut plus parler de trajectoire; on introduit la notion de probabilité de présence**

## Spectre de raies.



## Transitions d'états

Les énergies sont quantifiées



## Transitions d'états

**Energie des électrons des atomes d'hydrogène**

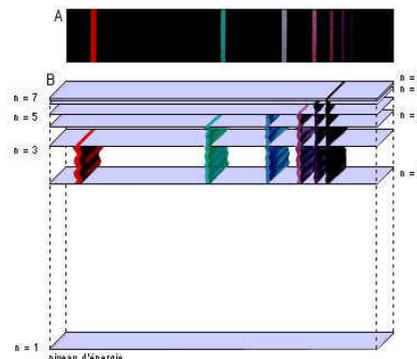
$$E_n = - \frac{R_H \cdot h \cdot c}{n^2}$$

**Extension aux atomes hydrogénoïdes**

Atome hydrogénoïde : même structure électronique que l'atome d'hydrogène: 1 électron

$$E_n = - R_H \cdot h \cdot c \frac{Z^2}{n^2}$$

Les énergies sont quantifiées



## Formalisme Physique : Equation de Schrödinger

$$H \psi = E \psi$$

$H$  : opérateur hamiltonien

Les solutions sont de la forme :  $\Psi = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$

$R_{n,l}$  : partie radiale, fonction de n et l

$Y_{l,m}$  : partie angulaire, fonction de l et m

## Apparition de nombres quantiques

$n$  : nombre quantique principal  $n \in \mathbb{N}^*$

$l$  : nombre quantique secondaire  $0 \leq l < n ; l \in \mathbb{N}$

$m$  : nombre quantique magnétique  $-l \leq m \leq l ; m \in \mathbb{Z}$

$m_s$  ou  $s$  : spin  $m_s = \pm 1/2$

## Nomenclature et nombres des orbitales atomiques

l =	0	1	2	3
m =	0	-1 0 +1	-2 -1 0 +1 +2	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3
n = 1	□			
n = 2	□	□ □ □		
n = 3	□	□ □ □	□ □ □ □ □	
n = 4	□	□ □ □	□ □ □ □ □	□ □ □ □ □ □ □
	s	p	d	f

Le nombre d'orbitales associées aux valeurs de l correspond à une dégénérescence des états énergétiques permis

Exemples de notation :  $n = 1; l = 0 : 1s$   
 $n = 3; l = 2 : 3d$   
 $n = 5; l = 3 : 5f$

## Remplissage

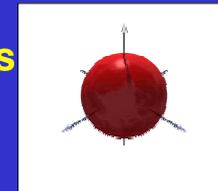
**Règle de Pauli** : dans un atome, deux électrons doivent différer par au moins la valeur d'un nombre quantique.

**Règle de Hund** : pour des états de même énergie, les électrons se placent à raison de 1 par case, avec la même valeur de spin et ne s'apparient en doublet que s'ils sont plus nombreux que les états.

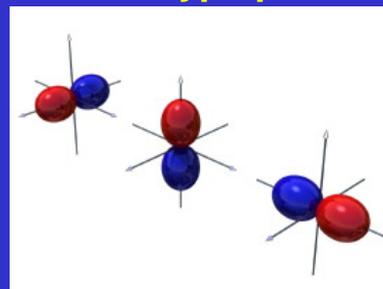
**(Règle de Klechkowski) ou règle du (n+l) minimal** : parmi les couches encore vides, la première à se remplir est celle pour laquelle la valeur de (n+l) est la plus petite. Dans le cas d'une indétermination, celle qui a le n le plus petit se remplit la première.

## Orbitales atomiques

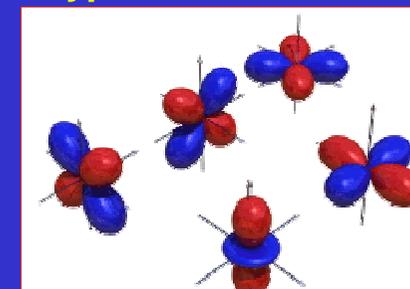
type s



type p



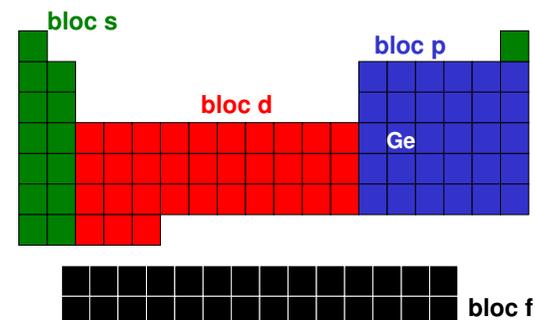
type d



**Remplissage** : Structure électronique de Ge (Z = 32)

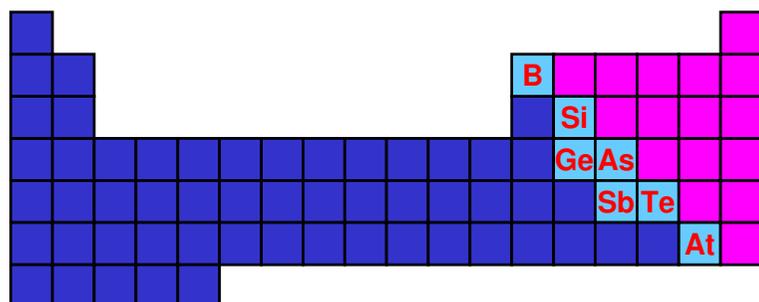
Ordre de remplissage:  $1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s \dots$

Pour Ge, on écrit :  ${}_{32}\text{Ge} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$





## Familles d'éléments atomiques : les métaux



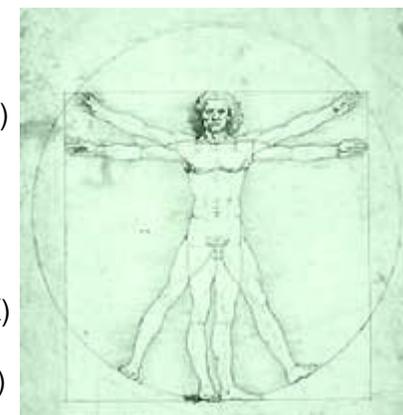
- métaux
- semi-métaux
- non métaux

### 97,5 % du poids

- 65 % oxygène (O)
- 18 % carbone (C)
- 10 % hydrogène (H)
- 3 % azote (N)
- 1,5 % calcium (Ca)

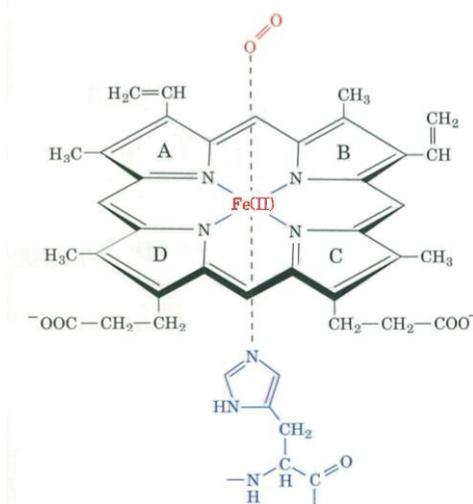
### 1,75 % du poids

- 1 % phosphore (P)
- 0,2 % potassium (K)
- 0,25 % soufre (S)
- 0,15 % sodium (Na)
- 0,15 % chlore (Cl)

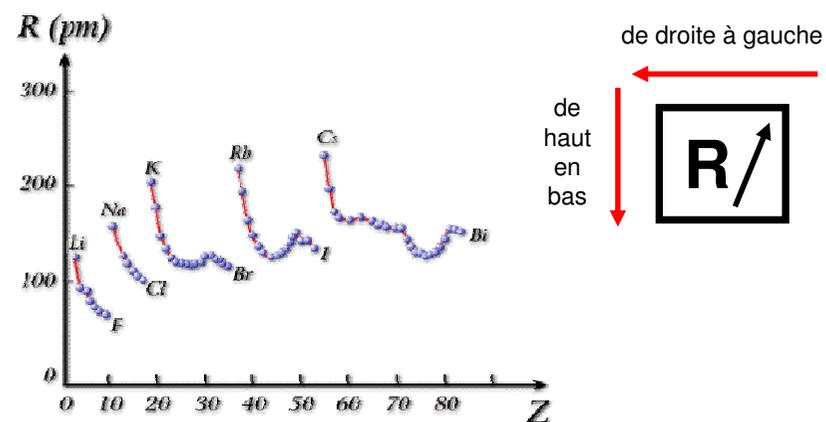


### 0,75 % du poids, oligo-éléments

magnésium (Mg)-fluor (F)-fer (Fe)-silicium (Si)-zinc (Zn)-cuivre (Cu)-iode (I)-étain (Sn)-sélénium (Se)-vanadium (V)-manganèse (Mn)-molybdène (Mo)-chrome (Cr)-cobalt (Co)-nickel (Ni)

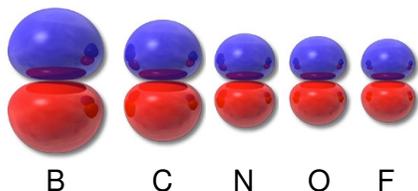


## Evolution du rayon atomique

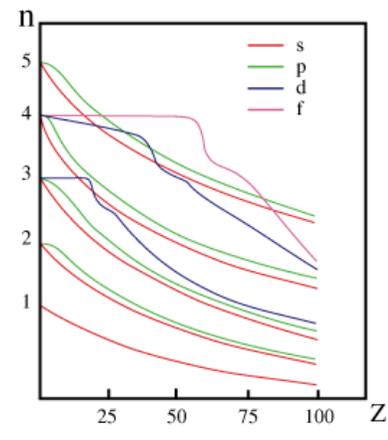


Il y a donc globalement une augmentation de l'attraction exercée sur les électrons externes et une réduction de la taille de l'atome le long de la période de gauche à droite

### Taille des orbitales en fonction de Z



### Energie des orbitales en fonction de Z



### Energies d'ionisation

Il s'agit des énergies associées aux réactions suivantes :



Ces énergies sont toujours positives car il faut fournir de l'énergie pour arracher l'électron à l'attraction, du noyau

### Energies d'ionisation : exemple du carbone



Expérimentalement on trouve  $E = 11,26 \text{ eV}$

On constate une augmentation des énergies d'ionisation avec le degré d'ionisation :

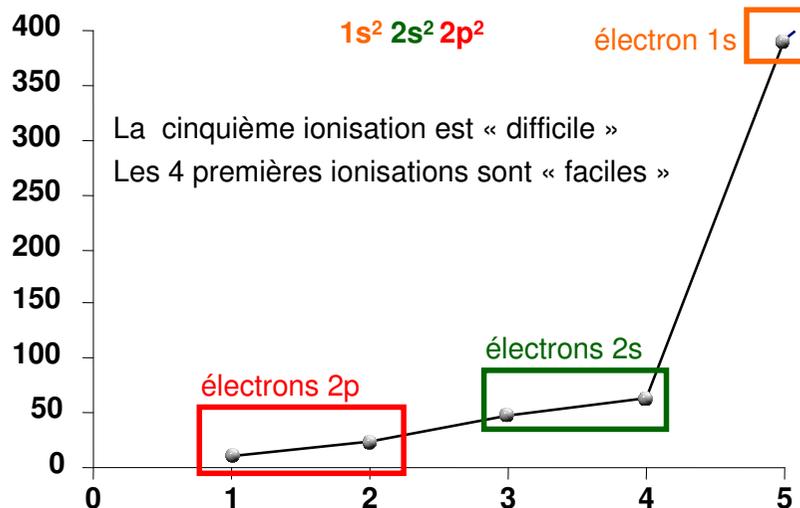
$$E.I_1 < E.I_2 < E.I_3 \dots$$

#### Pour le Carbone

1	2	3	4	5	6
11,26	24,38	47,89	64,49	392,07	489,98

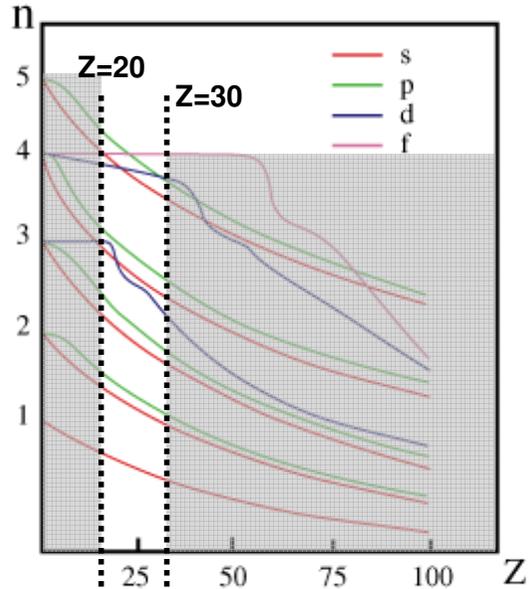
Les électrons partent dans l'ordre inverse de leur énergie.

### Energies d'ionisation : exemple du carbone



## Energies d'ionisation

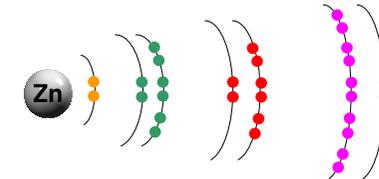
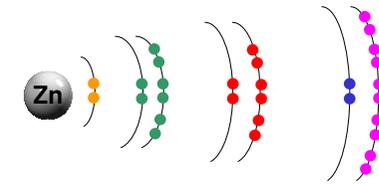
Energie des orbitales en fonction de Z



Inversion des énergies des orbitales 4s et 3d

## Energies d'ionisation : ordre d'arrachement des métaux de transition

Exemple du Zinc  
Z = 30

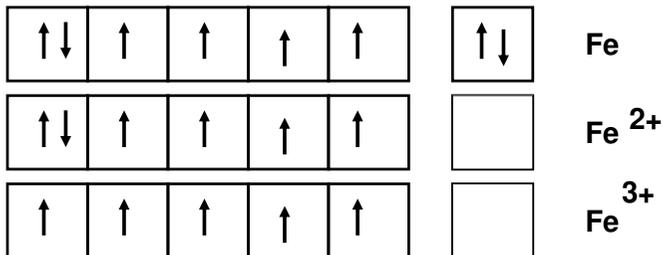


Les électrons 4s seront arrachés les premiers.

## Energies d'ionisation : ordre d'arrachement des métaux de transition

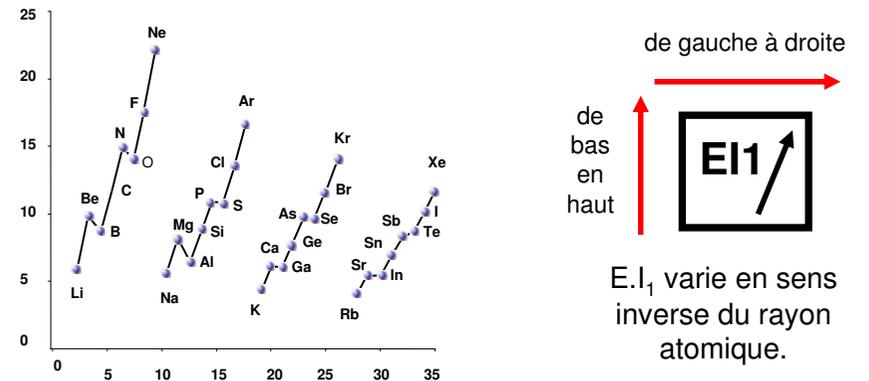
Ce résultat est du reste valable pour tous les éléments du bloc d

Exemple du fer  $Z = 26 = 18 + 8 \Rightarrow {}_{18}[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$



Couche demi remplie = stabilité

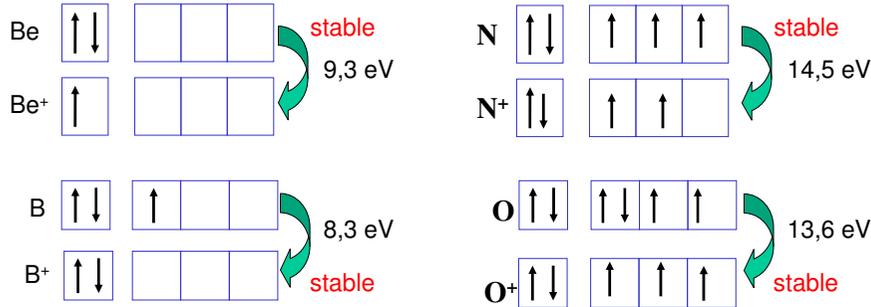
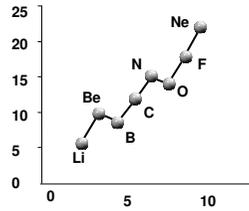
## Energies de première ionisation : évolution périodique



- dans une même ligne E.I1 augmente de gauche à droite
- dans une même colonne E.I1 diminue de haut en bas

## Energies de première ionisation : évolution périodique

Evolutions le long d'une période



## Affinité électronique

C'est l'énergie de la réaction de fixation d'un électron à l'atome neutre pour obtenir un anion.



L'affinité électronique est généralement négative. On la note A.E. Dans la pratique, on considère la réaction inverse :



Les affinités électroniques sont difficilement mesurables expérimentalement. Généralement seule la première est connue.

## Energies d'ionisation : conclusions

Il est très facile d'arracher un électron d'un atome de la première colonne

Il est très difficile d'arracher un électron d'un atome de la dernière colonne

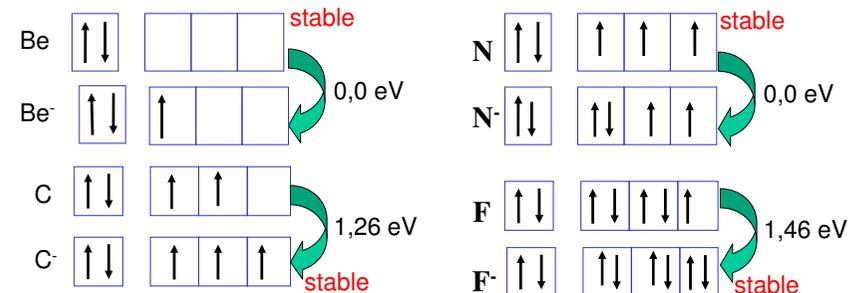
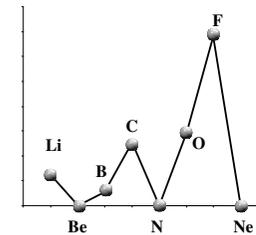
## Conclusions : stabilité des Anions et Cations

Un atome aura tendance à prendre la configuration électronique du gaz rare le plus proche

Plus généralement, un atome aura tendance à prendre une configuration pour laquelle la sous-couche en cours de remplissage est totalement pleine ou totalement vide

## Affinité électronique

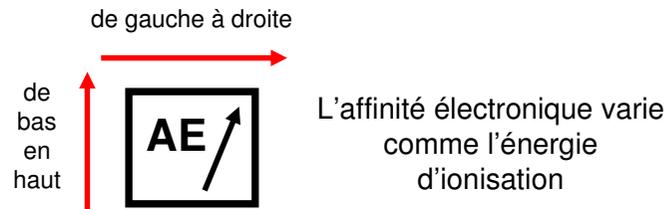
Evolutions le long d'une période



## Conclusions générales

Il est difficile de rajouter un électron à un atome possédant une couche ou une sous-couche remplie. (les dernières colonnes de chaque bloc et surtout la dernière colonne de chaque période)

Il est relativement facile de rajouter un électron à un atome pour remplir complètement ou à moitié une de ses sous-couches (ex : la première colonne, ou l'avant dernière)



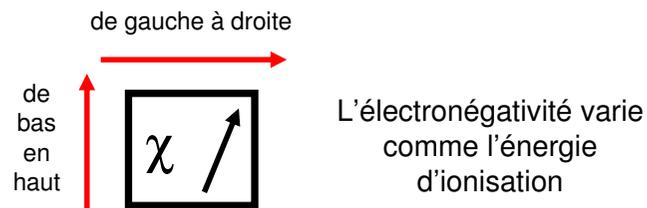
## Electronégativité : échelle de Pauling

Dans cette échelle, la différence d'électronégativité entre deux éléments est évaluée par la formule :

$$(\Delta \chi)^2 = E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}$$

$E_{AB}$ ,  $E_{AA}$  et  $E_{BB}$  sont les énergies des liaisons exprimée en eV

L'élément de référence est le Fluor auquel Pauling a attribué une électronégativité de  $\chi_F = 4$



## Electronégativité

- L'électronégativité caractérise la tendance d'un atome à prendre des électrons en présence d'un autre atome.
- C'est une notion intuitive très utilisée par les chimistes, pour prévoir certaines propriétés atomiques ou moléculaire.
- L'électronégativité s'exprimera sans unité.

un atome électronégatif, possède  
une grande énergie d'ionisation  
et une grande affinité électronique

un atome électropositif, possède  
une faible énergie d'ionisation  
et une faible affinité électronique.

## Conclusions générales

A travers ces trois grandeurs on remarque que les atomes ont tendance à former des anions ou des cations qui possèdent

- la structure électronique de la couche remplie la plus proche (la dernière colonne)
- la structure électronique de la sous-couche remplie la plus proche

Exemple : Li ( $1s^2 2s^1$ ) donnera facilement Li<sup>+</sup> ( $1s^2 2s^0$ )  
F ( $1s^2 2s^2 2p^5$ ) F<sup>-</sup> ( $1s^2 2s^2 2p^6$ )  
O ( $1s^2 2s^2 2p^4$ ) O<sup>2-</sup> ( $1s^2 2s^2 2p^6$ )